

# 光泵浦 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱蓝绿 受激发射的研究\*

张希清<sup>2</sup> 范希武<sup>1</sup> 陈一民<sup>1</sup> 吕有明<sup>1</sup> 郑著宏<sup>1</sup> 杨爱华<sup>1</sup>

1, 中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室, 长春 130021  
2, 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

**摘 要** 报道了常压金属有机化学汽相淀积(MOCVD)制备的  $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Se}/\text{ZnSe}$  单量子阱的光泵浦受激发射性质。在 77 K 下观测到了  $n = 2$  的重空穴激子发光峰和  $n = 1$  的重空穴激子吸收峰。在 77 K 脉冲激光泵浦下受激发射阈值功率密度为  $116 \text{ kw}/\text{cm}^2$ 。认为受激发射机理可能是激子局域态的空间填充。

**关键词** 受激发射, 激子, 量子阱。

## 1 引 言

半导体蓝绿激光器, 由于在光通讯、激光打印和高密度光存储等领域有极大的应用前景, 因而倍受人们的重视。近年来, 宽禁带 II-VI 族化合物半导体蓝绿激光器的研究得到迅速发展。1991 年美国 3M 公司的 Haased 等人<sup>[1]</sup>首次报道了用分子束外延技术和  $\text{N}_2$  的等离子体掺杂方法实现了 ZnSe 材料空穴浓度高达  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的 P 型掺杂, 制备出 77 K 脉冲工作的 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱蓝绿激光二极管。1993 年日本 SONY 公司的 Nakayama 等人<sup>[2]</sup>制备出以 ZnMgSSe 为限制层的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱结构, 其优点是 ZnMgSSe 层对载流子和光均进行有效限制, 得到了室温连续工作的蓝绿激光。最近 SONY 公司制备出以 ZnMgSSe 为限制层的 ZnCdSe/ZnSSe 量子阱蓝绿激光器寿命达一百多小时。但对商品化而言, 这一工作时间仍太短。因此, 如何改变材料结构降低器件的工作电压, 提高器件的使用寿命是目前迫切需要解决的问题。为了研制和开发蓝绿半导体激光器, 人们在光泵浦 ZnSe 基量子阱受激发射方面作了大量工作<sup>[3~8]</sup>。值得注意的是半导体蓝绿激光器的激活层大都是 ZnCdSe/ZnSe 量子阱结构, 因此对 ZnCdSe/ZnSe 量子阱受激发射特性的深入研究、进一步探索 ZnCdSe/ZnSe 量子阱的受激发射机理以及各种条件对受激发射的影响等是十分必要的。在以往受激发射机理的讨论中, 缺少清楚的激子共振吸收使讨论缺少可靠性。本文在 77 K 下观测到了  $n = 2$  的重空穴激子发光峰和  $n = 1$  的重空穴激子吸收峰。通过吸收光谱、变密度激发的光致

\* 本工作得到中国博士后基金、国家自然科学基金、上海市博士后基金和中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室基金资助。

收稿日期: 1996 年 7 月 3 日; 收到修改稿日期: 1997 年 1 月 13 日

发光光谱和受激发射光谱中的激子吸收峰、发光峰和受激发射峰的能量位置以及发光峰和受激发射峰形状的变化及其发射强度与泵浦强度的关系, 认为阱垒起伏引起激子局域态的空间填充导致受激发射。发现  $n = 1$  比  $n = 2$  的重空穴激子更容易出现填充效应。指出虽然在 ZnSe 覆盖层和  $n = 2$  的激子态不易形成高密度激子, 但仍对受激发射不利, 应设法减少二者的复合以利于降低受激发射阈值。还观测到了动力学阈值开关——激光脉冲瞬态“压缩”现象。

## 2 实验结果和讨论

ZnCdSe/ZnSe 单量子阱结构是由常压金属有机化学汽相淀积生长在 GaAs 衬底上, 开始生长大约  $0.3 \mu\text{m}$  的 ZnSe 外延层, 单量子阱由约  $17 \text{ nm}$  厚的 ZnCdSe 层构成, 再在量子阱上面生长约  $150 \text{ nm}$  厚的 ZnSe 覆盖层。利用 GaAs 衬底平行的自然解理面作为法布里-珀罗腔, 将样品劈裂, 腔长为  $1 \text{ mm}$ , 用氮分子激光器的  $337.1 \text{ nm}$  线作泵浦光源, 脉冲宽度为  $12 \text{ ns}$ , 重复频率为  $20 \text{ Hz}$ , 垂直激发样品的平面, 端面发射直接朝着远距离的光谱仪。发射光谱是用带有 RCA-C31034 型光电倍增管的 Spex 1404 型双光栅光谱仪测试的, 由 Boxcar 1400 及微机系统进行数据记录和处理。

### 2.1 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱的激子自发辐射

在  $77 \text{ K}$  下测得自发辐射光谱和吸收光谱如图 1 和 2 所示, 吸收光谱仅在  $511 \text{ nm}$  处出现一个吸收峰, 认为吸收峰是由  $n = 1$  的重空穴激子吸收产生的, 而自发辐射光谱中可以看到在  $446 \text{ nm}$ 、 $483.1 \text{ nm}$  和  $515.5 \text{ nm}$  附近出现三个发光峰。一般增加激发光强, 杂质发光峰相对自由激子峰减弱, 利用这个性质排除  $515.5 \text{ nm}$  的低能发光峰不是杂质发光(后面将会看出)。  $446 \text{ nm}$  发光峰是 ZnSe 覆盖层的特征发光峰, 它是由自由电子-激子散射引起的<sup>[9]</sup>。吸收峰与低能发光峰的能量间隔大约为  $4.5 \text{ nm}$ , 由于上述材料的激子束缚能大约为  $40 \text{ meV}$ , 由此可以看出, 该发光峰的位置相对带隙是非常大的红移, 如果发射来自自由电子、空穴等离子体, 则大的红移与带隙重正化(带收缩)量级的估计不相符, 这就证实了产生辐射的可能是激子。因此低能位置发光峰是  $n = 1$  的重空穴激子产生的。由两个发射峰之间的距离(能量位置)判断, 波长为  $483.1 \text{ nm}$  的高能发射峰可能是由  $n = 2$  的重空穴激子复合产生的。利用文献[10]的方法估计了 ZnCdSe/ZnSe 量子阱的结构参数, 得到  $n = 1$  的重空穴激子与轻空穴激子之间的能量差为  $48 \text{ meV}$ , 这与本文的实验不符, 说明  $483.1 \text{ nm}$  发射峰不是  $n = 1$  的轻空穴激子复合产生的。得到  $n = 1$  和  $n = 2$  的重空穴激子之间能量差为  $175 \text{ meV}$ , 这与本文的实验结果相符, 这说明  $483.1 \text{ nm}$  发射峰是  $n = 2$  的重空穴激子复合产生的。

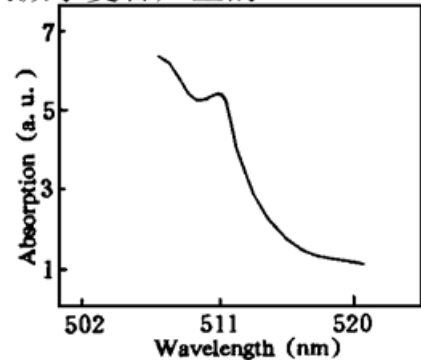
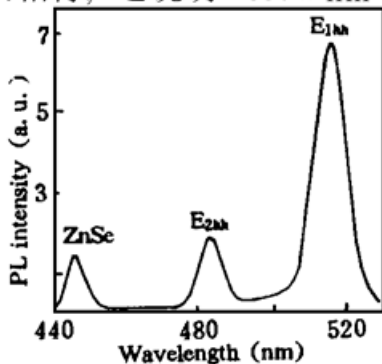


Fig. 1 Photoluminescence spectrum of (Zn, Cd)/Se-ZnSe SQW under lower excitation at  $77 \text{ K}$

Fig. 2 Absorption spectrum of (Zn, Cd)Se/ZnSe single quantum well structure at  $77 \text{ K}$

## 2.2 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱的受激发射

图 3 所示为样品在 77 K 下不同激发密度的自发辐射光谱和受激发射光谱,可以看出  $E_{2hh}$  的峰值能量位置几乎不随激发密度而变。因为在激子密度较低的情况下,激子发光能量位置不受激子密度变化影响。说明  $n=2$  的态不易形成高密度激子,所以  $E_{2hh}$  的峰值能量位置与激发密度无关。而  $n=1$  的重空穴激子发光  $E_{1hh}$  峰值能量位置随激发密度增加而蓝移,这说明  $n=1$  的态易形成高密度激子,  $n=1$  重空穴激子发光有明显的填充效应,即高能态的填充到低能态,也说明  $n=1$  的重空穴激子填充效应比发光衰减快,即在相同的激发密度下  $n=1$  的态比  $n=2$  的态易形成高密度重空穴激子和出现填充效应。由图还可以看出,当激发光强增加到高于阈值光强时,端面发射光谱宽度很窄,发射强度随激发强度陡升。发射光的方向性很好,本文用检偏器检验了该光的偏振性,是线偏振的,即形成激光。

为了进一步研究 ZnSe 覆盖层和  $E_{2hh}$  态的激子发射性质及其对受激发射的影响,测得 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱的变密度激发的自发辐射光谱如图 4 所示, ZnSe 和  $E_{2hh}$  的发光与激发光强基本无关,这与图 3 所示光谱相一致。说明 ZnSe 覆盖层和  $E_{2hh}$  态中没有形成高密度激子。但 ZnSe 覆盖层和  $E_{2hh}$  激子复合(包括发光)仍对形成高密度  $n=1$  的重空穴激子有影响,因此对受激发射是不利的。应设法减少两者的复合,使在  $n=1$  的态上形成更高密度的激子,以利于降低受激发射的阈值。

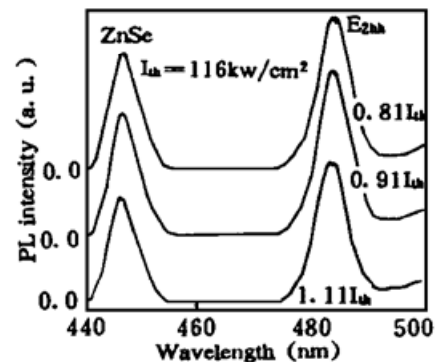
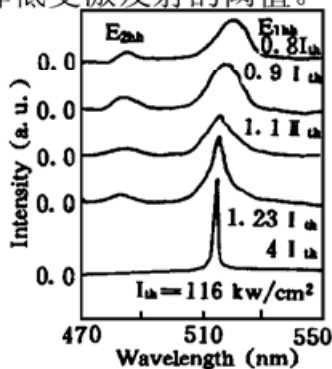


Fig. 3 Emission spectra at five different power levels for one of the lasers at 77 K. These show the onset of laser oscillations for excitation power densities greater than the threshold excitation density,  $I_{th}$ , of the spectrum with increasing pump power

Fig. 4 Photoluminescence spectra of (Zn, Cd)/Se-ZnSe SQW under different excitation power at 77 K

由上面的讨论可以看出,当激发密度较高时,  $n=1$  重空穴激子产生受激发射,为了了解受激发射特性,在 77 K 下测得了受激发射光谱如图 5 所示,可以看到,在受激发射的带内出现了多个小峰,这些小峰的半宽度和模间距各不完全相同。为了进一步了解受激发射时间特性,在 77 K 下测得该样品的自发辐射脉冲、泵浦激光脉冲和受激发射的脉冲,如图 6(a)、(b)、(c)所示,比较可以看出,受激发射脉冲宽度比泵浦激光脉冲宽度和自发辐射脉冲宽度都窄,即在该样品中观测到了动力学阈值开关——激光脉冲瞬态“压缩”现象。

在实验中,仅用  $N_2$  激光器的 337.1 nm 线作为泵浦光源,此时,泵浦激光光子能量远大于 ZnCdSe/ZnSe 量子阱的带隙,且穿透深度比共振泵浦波长短得多,使电子、空穴在样品面方向扩散而复合加快,所以阈值是大的,如果用染料激光共振泵浦,相信阈值会有很大降低。

要想提高材料的增益、降低阈值,除了提高生长质量,减少损耗外,还要优化设计材料

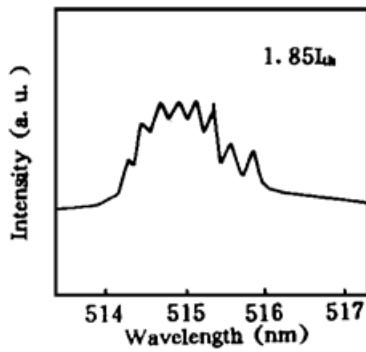


Fig. 5 Stimulated emission spectrum at 77 K from the (Zn, Cd)/Se-ZnSe SQW

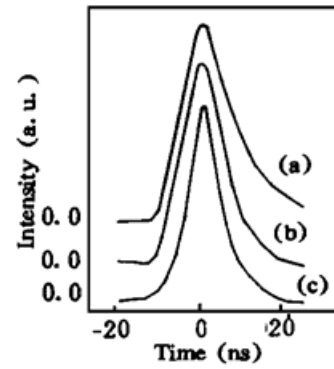


Fig. 6 Comparison of the time behavior of the spontaneous emission at 77 K (top panel), excitation pulse (middle panel), and stimulated emission at 77 K (bottom panel)

的结构和适当选择泵浦波长, 保证抑制光生载流子扩散到衬底和表面上, 使电子、空穴有效地限制在量子阱内, 且构成波导, 很好地传播光。为提高工作温度和降低阈值, 必须增加激子束缚能, 减少材料内部不利的激子复合。

**结 论** 在常压金属有机化学汽相淀积生长的 ZnCdSe/ZnSe 单量子阱中, 在 77 K 下观察到了光泵浦蓝绿受激发射和动力学阈值开关——激光脉冲瞬态“压缩”现象。受激发射阈值为  $116 \text{ kW/cm}^2$ 。在 77 K 下观察到了  $n=1$  的重空穴激子吸收峰, 认为该峰是由阱垒和组分起伏引起局域态产生的, 受激发射来自  $n=1$  重空穴激子局域态, 增益是由这些态的空间填充产生的。在 77 K 下观察到了  $n=2$  重空穴激子发光, 当激发密度不很高时, 增加激发密度,  $n=1$  重空穴激子发光峰蓝移, 而  $n=2$  重空穴激子发光峰没观察到蓝移, 表明量子阱中  $n=1$  重空穴激子很容易出现填充效应,  $n=2$  重空穴激子则不然。

### 参 考 文 献

- [1] A. Haase, Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(12): 1272~ 1274
- [2] N. Nakayama, S. Ttoh, T. Ohata *et al.*, Room temperature continuous operation of blue-green laser diodes. *Electron. Lett.*, 1993, **29**(16): 1488~ 1490
- [3] I. Suemune, K. Yamada, H. Masato *et al.*, Lasing in a  $\text{ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}/\text{ZnSe}$  multilayer structure with photopumping. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(9): 981~ 983
- [4] H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko *et al.*, Low threshold pulsed and continuous-wave laser action in optically pumped (Zn, Cd)Se/ZnSe multiple quantum well laser in the blue-green. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(11): 1293~ 1295
- [5] K. Nakanish, I. Suemune, Y. Fujii *et al.*, Extremely-low-threshold and high-temperature operation in a photopumped ZnSe/ZnSSe blue laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(16): 1401~ 1403
- [6] G. Sun, K. Shahzad, J. M. Gaines *et al.*, Room temperature photopumped blue lasing in  $\text{ZnSe-ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$  double heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(1): 310~ 312
- [7] X. H. Yang, J. Hays, W. Shan *et al.*, Room temperature blue lasing of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys by photopumping. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(2): 926~ 928
- [8] J. Ding, H. Jeon, M. T. Isgigara *et al.*, Excitonic gain and laser emission in ZnSe-based quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(11): 1707~ 1711
- [9] Li Ma, Zikang Tang, Xiwu Fan *et al.*, The interaction between excitons in ZnSe epilayers under differ-

ent excitation intensity. *J. Lumin.*, 1988, **40**~ **41**(1) : 523~ 524

[10] C. G. Van de weu, R. M. Martin, Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/GeSi system. *Phys. Rev. (B)*, 1986, **34**(10) : 5621~ 5629

## Lasing in ZnCdSe/ZnSe Single Quantum Well Structures with Photopumping

Zhang XiQing<sup>2</sup>    Fan Xiwu<sup>1</sup>    Chen Yiming<sup>1</sup>    Lu Yuming<sup>1</sup>  
Zheng Zhuhong<sup>1</sup>    Yang Eihua<sup>2</sup>

1, *Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,  
The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*

2, *National Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*

(Received 3 July 1996; revised 13 January 1997)

**Abstract** A well-defined  $n=1$  heavy-hole exciton absorption peak from a localized state and  $n=2$  heavy-hole exciton emission peak was observed in a ZnCdSe/ZnSe single quantum well structures at 77 K. The localized state was formed by fluctuation of well-barrier interfaces. Stimulated emission was observed from the localized state. The gain originates from exciton phase space fill of these state. An optical excitation threshold around  $116 \text{ kW/cm}^2$  was measured. The gain switching was observed. These results were obtained from photoluminescence under varying excitation power, and luminescence decay experiments.

**Key words** stimulated emission, exciton, quantum well.