

应变层超晶格 $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ 和 $ZnSe/ZnS_xSe_{1-x}$ 光致发光谱*

史向华¹ 柯 练 靳彩霞 魏彦峰 凌 震 俞根才 王 杰

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(1 长沙电力学院物理系 长沙 410077)

摘要 本文报道了分子束外延生长的应变层超晶格 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 和 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 的光致发光谱, 分析了影响激子线型展宽的主要因素, 定量表征了 4.4K 下合金涨落和阱厚涨落对线型展宽的贡献. 理论分析表明, 在低温 (4.4K) 下, 合金涨落和阱宽涨落对线型展宽起主导作用. 对比结果显示, $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 超晶格的合金涨落和阱宽涨落对线型展宽的贡献大于 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 超晶格.

PACC: 7280E, 6855, 7855

1 引言

目前, 半导体生长的先进技术已能设计制备出各种结构以满足基础研究和器件的应用. 宽禁带 II-VI 族半导体量子阱和超晶格的波长范围可覆盖从可见光到紫外光, 适用于制备各种光电器件, 使其在应用上具有诱人的前景, 而成为十分活跃的研究领域. 尤其是 M. A. Haase 等人^[1]成功研制了能发射波长为 490nm 的 $ZnCdSe/ZnSe$ 量子阱激光器, 人们开始广泛研究用这类材料制备各种光电器件, 因而深入研究各种相关的超晶格和量子阱的光学性质尤为重要. 一个高质量的超晶格和量子阱应具有强而窄的自由激子荧光谱, 来自杂质和缺陷的非本征荧光则应十分弱, 因此从光致发光光谱 (PL 谱) 上完全能反应超晶格材料的优劣. 影响超晶格激子线型展宽的因素主要来自本征线宽, 杂质散射致宽, 合金组分涨落和阱厚涨落致宽, 以及缺陷引起的展宽. 要稳定地外延出高质量的超晶格, 必须深入地分析研究这些因素对样品质量的影响, 以便配合工艺上的改进, 如外延温度、生长速率、生长时间和束流的协调控制来获取高质量的样品, 使其更具备实用价值.

本文研究了 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 和 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 的光致发光谱. 对 PL 谱的线型展宽随温度的变化进行了讨论. 结合理论公式定量计算了 4.4K 下超晶格由于合金涨落和阱

* 国家自然科学基金资助项目

史向华 1963 年生, 讲师, 目前从事 II-VI 族材料生长和物理教学

王 杰 1962 年生, 博士, 讲师, 现从事 II-VI 族化合物半导体材料的生长和性能研究
1997-06-16 收到, 1997-07-23 定稿

厚涨落对线型展宽的贡献 对比分析了 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 和 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 两种超晶格的质量, 为改进外延工艺提供了一些必要的信息, 同时阐明了本工作在基础理论研究方面的重要性

2 实验

$Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ 超晶格(样品 A)用分子束外延方法直接生长于(100)取向的 GaAs 衬底上, 而 $ZnSe/ZnS_xSe_{1-x}$ 超晶格(样品 B₁、B₂ 和 B₃) 质生长于 $ZnS_{0.06}Se_{0.94}$ 缓冲层上, 缓冲层厚度为 0.8 μm . 生长温度均为 250 . 束源为 6N 的 Zn、Se 和 Cd 单质材料, 以及 ZnS 化合物 组分值通过 X 射线衍射实验, 结果用 Vegard's 公式计算为 $X_{Cd} = 0.23$, $X_{S} = 0.12$ 通过控制生长时间和生长速率, 获得不同的超晶格结构 各样品具体结构参数见表 1.

表 1 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 和 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 的结构参数

样品	A	B ₁	B ₂	B ₃
阱宽 L_w/nm	6	3	6	12
垒宽 L_b/nm	6	3	6	12
周期数	30	80	40	20

样品 A 的 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se$ 阱层和 ZnSe 垒层厚度(6nm)控制在由 EM 模型^[2]估算的 25.3nm 和 27.6nm 的临界厚度以下. 为证实 EM 模型的有效性, 我们也使用该模型计算了 $ZnSe/Zn_{0.82}Cd_{0.18}Se/ZnSe$ 单量子阱的临界厚度, 计算值为 15.3nm, 它低于实验值 24nm^[3]. 因此, 我们设计 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 超晶格层厚为 6nm 处于临界厚度以下, 该超晶格的阱和垒彼此之间是应变生长的, 但超晶格的总厚度(360nm)却超过了它的临界厚度(38.3nm). 这样整个超晶格体系不能完全应变地生长在 GaAs 衬底上, 在界面处形成缺陷, 但这种失配导致的缺陷将大部分被限制在衬底界面或靠近衬底的最初几层结构中 而 B 组样品中样品 B₃ 的单层厚度(12nm)完全控制在由 EM 模型估算的临界厚度以下, 阱和垒彼此之间是应变生长的 该超晶格总厚度(480nm)也控制在临界厚度(6.2 μm) 以下. $ZnS_{0.06}Se_{0.94}$ 缓冲层和超晶格的平均晶格常数与 GaAs 衬底相匹配, 所以 B 组超晶格整个结构可以匹配地生长于 GaAs 衬底上, 样品避免了由于失配缺陷而带来的质量下降问题

光致发光光谱的测量用 He-Cd 激光器的 325nm 谱线作为激发源, 输出功率为 10mW / cm^2 .

3 讨论

图 1 为 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe$ 超晶格(样品 A)的 4.4K 光致发光光谱, 谱图中 2.587eV 峰表现为类激子方式 指认它为 $Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se$ 阱层中最低电子子能带到基态空穴子能带间的跃迁 峰的半宽为 28meV, 此值稍比由 $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ 单量子阱得到的结果大^[3,4]. 图 2 为 $ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}$ 超晶格(样品 B₁、B₂ 和 B₃) 的 4.4K 光致发光光谱, 峰位分别位于 2.829eV、2.819eV 和 2.815eV. Shahzad 等人^[5]曾测量过 5K 的 $ZnSe/ZnS_xSe_{1-x}$ 超晶格(阱

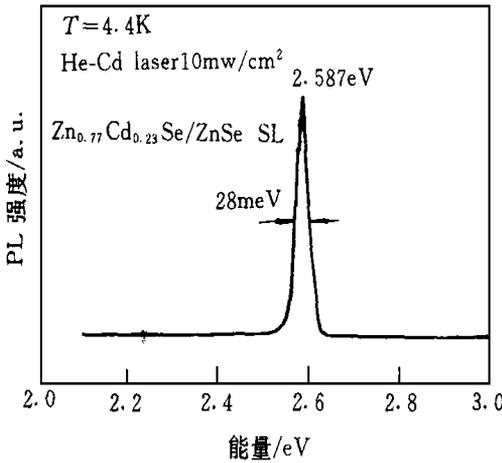


图1 4.4K下 Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe 的光致发光光谱

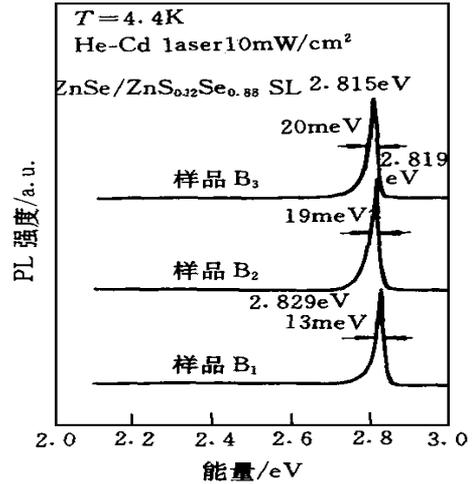


图2 4.4K下 ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88} 的光致发光光谱

厚为 5nm) 的光致发光光谱, 他们发现两个峰位于 2.822eV 和 2.816eV, 并指认为自由和束缚激子发光所致。与他们的结果相比较, 并依照我们的计算结果^[6], 样品 B₁, B₂ 和 B₃ 的峰是基态电子到重空穴价带的跃迁所致。三个峰位与 ZnSe 在 2.803eV 处的自由激子峰相比, 蓝移是由应变和量子效应影响相结合的结果。同时, 通过理论计算超晶格 ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88} 和 Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe 的应变和量子效应, 证实我们对峰位性质的定论与理论分析相一致^[6,7]。

图3为样品A在15~180K范围内, PL谱峰半峰宽(FWHM)与温度的变化关系。图4为样品B₁, B₂和B₃的自由激子跃迁的线宽随温度的变化关系。超晶格激子线型展宽随温度变化的关系可由下式分析^[4,8,9]:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_0^+ + \Gamma T + \Gamma_{LO} [\exp(E_{LO}/kT) - 1]^{-1} + \Gamma_{mp} \exp(-E/kT) \quad (1)$$

式中 Γ_0^+ 为不均匀性导致的展宽; ΓT 为声学声子随形变势和压电势对展宽的贡献; Γ_{LO} 是反映 Frohlich 激子-光学声子相互作用强度的一个唯象参数, 基态激子通过 Frohlich 相互作用吸收一个 LO 声子, 散射到高激发的激子态或离解成电子-空穴对。 Γ_{mp} 归因于电离杂质散

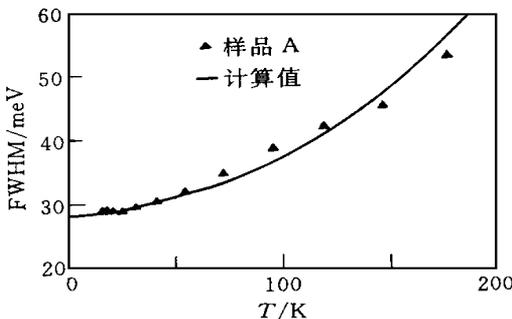


图3 样品A的 FWHM 与温度变化关系曲线

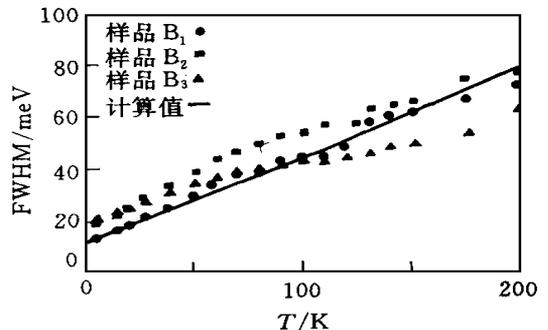


图4 样品B₁, B₂和B₃的 FWHM 与温度变化关系曲线

射; E 为受主的平均结合能 在低温下, 声学声子散射主导与温度有关的展宽, 而对线型展宽的贡献小^[9], 可以忽略不计 当 $T > 100K$, 电离杂质散射开始对线型展宽贡献, 导致线宽的宽化

将(1)式与样品 A 的实验值拟合得到 $\Gamma_0^+ = 28m eV$, $\Gamma = 4 \times 10^{-4} eV/K$, $\Gamma_{LO} = 38m eV$, $E_{LO} = 30.4m eV$, $\Gamma_{imp} = 8m eV$ 和 $E = 25m eV$, 拟合曲线见图 3 中的实线 将(1)式与样品 B₁、B₂ 和 B₃ 实验值拟合得到 $\Gamma_0^+ = 11.7m eV$, $\Gamma = 3.3 \times 10^{-4} eV/K$, $\Gamma_{LO} = 6m eV$, $E_{LO} = 31m eV$, $\Gamma_{imp} = 8m eV$ 和 $E = 25m eV$, 拟合曲线见图 4 中的实线 由于在较低温度(4.4K)下, 与温度有关的线型展宽可忽略不计, 所以非均匀部分(Γ_0^+)对线型展宽起主要作用 从图 1 和图 2 可以看到, 各激子峰的低能翼都比较低, 说明生长缺陷影响较小, 这样对我们的样品而言, 导致不均匀性展宽的主要因素有: (1) 合金组分涨落, (2) 不同阱间阱厚涨落, (3) 同一阱内界面粗糙度 由文献[10]可得合金组分涨落对线型展宽的贡献为:

$$\Gamma_a = [8 \ln 2 (dE/dx)^2 x (1-x) (V_0/V_1)]^{1/2} \quad (2)$$

式中 x 为平均合金组分值; dE/dx 为激子能量对组分的一阶微分; V_0/V_1 是单元胞和激子的体积比 样品 A 和样品 B 的激子半径分别为 4nm 和 2.9nm, 取样品 A 的 $dE/dx = 1217$, 样品 B₁、B₂、B₃ 的 $dE/dx = 564$ ^[4, 11, 12], 计算可得各样品合金涨落对线型展宽的贡献, 具体数值列于表 2 中

表 2 各种超晶格样品的 Γ_a 、 Γ_δ 、 Γ_0^+ 、FWHM 值

样品	$\Gamma_a/m eV$	$\Gamma_\delta/m eV$	$\Gamma_0^+ = \Gamma_a + \Gamma_\delta/m eV$	FWHM /m eV
A	18.09	9.74*	27.83	28
B ₁	9.93	2.74	12.67	13
B ₂	9.93	8.60**	18.53	19
B ₃	9.93	10.10***	20.03	21

* 阱厚涨落二个单原子层; ** 阱厚涨落四个单原子层; *** 阱厚涨落十个单原子层

对有限深阱, 由 Kroning-Penney 模型可得阱间厚度涨落引起的 $n=1$ 子能带间的激子跃迁线型展宽为^[13]:

$$\Gamma_\delta = (A + B) \Delta L_w \quad (3)$$

$$A = 2E (V_0 - E) [\alpha(\beta^2 - \alpha^2) \sin(\beta L_b) \cos(\alpha L_w) - 2\alpha^2 \beta \cos(\beta L_b) \sin(\alpha L_w)] / D \quad (4)$$

$$D = V_0(\alpha^2 + \beta^2) \sinh(\beta L_b) \sin(\alpha L_w) + [2\alpha\beta^2 L_b E - (\beta^2 - \alpha^2) \alpha L_w (V_0 - E)] \sin(\beta L_b) \cos(\alpha L_w) + [(\beta^2 - \alpha^2) L_b \beta E + 2\alpha^2 L_w (V_0 - E) \beta] \cos(\beta L_b) \sin(\alpha L_w) \quad (5)$$

$$\alpha = (2m_1 E)^{1/2} / \hbar \quad \beta = [2m_2 (V_0 - E)]^{1/2} / \hbar \quad (6)$$

(4) 式中 L_b 为势垒层厚度; L_w 为势阱层厚度; m_1 、 m_2 、 V_0 分别为导带中势阱、势垒材料电子有效质量及势垒高度; E 为 $n=1$ 电子子能级的能量, 将此式中的 m_1 、 m_2 、 V_0 换为价带中的势阱、势垒材料空穴有效质量及势垒高度即可得出 B 值

由(3)、(4)、(5)、(6)式可得出对不同的阱宽, 厚度涨落为不同单原子层(一个单原子层 $L_w = 0.283nm$)时对线宽的贡献^[6, 13]. 为便于比较, 具体计算结果列于表 2 中 表 2 的数据表明, 各样品的理论计算值与实验测量值(FWHM)相吻合, 其中样品 B₁ 的阱厚涨落完全控制在一个单原子层内, 且它的 FWHM 值是所有样品中最小的 由于在初始生长阶段的不均

匀逐渐被进一步生长所覆盖,这种覆盖效应与超晶格的周期性相关,样品B₁的周期数最大,所以样品B₁的FWHM最窄^[14]。同时也表明,该样品生长缺陷影响较小,生长出的晶格较完整。样品B₂、B₃理论计算值大于样品B₁,主要有二方面的原因:一是样品的阱层涨落大于一个单原子层,二是单层界面粗糙度对它的影响。B组样品的理论计算值与实验拟合值的偏差小于1meV,实验结果与理论分析结果相一致。但样品A的合金涨落和阱宽涨落对线型展宽的贡献比B组样品的大,除了上面的二个影响因素外,ZnCdSe阱材料本身比ZnSe阱材料较难生长,生长ZnCdSe/ZnSe超晶格前没有生长缓冲层,且Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe超晶格样品结构整体厚度超出临界厚度而导致生长缺陷有关。我们用TEM研究ZnSe/ZnSSe超晶格样品发现,在衬底和缓冲层的界面处有一定的缺陷,主要是穿透位错和微孪晶,但大量穿透位错被缓冲层所吸收,而对超晶格影响较小。研究ZnCdSe/ZnSe超晶格样品表明,因没有缓冲层,超晶格中可能存在微孪晶。所以缺陷导致了样品线型展宽的宽化。对比分析显示B组样品质量明显优于A样品。

由以上分析讨论可知,我们所生长的二种样品的线型展宽主要是合金涨落和阱厚涨落起主导作用,且合金涨落对线型展宽的影响最大。束源炉温度涨落、束源门的开合等,均可造成合金中S或Cd组分的起伏,最终导致PL谱峰宽化。例如,在外延ZnSe层时,Cd源门关闭不严,会使Cd源泄漏入ZnSe中,使得ZnSe带边发生移动,从而引起激子线型展宽增大。而在外延阱层ZnCdSe时,Cd组分涨落引起势垒高度的涨落,也将导致激子线的加宽。但总的说来,我们所生长的样品生长缺陷较小,基本具备较好的晶格质量。若要获得更高的样品质量,还需对合金涨落和阱厚涨落加以控制,也即严格控制生长的工艺,以利于生长出高质量的超晶格。

4 结论

本文研究了Zn_{0.77}Cd_{0.23}Se/ZnSe和ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}超晶格的光致发光光谱。详细研究了4.4K下的展宽机制。理论计算表明,合金涨落和阱宽涨落对激子线型展宽有很大的影响。合金涨落主要与束源温度和束源闭合门的控制密切相关。本工作由于对合金涨落和阱厚涨落进行了恰当的控制,故外延的超晶格具有较高的质量。

参 考 文 献

- [1] M. A. Haase, Qiu J, DePuydt J. M. *et al*, *Appl Phys Lett*, 1991, **59**: 1272
- [2] Van de Leur R H M, Schellingerhcut A J G, Tuinstra F *et al*, *J. Appl Phys*, 1988, **64**: 3043
- [3] Ohki A., Ando K. and Zembutsu S, *J. Electron. Matter*, 1993, **22**: 529
- [4] H. J. Lozykowski and V. K. Shastri, *J. Appl Phys*, 1991, **68**: 3235
- [5] K. Shahzad, D. J. Olego and C. G. Van de Walle, *Phys Rev.*, 1988, **B38**: 1417
- [6] J. Wang, X. Wang, Z. Q. Zhu *et al*, *J. Appl Phys*, 1995, **77**(6): 2709
- [7] J. Wang, X. Wang, Z. Q. Zhu *et al*, *J. Phys: Condens Matter*, 1995, **7**: 5835
- [8] Li T., Lozykowski and Reno J L, *Phys Rev.*, 1992, **B46**: 6961
- [9] J. Lee, E. S. Koteles and M. O. Vassel, *Phys Rev.*, 1986, **B33**: 5512
- [10] R. Zimmernann, *J. Cryst Growth*, **1990**, **101**: 346
- [11] P. R. Newbury, K. Shahzad, J. Petruzzello *et al*, *J. Appl Phys*, 1989, **66**(10): 4950

- [12] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev.*, 1986, **B34**: 5992
[13] 关郑平, 范广涵, 宋世慧, 范希武, *半导体学报*, 1991, **3**: 166
[14] Y. Kuroda, I. Suemune, M. Fujimoto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 3029

Photoluminescence Spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ and $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Strained-Layer Superlattices

Shi Xianghua¹, Ke Lian, Jin Caixia, Wei Yanfeng,
Ling Zhen, Yu Gencai, Wang Jie

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

(*Department of Physics, Changsha Electric Power University, Changsha 410077*)

Received 16 June 1997, revised manuscript received 23 July 1997

Abstract This paper presents photoluminescence spectra of $\text{Zn}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Se}/\text{ZnSe}$ and $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$ Strained-Layer Superlattices (SLS). The dominant broadening mechanisms of linewidths (FWHM) for free exciton emissions are analysed. The contribution of alloy concentration fluctuation and well thickness fluctuation to linewidth are calculated. The theoretical results show that the predominant mechanisms of broadening at low temperature (4.4K) are alloy concentration and well thickness fluctuation. Furthermore, it has demonstrated that the quality of $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ is superior to that of $\text{Zn}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Se}/\text{ZnSe}$.

PACC: 7280E, 6855, 7855