Nov., 1999

温度引起的 ZnSe/Zna 84M na 16Se 超晶格中势阱层和势垒层的反转*

李国华¹ 朱作明¹ 刘南竹¹ 韩和相¹ 汪兆平¹ 王 杰² 王 迅²

- (1 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)
 - (2 复旦大学 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 测量了 $Z_{n}S_{e}$, $Z_{n}S_{e}$ M $n_{0-16}S_{e}$ 合金和 $Z_{n}S_{e}$ / $Z_{n}S_{e}$ M $n_{0-16}S_{e}$ 超晶格的 10^{\sim} 300K 的变温光致 发光谱 发现 $Z_{n}S_{e}$ 的带隙在 10K 时比 $Z_{n}S_{e}$ M $n_{0-16}S_{e}$ 合金的带隙小, 而在 300K 时比合金的带隙大 预计 $Z_{n}S_{e}$ / $Z_{n}S_{e}$ M $n_{0-16}S_{e}$ 超晶格中在 130K 附近会发生势阱层和势垒层的反转 在 $Z_{n}S_{e}$ / $Z_{n}S_{e}$ M $N_{0-16}S_{e}$ 超晶格中观测到了这种反转但发生在 80K 附近 超晶格中 $Z_{n}S_{e}$ M $N_{0-16}S_{e}$ 层的应变可能是反转温度变低的原因

PACC: 7550P, 7340L, 7855

1 引言

由于II-VI族宽禁带化合物半导体材料在蓝绿光发光和激光器件中的应用前景, 近些年来对这些材料进行了仔细的研究 在这些材料中, $Z_{\text{ni-s}}M_{\text{nx}}$ Se, $Z_{\text{ni-s}}M_{\text{nx}}$ Te, $C_{\text{di-s}}M_{\text{nx}}$ Se 等半磁半导体具有许多独特的特性 它们是由磁性离子M n²+ 取代基体晶格中的部分 $Z_{\text{ni-s}}$ 或 $C_{\text{di-s}}M_{\text{ni}}$ 或 $C_{\text{di-s}}M_{\text{ni}}$ 为 $C_{\text{di-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}$ 的 $C_{\text{di-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{\text{ni-s}}M_{$

^{*} 国家攀登计划和国家自然科学基金资助项目, 编号 69776012

李国华 男, 1945年出生, 研究员, 现从事半导体光学性质的研究

朱作明 男, 1973年出生, 博士生, 现从事半导体光学性质的研究

刘南竹 女, 1975年出生, 硕士, 现从事半导体光学性质的研究

的超晶格中这种温度引起的势阱层和势垒层的反转应该更为明显 本文报道了 ZnSe, Zna s4 M na 16Se 合金和 ZnSe/Zna s4M na 16Se 超晶格的光致发光谱随温度变化的研究, 在 ZnSe/Zna s4M na 16Se 超晶格中观测到了温度引起的势阱层和势垒层的反转, 但反转温度比预计的 要低, 分析表明超晶格中 Zna s4M na 16Se 层中的应变是使反转温度降低的原因

2 实验细节

光致发光在配有显微光路的 HRD2 双光栅单色仪上测量, 激发光源为 Kr^+ 激光器的 413. 1nm 线, 激发功率密度为 $10^2 \sim 10^3 W / cm^2$. 样品发出的光经单色仪分光后由 GaA s 阴极的光电倍增管探测, 光子计数器记录 样品粘在 APD DE202 闭循环制冷机的冷头上, 测量温度为 10^{\sim} 300K. 反射谱在同一系统中测量, 由钨灯发出的白光经聚焦后照在样品上, 样品的反射光送入单色仪分光并记录 所有的测量结果均已对光谱系统的响应作了修正

3 结果和讨论

图 1 给出了 10K 下 ZnSe, Zna s4M na 16Se 合金和 ZnSe/Zna s4M na 16Se 超晶格三块样品的光致发光谱和反射谱 在 ZnSe 的光致发光谱中观测到三个发光峰 其中能量为 2. 799eV 的主峰为束缚在中性施主上的束缚激子发光(记作 I_2), 位于它的高能侧 2. 896eV 处的小峰对应于自由激子发光(记作 E_x), 而在 2. 778eV 处的弱峰为束缚在本征缺陷上的束缚激子发光(I_x) [5.6]. 从 ZnSe 的反射谱中可以看到, 对应于自由激子发光峰的地方反射信号有一个陡峭的下降(记作 Z). 高于此能量, 反射信号逐渐趋于常数 在它的低能侧, 反射信号在对应于 I_2 峰处也出现一个极小 能量再低, 反射谱中出现振荡 这是由于入射光在外延层的两个界面处的多次反射引起的干涉现象造成的 在 Zna s4M na 16Se 合金的发光谱中只观测到一个宽的发光峰, 它与反射谱中反射信号的最明显的极小值 I_x 相对应 类比于 I_x 是的情况, 我们把这个峰指认为 I_x I_x I

图 2 给出了不同温度下 ZnSe 和 Zno saM no 16Se 合金的光致发光谱 随着温度的升高, ZnSe 的三个发光峰逐渐变宽, 互相交迭, 最后呈现为一个峰 在此过程中主峰一直为 I_2 峰 Zno saM no 16Se 合金的发光谱一直为一个峰, 峰宽也不断增大 图 3 给出了 ZnSe 和 Zno saM no 16Se 合金的发光峰的峰值能量随温度的变化 为了清晰, 对 ZnSe 样品只画了主峰 I_2 的结果 通常半导体带隙的温度关系可以用 Varshni 半经验公式 $I^{(7)}$:

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \frac{\alpha T^{2}}{\beta + T}$$
 (1)

或Bose-Einstein 表达式[8]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2a_B}{\exp(Q_s/T) - 1}$$
 (2)

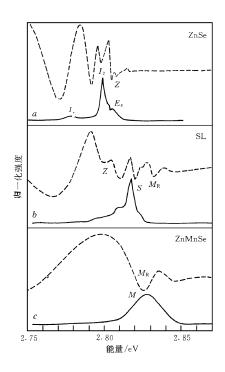


图 1 10K 下 ZnSe, Zno s4M no 16Se 合金 和 ZnSe/Zno s4M no 16Se 超晶格的 光致发光谱(实线)和反射谱(虚线)

来进行拟合. 其中 $E_s(0)$ 是 T=0K 时的带隙能 \mathbb{L} , α 和 β 是经验参数, α B 代表电声子相互作用 的强度, 6。对应于平均声子温度 虽然我们测到 的是激子的发光峰, 只要在公式中用发光峰的 峰值能量 $E_{\rm PL}$ 代替带隙能量 $E_{\rm SL}$ 也可以用类似的 公式进行拟合 图 3 中实线是用公式(2) 拟合得 到的结果 拟合参数在表 1 中给出 表 1 也同时 给出了用公式(1)拟合时的参数 在温度高干 100K 后, 两块样品的发光峰的峰值能量的温度 关系基本上是线性的 利用 100~ 300K 温度范 围内的数据得到的发光峰的峰值能量的温度系 数 dE m /dT 也在表 1 给出 从图 2 和图 3 可以 看到, 在 10K 时 Zno 84M no 16Se 合金的发光峰位 于 ZnSe 的发光峰的高能侧, 而在 290K 时 Zno 84 M no 16Se 合金的发光峰位于 ZnSe 的发光峰的 低能侧 在 180K 时两个发光峰的峰值能量相 同 由此可以预计在由 ZnSe 和 Zna 84M na 16Se

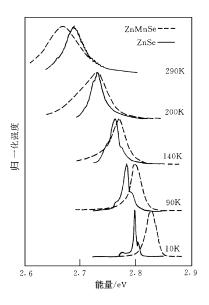


图 2 ZnSe(实线)和 Zno s4M no 16Se 合金(虚线)在 10~ 290K 间几个 温度下的归一化的光致发光谱

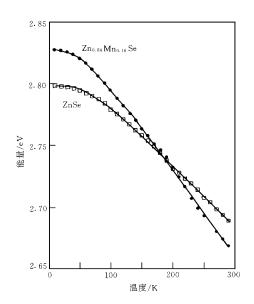


图 3 ZnSe 和 Zno sM no 16Se 合金的光致 发光峰的峰值能量随温度的变化 实线是用Bo se-Einstein 公式拟合的结果

- 68(5)

Zn₀ 84M n₀ 16Se

2 827(5)

组成的超晶格样品中有可能观测到温度引入的势阱层和势垒层的反转

8 3 (6)

拟合参数及 100~ 300K 温度范围内的温度系数						
	$E_{PL}(0)$	α	β	αВ	$\theta_{\rm B}$	dE_{PL}/dT
	/eV	$/(10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$	/K	/m eV	/K	$/(10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$
ZnSe	2 798(3)	6 5 (4)	187(9)	48(4)	183(9)	- 4 8(3)

131(14)

54(6)

149(14)

表 1 ZnSe 和 Zno sM no 16Se 合金的光致发光峰的峰值能量的温度关系的 拟合参数及 100~ 300K 温度范围内的温度系数

ZnSe/Zno~sM~no~ieSe 超晶格样品在 10K 下的光致发光谱和反射谱已在图 1b 中给出 在光致发光谱中,位于 2.~817eV 的主峰为超晶格中的电子第一子带与重空穴第一子带间的激子复合发光(记作 S) $^{[8]}$. 在它的高能侧有一个小肩,通常认为小肩对应于自由激子峰而主峰对应于超晶格层厚涨落形成的局域激子 $^{[9]}$. 位于低能侧的两个弱峰可能与杂质束缚激子或杂质发光有关 与两个对照样品的光致发光谱比较可以看到超晶格的发光峰位于 ZnSe 和 Zno~sM~no~ieSe 的发光峰之间,表明在 10K 时超晶格中 ZnSe 是阱层,Zno~sM~no~ieSe 合金是垒层,超晶格是 I 类超晶格 在超晶格的反射谱中除了对应于超晶格的光致发光峰的一些结构外,在高能侧有一个与 Zno~sM~no~ieSe 合金反射谱中的 M~R 类似的结构,对应于超晶格中 Zno~sM~no~ieSe 势垒层的信号。在超晶格反射谱的低能侧也有一个较小的结构 Z,可能与样品中的 ZnSe 缓冲层有关

图 4 画出了 10^{\sim} 290K 间若干温度下的 ZnSe/ZnasM naioSe 超晶格的光致发光谱 图中同时用虚线画出了 ZnSe 样品在相应温度下的光谱作为对照 从图 4(a) 可以看到, 随着温度的升高, 30K 后在 S 峰的低能侧逐渐显现出一个新峰 S 。它的能量位置和谱线结构均与 ZnSe 对照样品中测得的光谱类似 在 50K 时这个峰已经相当明显, 到 70K 时 S 。峰几乎有相同的强度 由于 ZnSe 和 ZnasM naioSe 合金的带隙能量差只有几十个毫电子伏, 超晶格中载流子的限制作用不是很强, 温度升高后可能有一部分被激发的载流子在 ZnSe 缓冲层中复合发光 因此我们认为在 30K 后出现的新峰 S 。来自 ZnSe 缓冲层的发光 在 80K 时 S 峰突然消失, 只剩下 S 。峰成为光谱的主峰 由于 S 峰来自超晶格的发光, 它的突然消失意味着此时超晶格的阱层和垒层出现了反转, 起码是导带或价带中的一个发生了反转 温度再升高, 光谱中仍然只有一个峰 S 。但如图 A (b)所示, 它的高能侧与 ZnSe 的发光峰类似, 而低能侧要比 ZnSe 样品的发光峰要宽很多.

在图 5 (a) 和 (b) 中分别画出了 $ZnSe/Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 超晶格样品的 S 和 S_1 峰的峰值能量和半高宽 (FW HM) 随温度的变化 图中同时画出了 ZnSe 和 $Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 对照样品的结果以作比较 从图中可以看到, S 峰的峰值能量一直位于 $Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 合金和 ZnSe 的发光峰之间, 说明在 10^{-8} 80K 范围内它始终是超晶格中重空穴激子的发光峰而且超晶格一直是 I 类超晶格 S_1 峰的情况比较复杂, 它的峰值能量基本上与 ZnSe 的发光峰相同 但它的线宽变化并不与 ZnSe 的类似 在低于 100K 时它的半宽与 ZnSe 的比较接近 大于 100K 后它的半宽迅速增加, 变得与 $Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 合金的半宽接近 到 200K 左右它的半宽增加减慢,介于 ZnSe 和 $Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 合金的半宽之间 结合图 4 和图 5 的结果可以认为, 在低于 80K 时, S_1 峰主要是 ZnSe 缓冲层的发光 在高于 80K 后 S_1 峰中除了 ZnSe 缓冲层的发光外, 还包括了反转后的超晶格的发光 由于此时超晶格中的阱层是 $Zna \, s4M \, no \, 16Se$ 合金, 其带隙小

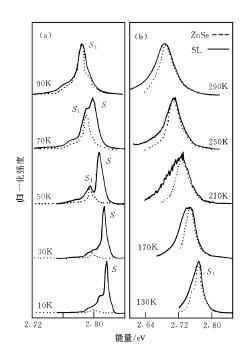


图 4 ZnSe/Zn₀ sM n₀ isSe 超晶格在 10~290K 间几个温度下的归一化光致发光谱 图中虚线是 ZnSe 在相应温度下的发光谱, 其强度作了适当调整以便与 超晶格的光谱对比

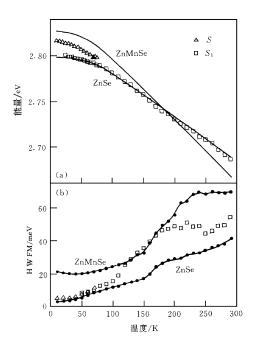


图 5 ZnSe/Zn₀ sM n₀ 16Se 超晶格 S 和 S 1 峰的 (a) 峰值能量和 (b) 半高宽随温度的变化图 (a) 中实线是 ZnSe 和 Zn₀ sM n₀ 16Se 对照样品的拟合结果,图 (b) 中黑点是 ZnSe 和 Zn₀ sM n₀ 16Se 对照样品的结果

于 ZnSe 缓冲层, 发光应出现在 ZnSe 缓冲层发光峰的低能侧 但由于阱层材料中的合金无序效应, 超晶格的发光峰比较宽, 可能也比较弱, 因此很难与缓冲层的发光区分开来

从 ZnSe 和 Zno sM no 16Se 对照样品的变温光致发光谱研究, 得到两个样品的发光峰的峰值能量在约 180K 时相等. 如果考虑到在 ZnSe 样品中观测到的主峰是束缚激子的发光而在 Zno sM no 16Se 合金中观测到的是自由激子的发光,利用测得的 ZnSe 中自由激子与束缚激子发光峰的能量差并忽略 ZnSe 和 Zno sM no 16Se 合金中自由激子束缚能的差别,可以推得 ZnSe 和 Zno sM no 16Se 合金的带隙将在 130K 左右相等,从而预计在此温度附近 ZnSe/Zno sM no 16Se 超晶格中会发生势阱层和势垒层的反转 但实际上在 80K 超晶格的发光峰s就突然消失 这表明 ZnSe/Zno sM no 16Se 超晶格中势阱层和势垒层反转的情况可能要更复杂一些 由于 Zno sM no 16Se 和 ZnSe 之间有约 0.7% 的晶格失配,在超晶格的 Zno sM no 16Se 层中有双轴压应变存在,它将引起 Zno sM no 16Se 层的带隙的加宽和价带的劈裂 $^{[10]}$. 如果这种劈裂不随温度改变,它将使超晶格中导带和价带的势阱势垒层的反转发生在不同的温度在图 6 我们示意地画出了超晶格中 Zno sM no 16Se 层与 ZnSe 层的导带和价带的能量差在图 6 我们示意地画出了超晶格中 Zno sM no 16Se 层与 ZnSe 层的导带和价带的能量差在图 6 我们示意地画出了超晶格中 Zno sM no 16Se 层中的应变时的情况在 Zno zM no zM no

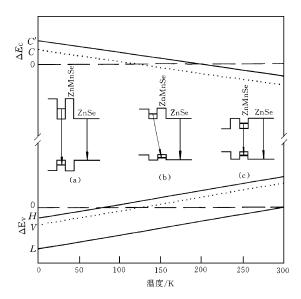


图 6 超晶格中 Zn_0 sM n_0 16Se 层与 ZnSe 层的导带和价带的能量差 ΔEc , ΔEv 随温度的变化示意图图中插图为(a): T < 80K, (b): 80K < T < 200K, (c); T > 200K 时超晶格的能带结构与发光跃迁示意图

导带和价带随温度的变化是同步的,此 时 $\Delta E_{\rm c}$ 和 $\Delta E_{\rm v}$ 同时为零, 导带和价带同 时反转 温度再升高. 则 $\Lambda E_C < 0$. $\Lambda E_V >$ 0, Zno 84M no 16Se 为阱层, 仍是 I 类超晶 格 如果考虑到 Zng 8M ng 16Se 层中的应 变并假定应变不随温度改变, 结果应如 图中实线所示 价带劈裂成轻重空穴带 $(L \ n_H)$, 导带不分裂但能量变高(C). 在 10K 时导带和重空穴带仍形成 I 类 超晶格, ZnSe 为阱层, 能带结构与发光 跃迁如插图(a) 所示 到 80K 时重空穴 带中势阱势垒层首先发生反转, 超晶格 变成 II 类, 电子仍在 ZnSe 层中而空穴转 到 Zno 84M no 16Se 层中. 此时的能带结构 如插图(b)所示 由于II类超晶格的跃迁 几率比较小, 跃迁能量也变低, 因此光谱 中 S 峰突然消失, 超晶格的发光逐渐演 变成 S_1 峰的低能部分. 温度再升高, 导 带也发生反转 超晶格又成为 [类超晶

格但阱层是 Zn_0 s₄M n_0 16Se 层, 如插图 (c) 所示 图 5 (b) 中 S_1 峰的半宽在温度超过 200K 后增加明显减慢, 可能与这个过程有关

4 结论

通过对 ZnSe 和 Zna sM na 16Se 合金的光致发光谱的温度关系的研究, 发现低温下 ZnSe 的带隙比 Zna sM na 16Se 合金的带隙小而室温下正好相反 表明在由 ZnSe 和 Zna sM na 16Se 组成的超晶格中可以观测到温度引入的超晶格的势阱层和势垒层的反转并预计反转将发生在 130K 附近

在阱层和垒层均为 6nm 的 ZnSe/Zno 84M no 16Se 超晶格中发现 10K 时测得的超晶格的发光峰 S 在温度升高到 80K 时突然消失,表明此时超晶格中发生了势阱层和势垒层的反转 并对 30K 后逐渐显现出来 80K 后成为光谱中的主峰的 S_1 峰进行了分析,认为在温度低于 80K 时它来自 ZnSe 缓冲层的发光而温度高于 80K 后它除了缓冲层的发光外还包括了反转后的超晶格的发光

由于 Zna 84M na 16Se 层中存在着应变, 使超晶格中导带和价带中势阱势垒层的反转出现 在不同的温度 从而使实际测得的势阱势垒层反转的温度比预计的低

参 考 文 献

- [2] R. B. Bylsma, W. M. Becker, J. Kossut et al., Phys Rev. B, 1986, 33: 8207.
- [3] X Z W ang, X Chen, J. Z L iu *et al* , Solid State Commun , 1995, **95**: 525; 陈①, 王学忠, 刘继周, 等, 半导体学报, 1996, **17**: 573
- [4] C. X. Jin, B. P. Zhang, Z Ling et al., J. Appl Phys., 1997, 81: 5148
- [5] B. A. Weinstein, T. M. Ritter, D. Strochen et al., Phys Stat Sol (b), 1996, 198: 167.
- [6] K. Shahzad, J. Petruzzello, D. J. Olego et al., Appl Phys Lett., 1990, 57: 2452
- [7] Y. P. Varshni, Physica (U trecht), 1967, 34: 149.
- [8] P. Lautensclager, M. Garriga, S. Logothetidis, Phys Rev. B, 1987, 35: 9174
- [9] M. Lomascolo, G. H. Li, K. Syassen et al., Phys Rev. B, 1994, 50: 14635.
- [10] E. Deleporte, T. Lebihen, B. Ohnesorge et al., Phys Rev. B, 1994, 50: 4514

Temperature-Induced Turn-Over of Well and Barrier Layers in ZnSe/Zna 8M na 16Se Superlattices

L i Guohua¹, Zhu Zuom ing¹, L iu N anzhu¹, H an H ex iang¹, W ang Zhaop ing¹, W ang J ie², W ang Xun²

(1 N ational L aboratory for Superlattices and M icrostructures, Institute of S on iconductors, The Chinese A cadony of S ciences, B eijing 100083)

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

Received 15 July 1998, revised manuscript received 17 December 1998

Abstract The photo lum inescence of ZnSe, Zno.84M no.16Se alloy and ZnSe/Zno.84M no.16Se superlattice (SL) has been measured at temperatures ranging from 10K to 300K. It is found that the band gap of the ZnSe is smaller than that of the Zno.84M no.16Se alloy at 10K, but larger than that of alloy at 300K. Than the well and barrier layers in ZnSe/Zno.84M no.16Se SL will turn-over at about 130K. This type of turn-over is observed in the SL sample But the turn-over occurred at 80K, somewhat lower than the expected temperature. The strain in the Zno.84M no.16Se layer of SL may be the reason for the lower of the turn-over temperature.

PACC: 7550P, 7340L, 7855