

# $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n/\text{ZnSe}$ 短周期 量子阱的荧光光谱

谢 沧 张卓良\* 唐志东 汪河洲\*\* 林位株

(中山大学物理学系, 广州 510275)

**摘 要** 对用原子层外延法生长的  $\{(\text{ZnSe})_{70}(\text{ZnSe}:\text{Te})_{20}(\text{ZnSe})_8 + [(\text{CdSe})_1(\text{ZnSe})_3]_7 + (\text{ZnSe})_8(\text{ZnSe}:\text{Te})_{20}(\text{ZnSe})_{70}\} \times 1$  短周期超晶格量子阱样品, 在 77K 进行了稳态和瞬态荧光光谱研究。在本征激发下, 观察到在不同激发强度时荧光光谱有显著的区别, 随着泵浦密度提高, 荧光谱表现为绿带 ( $S_2$ )、蓝带 ( $S_1$ ) 和蓝锐线依次占优。利用时间分辨光谱测量了上述谱带的荧光产生时间和寿命, 讨论了样品中激子的捕获和复合过程。认为上述荧光光谱对激发强度的依赖性, 可能是束缚在势垒中 Te, ( $n \geq 2$ ) 原子簇和单 Te 原子周围的激子态随激发功率提高而依次饱和的现象。

**关键词** 超晶格, 量子阱, 荧光光谱

**分类号** O472.3

以 ZnSe 为基的超晶格量子阱, 因在蓝绿光波段光电器件的应用前景而引起广泛兴趣。最近上海技术物理研究所生长的  $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n/\text{ZnSe}$  新型超晶格量子阱<sup>[1]</sup>, 解决了与晶格失配位错和合金化有关的问题, 其临界厚度可以远远超过通常结构的超晶格量子阱而不发生应变的驰豫, 并有良好的发光效率。国内已有人对这些样品的拉曼和荧光光谱等进行过研究<sup>[1~3]</sup>。我们用原子层外延法生长的  $\{(\text{ZnSe})_{70}(\text{ZnSe}:\text{Te})_{20}(\text{ZnSe})_8 + [(\text{CdSe})_1(\text{ZnSe})_3]_7 + (\text{ZnSe})_8(\text{ZnSe}:\text{Te})_{20}(\text{ZnSe})_{70}\} \times$  短周期超晶格 (以下称为 41 号样品) 进行动态荧光光谱的研究。这一样品与其它  $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n/\text{ZnSe}$  样品不同之处在于, Te 是以合金形式掺入量子阱的势垒中, 并且 Te 在  $(\text{ZnSe}:\text{Te})$  中的位置是随机的, 因此它表现出不同于上述其它样品的独特的荧光性质。

## 1 实验装置的结果

本实验用高压汞灯的 365nm 和三倍频锁模 Nd:YAG 单脉冲激光器 ( $\lambda=353\text{nm}$ ) 作为荧光的激发源。Nd:YAG 激光的脉宽为 30ps, 用一与多色仪相连的单扫描条纹照相机 (Hamamatsu C1587 型, 时间分辨率为 2ps) 纪录荧光, 实验在 77K 样品温度下进行。

收稿日期:1994-11-30

\* 中山大学测试中心; \*\* 中山大学激光与光谱学研究所

实验结果如图 1 所示. 当激发光源为 CW 汞灯的 365nm 或以很弱的三倍频 Nd:YAG 激光脉冲激发时, 荧光谱的主要成分是绿色的宽带 ( $S_2$ ) (图 1a), 当泵浦激光的能量密度达到  $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 荧光谱的能量分布主要集中在蓝色的宽带 ( $S_1$ ) 处, 同时可以观测到 448nm ( $2.77\text{eV}$ ) 处有一尖锐的荧光峰 (图 1b). 当泵浦的激光能量达到  $4\text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 448nm 处的锐荧光峰占优, 并显示出很高的强度 (图 1c).

此外, 仔细观测荧光的能谱分布还可看到在荧光谱上存在着周期起伏的结构. 当改变荧光的探测角度时, 这些起伏结构随之移动, 而蓝带 ( $S_1$ ) 和绿带 ( $S_2$ ) 等的轮廓和位置却并不发生变化 (图 1 所记录的荧光谱, 探测方向与样品表面法线约成  $30^\circ$  角). 这表明上述周期性起伏并非样品荧光谱本身固有的结构.

为了进行对比, 我们还研究了其它 ( $\text{CdSe}$ )<sub>m</sub> ( $\text{ZnSe}$ )<sub>n</sub>/ $\text{ZnSe}$  样品的荧光谱. 但在同样的条件下, 仅记录到较锐的荧光峰而未观测到荧光宽带.

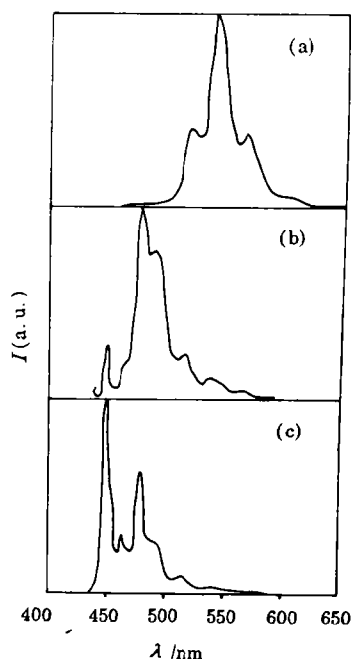


图 1 41 号样品的荧光谱

Fig. 1 PL of sample 41

因实验中所用的泵浦激光脉宽较长 (30ps), 因此荧光的上升时间无法严格确定, 但可测出绿带 ( $S_2$ ) 和蓝带 ( $S_1$ ) 相对于 448nm 锐线而言, 其瞬态荧光强度达到峰值的时间分别迟 20ps 和 8ps.

由时间分辨荧光光谱测得各荧光带的衰减情况示于图 2. 该图已对泵浦脉冲退卷积, 以消除泵浦光脉宽的影响. 图 2 (a)、(b)、(c) 分别对应 448nm 荧光峰、蓝带 ( $S_1$ ) 和绿带 ( $S_2$ ) 的荧光衰减时间特性, 由此确定出相应的荧光寿命分别为 71ps、253ps

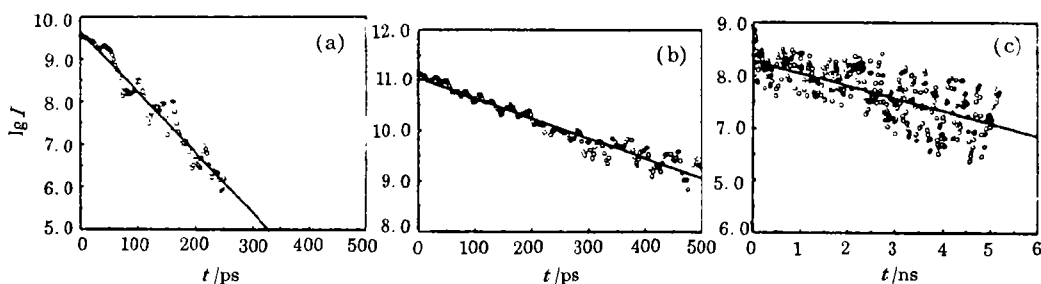


图 2 荧光衰减时间特性

Fig. 2 Fluorescence decays

和 4. 2ns.

## 2 讨 论

对各种样品形式的  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$  的荧光光谱曾开展过许多研究<sup>[4~6]</sup>, 但这些研究主要集中在探讨组份  $x$  及温度变化对其荧光特性的影响. 这些研究表明, Te 作为等电子捕获中心, 在样品的荧光过程中扮演着重要的角色. 同时对其它量子阱光跃迁的研究已经证实, 由于在垂直于量子阱多层结构的方向 (即量子阱的生长方向) 上, 势阱压缩效应增强了电子-一空穴间的库仑相互作用, 因此其光跃迁过程常常是激子起主要作用的本征过程. 特别是在低温下, 激子态有较大的布居, 更是如此. 我们在同样条件对其它未掺 Te 的  $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n/\text{ZnSe}$  短周期超晶格量子阱荧光光谱的观测表明, 除 448nm 附近由自由激子辐射复合引起的荧光锐线之外, 并未观察到  $S_1$  和  $S_2$  宽带. 这说明  $S_1$  和  $S_2$  带与自陷于 Te 等电子俘获中心的束缚激子的辐射复合有关. 这种激子的自陷是由于电子 (空穴) - 声子相互作用以及 Te 代替 Se 后在晶体势场中引入的附加短程微扰势所引起的. 因此, 我们认为蓝带 ( $S_1$ ) 和绿带 ( $S_2$ ) 分别为束缚在单 Te 原子和  $\text{Te}_n$  ( $n \geq 2$ ) 原子簇的自陷激子的复合发光. 而在 2.77eV 附近的荧光锐线, 因其同样出现在我们所研究的其它  $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n/\text{ZnSe}$  样品的荧光光谱中, 应属于 ZnSe 势垒层中自由激子的复合发光. 在 2.66eV 附近的荧光锐线, 则是由于阱中重空穴自由激子的辐射复合所引起<sup>[7]</sup>. 至于荧光光谱上的周期性起伏我们认为很可能起源于 ZnSe 覆盖层上光反射的干涉效应. 由于 ZnSe 层很薄, 激光源的空间相干性好, 因此这种寄生干涉易于产生, 文献也曾报导过类似的观察结果.

由于强烈的晶格弛豫, 自陷中心的电子和周围耦合着的原子应视为一个系统. 其能量状态不仅取决于电子的波函数, 而且和周围晶格原子的位形有关. 在绝热近似下, 系统的能量是原子位形的函数, 这种情况通常用位形坐标图来表示. 根据我们的实验结果, 41 号样品中, 上述荧光过程所涉及的  $(\text{ZnSe}:\text{Te})$  结构中各能态的位形坐标图可认为与文献<sup>[6]</sup>所描述的相类似 (图 3). 而从  $S_1, S_2$  荧光带和锐荧光线的波长位置易见, 如果如图 3 那样仅仅表示出与上述荧光过程有关的能态, 则除基态外,  $\text{Te}_n$  ( $n \geq 2$ ) 束缚激子态、单原子 Te 束缚激子态和势垒中的自由激子态应分别为最低、次高和最高的激发态. 因此, 在低功率密度的激发条件下, 由于掺入势垒中的 Te 原子替代了 ZnSe 的 Se 原子, 且其电负性比宿主原子 Se 弱, 因此由于强烈的短程相互作用, 使光生载流子中的空穴被 Te 等电子中心捕获, 后者进而通过库仑相互作用吸引一个光生电子而构成局域性的束缚激子, 且  $\text{Te}_n$  ( $n \geq 2$ ) 的束缚激子优先形成. 这相当于图 3 中  $A \rightarrow B \rightarrow H$  的情形. 也可能发生从单原子到多原子 Te 激子束缚态的转移. 因而

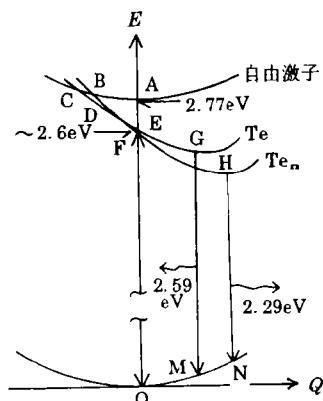


图 3 表示 41 号样品荧光过程的位形坐标图

Fig. 3 Configuration Coordinate diagram representing the photoluminescence process in sample 41

当其发生辐射复合时,样品就发出绿带荧光( $S_2$ ) (图 3 中 H $\rightarrow$ N). 当激发光脉冲功率密度提高时,因具有较长寿命的  $Te_n$  ( $n \geq 2$ ) 原子簇束缚激子态发生饱和,大量光生载流子通过激子自陷而形成单 Te 原子束缚激子(图 3 中 A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ G),辐射复合时就发出蓝带荧光( $S_1$ ). 以上束缚激子的复合发光荧光带的带宽因为 Te 在势垒中的随机掺杂造成的陷阱势的统计涨落而加宽. 当激发光密度达到  $4\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,由于束缚激子态均已饱和,在势垒中的光生载流子就形成大量的自由激子,而且这种自由激子具有较大的横向质量,妨碍了它向非辐射复合中心的转移. 因此,当其辐射复合时(图 3 中 A $\rightarrow$ O)就使荧光有很高的发光强度. 尽管影响荧光能谱分布的因素可能是更为复杂的,例如从荧光寿命的测量结果,从复合几率来看似应存在与上述不同的趋势,但从我们的实验结果说明当激发光功率密度改变条件下,以上的饱和现象似应起主要的作用.

此外,由自由激子、Te 束缚激子  $Te_n$  束缚子能态的相对位置及上述能量转移过程也较好地解释了在瞬态荧光谱中观察到的  $S_1$ ,  $S_2$  荧光带达到峰值的时间迟于自由激子荧光的现象.

感谢上海技术物理研究所袁诗鑫、彭中灵等同志提供实验样品.

### 参 考 文 献

- 1 Zhongling Peng, Jie Li, Wenhua Yao, et al. Jpn J Appl phys, 1992, 31: L1583
- 2 韩和相,汪兆平,刘振先等.  $(\text{ZnSe})_1-(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n$  量子阱超晶格中 ZnSe 类 LO 声子的拉曼散射. 第七次全国散射学术会议论文集. 宜昌, 1993. 50
- 3 张树霖,侯永田,何国山等. 短周期多量子阱中的反常拉曼光谱. 第七次全国散射学术会议论文集. 宜昌, 1993. 66
- 4 Dhese K, Nicholls J E, Goodwin J, et al. Atmospheric pressure Metalorganic chemical Vapour Deposition Growth and Optical Studies of  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Thin Film Alloys. J Crystal Growth, 1992, 117: 91
- 5 Ren J, Bowers K A, Vaudo R P et al. properties of  $\text{ZnSe-ZnSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$  and  $\text{ZnSe-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$  multilayers. J Crystal Growth, 1992, 117: 510
- 6 Yao T, kato M, Davies J J, et al. Photoluminescence of Excitons Bound at Te Isoelectronic Traps in ZnSe. J crystal Growth, 1988, 86: 552
- 7 矫军. 短周期 I - VI 族  $(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n$ -ZnSe 超晶格的荧光光谱和拉曼光谱的研究: [学位论文]. 广州: 中山大学物理学系, 1993

## Steady and Time-resolved Photoluminescence of the (ZnSe)<sub>m</sub>(CdSe)<sub>n</sub> /ZnSe Short Period Superlattice Quantum Wells

Xie Cang\* Zhang Zhuoliang Tang Zhidong Wang Hezhou Lin Weizhu

**Abstract** Steady and transient photoluminescence (PL) spectra of { (ZnSe)<sub>20</sub> (ZnSe: Te)<sub>20</sub> (ZnSe)<sub>8</sub> + [CdSe]<sub>1</sub> (ZnSe)<sub>3</sub> ]<sub>7</sub> + (ZnSe)<sub>8</sub> (ZnSe: Te)<sub>20</sub> ZnSe<sub>70</sub> } × 1 Short period superlattice quantum well grown by atomic-layer epitaxy have been investigated. It is observed that the green band (*S*<sub>1</sub>), blue band (*S*<sub>2</sub>) or sharp blue line is successively dominant in PL spectrum at 77K with increasing excitation density. The peak times and fluorescence Lifetimes of PL bands measured by means of time-resolved spectroscopy. The exciton capture and recombination processes are also discussed. The paper suggests that the excitation density dependence of PL described above reveals the exciton state around Te, (*n* ≥ 2) cluster and single Te are saturated successively as the pump density increases.

**Keywords** superlattice quantum well, photoluminescence

---

\* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275