

## ZnSe 薄膜的激子光谱\*

盛传祥 王兴军 俞根才 黄大鸣

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 采用分子束外延(MBE)技术, 在 GaAs(100)衬底上生长了厚度从0.045到1.4 $\mu\text{m}$ 的ZnSe薄膜。X射线衍射谱证实, 随着薄膜厚度的增加, 应变逐步弛豫。测量了低温下样品的反射谱和光致发光谱, 观察到轻重空穴的能级在不同应变下的分裂、移动和反转, 以及激子极化激元(Polariton)对反射谱的影响。也观察到束缚激子发光随着薄膜厚度的变化规律: 束缚在中性受主杂质上的束缚激子发光( $I_1$ 峰)随着薄膜厚度的增加逐渐变弱直至消失, 而束缚在中性施主杂质上的束缚激子发光( $I_2$ 峰)则随着厚度增加逐渐增强。

**关键词:** ZnSe; 激子; 光致发光

**PACC:** 7865; 7135; 7855

中图分类号: O433.1; TU304.2<sup>+</sup> 2 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2000)12-1177-06

## Excitonic Spectra of ZnSe Thin Films Grown on GaAs Substrates\*

SHENG Chuan-xiang, WANG Xing-jun, YU Gen-cai and HUANG Da-ming

(National Key Laboratory for Surface Physics, Fudan University Shanghai 200433, China)

Received 14 November 1999, revised manuscript received 2 February 2000

**Abstract:** ZnSe films with thickness from 0.045 to 1.4 $\mu\text{m}$  were grown on GaAs(100) substrates. The X-ray diffraction spectra indicate that the strain in the film relaxes with the increase of the film thickness. The energy split, shift, and reversion of the heavy and light hole excitons are observed in the low temperature reflectance and photoluminescence (PL) spectra. The properties of the bound exciton PL are also found to change with the film thickness. Acceptor-bound-exciton line ( $I_1$ ) is dominated in the PL spectra

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69525408、19874013)[ Perfect Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69525408 and 19874013].

盛传祥 1975年出生, 硕士研究生, 从事半导体材料生长和光学性质研究[SHENG Chuan-xiang, Graduated Student, is working on the growth and the optical properties of semiconductor heterostructures].

黄大鸣 1957年出生, 教授, 从事半导体物理研究[ HUANG Da-ming, professor, is interested in the research on optical properties of semiconductor heterostructures].

1999-11-14收到, 2000-02-02定稿

of the thinnest film. Its intensity decreases gradually with the increase of film thickness. Meanwhile, an enhancement of neutral-donor-bound-exciton line ( $I_2$ ) with the film thickness is observed.

**Key words:** ZnSe; exciton; photoluminescence

**PACC:** 7865; 7135; 7855

**Article ID:** 0253-4177(2000)12-1177-06

## 1 引言

ZnSe 是一种典型的 II-VI 族宽禁带半导体, 它和 III-V 族半导体 GaAs 之间存在着 0.25% 的晶格失配。当 ZnSe 薄膜生长在 GaAs 衬底上时就会存在应变。随着薄膜厚度的增加, 应变逐渐弛豫, 并产生位错。ZnSe/GaAs 异质界面的存在, 应变以及应变引起的位错对 ZnSe 外延材料的光学、电学性质有重要的影响<sup>[1]</sup>。因此, 人们采用诸如 X 射线衍射<sup>[2]</sup>、透射电镜和高分辨电子显微镜<sup>[3]</sup>、微波磁阻测量<sup>[4]</sup>、衬底硫钝化<sup>[5]</sup>等方法来研究生长在 GaAs 衬底上的 ZnSe 薄膜的应变、缺陷、电学和其它特性。

ZnSe/GaAs 异质结构的应变特性可以分为三种情况: (1) 当 ZnSe 薄膜的厚度小于  $0.2\mu\text{m}$  时, ZnSe 能够完全共度地生长在 GaAs 衬底上, 由于 ZnSe 体材料的晶格常数大于 GaAs 的晶格常数, ZnSe 在生长平面方向受到压应力。这种情况下, 通常的 ZnSe 薄膜是完全应变的。(2) 当 ZnSe 厚度大于  $0.2\mu\text{m}$  以后, 应变开始弛豫并在外延层产生失配位错。随着膜厚的增加, 应变逐步减小。(3) 在厚度超过  $1\mu\text{m}$  以后, 由晶格失配而导致的应变已经完全弛豫。但是由于 GaAs 衬底的热膨胀系数小于 ZnSe<sup>[6]</sup>, 在生长温度时不存在应变的状态, 当样品冷却到室温或测量温度时, 又会因为收缩的不同在 ZnSe 中产生新的应变——生长平面方向的张应变。

对生长在 GaAs 衬底上的 ZnSe 薄膜的激子光谱已有大量文献报道, 但主要限于比较厚的薄膜即由晶格失配导致的应变已完全弛豫的情况<sup>[1, 7-10]</sup>。此时, 由热膨胀系数失配引起的 ZnSe 的残余应力导致轻重空穴激子发光峰分裂, 且轻空穴激子峰的能量低于重空穴激子峰的能量。实验发现, 除了带边自由激子发光峰, 对于优质的 ZnSe 薄膜, 其它的主要发光峰是束缚在中性施主上的束缚激子发光( $I_2$ 峰)。

本文报道生长在 GaAs 衬底上不同厚度的 ZnSe 薄膜的激子光谱, 包括反射光谱和光致发光谱。我们发现当 ZnSe 薄膜厚度  $\geq 1\mu\text{m}$  时, 激子光谱和文献报道的一致; 当 ZnSe 厚度减小时, 由于应变和异质界面的影响, 激子光谱呈现不同的特性。除了观察到轻重空穴激子能级在不同应变下的分裂、移动和反转, 还在反射谱中观察到激子极化激元效应。同时在光致发光谱中, 发现随着薄膜厚度的减小, 中性施主束缚激子  $I_2$  峰逐渐变弱, 而受主束缚激子发光( $I_1$ 峰)则逐渐增强。

## 2 薄膜的生长和厚度的确定

ZnSe 薄膜是用分子束外延技术生长在 n 型(100)的 GaAs 衬底上, 生长前衬底用丙酮和酒精清洗后, 再用 5 : 1 溶液( $5\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )腐蚀, 用钢把 GaAs 衬底焊到样品托上, 然后在  $580^\circ\text{C}$  下高温退火以除去氧化层, 生长时腔体真空度为  $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$ , 生长温度  $300^\circ\text{C}$ , Zn 和 Se 的束流比是 1 : 2。

ZnSe 薄膜厚度采用反射光谱仪测定, 反射仪用钨灯做光源。图 1 中的实线给出了两个不同厚度样品的实验结果。反射谱中反射率随波长的振荡起源于薄膜的干涉效应, 与薄膜的厚度、薄膜和衬底的光学常数有关。拟合实验结果, 可得到薄膜的厚度  $d$ 。图 1 中的虚线给出了拟合的结果。在拟合中, 衬底和薄膜的光学常数随波长的变化取自文献[11], 对这两块样品, 膜厚分别为  $0.39\mu\text{m}$  和  $1.4\mu\text{m}$ 。对于很薄的样品, 其干涉振荡不明显, 在同样的生长条件下, 厚度利用生长时间作线性标定而得到。

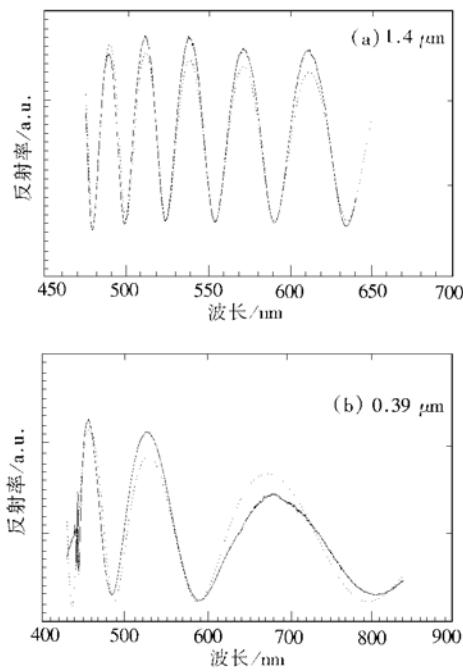


图1 ZnSe/GaAs 薄膜的反射谱以及拟合结果  
FIG. 1 Reflectance Spectra from ZnSe/GaAs Films and Calculated Results

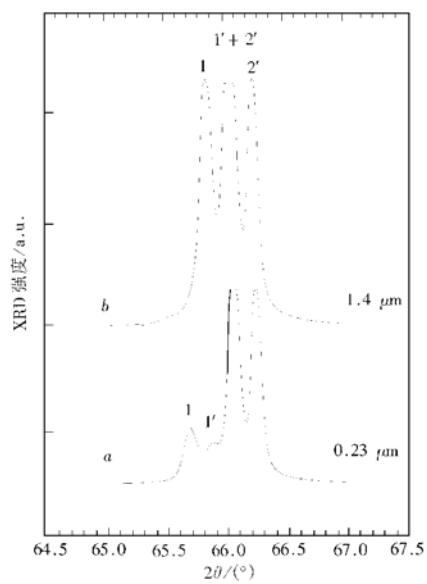


图2 ZnSe/GaAs 薄膜的 X 射线衍射谱

FIG. 2 X-Ray Diffraction Spectra from ZnSe/GaAs Films

### 3 应变随厚度的变化

ZnSe 薄膜的晶格常数和应变由 X 射线衍射测定. 图2给出了一块薄的( $0.23\mu\text{m}$ )和厚的( $1.4\mu\text{m}$ )样品的实验结果. 峰2和 $2'$  分别来自 GaAs 衬底的  $\text{K}\alpha 1$  和  $\text{K}\alpha 2$  线衍射, 峰1和 $1'$  来自 ZnSe 外延层的  $\text{K}\alpha 1$  和  $\text{K}\alpha 2$  线衍射. 对于厚的薄膜, ZnSe 的  $\text{K}\alpha 2$  线衍射峰被 GaAs 的  $\text{K}\alpha 1$  所淹没. 从图中可以看到, 随着膜厚的增加, ZnSe 的信号增强. 另外, 从峰1的衍射角随薄膜厚度的变化可以看出 ZnSe 层的应变随厚度发生变化. 利用峰1和峰2的角度差, 可以得到生长方向上 ZnSe 的晶格常数  $a_{\perp}$ . 在这一方向上的应变由  $\epsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_{\text{ZnSe}}}{a_{\text{ZnSe}}}$  式给出, 其中,  $a_{\text{ZnSe}}$  为体材料的晶格常数. 在生长平面方向, 应变为  $\epsilon_{11} = -\frac{c_{11}}{2c_{12}}\epsilon_{\perp}$ , 其中  $c_{11}$  和  $c_{12}$  为 ZnSe 体材料的弹性常数. ZnSe 和 GaAs 的晶格常数和弹性常数列于表1, 在计算低温和高温的晶格常数时已经考虑了整个温度范围内热膨胀系数的变化.

表1 GaAs 和 ZnSe 体材料在室温、生长温度和测试温度时的晶格常数以及弹性常数

温度/K	体材料晶格常数/nm		弹性常数/( $10^{10}\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )	
	GaAs	ZnSe	$c_{11}$	$c_{12}$
580	0.56632 <sup>a</sup>	0.56817 <sup>c</sup>		
300	0.56533 <sup>a</sup>	0.56676 <sup>b</sup>	8.59 <sup>a</sup>	5.06 <sup>a</sup>
10	0.56479 <sup>a</sup>	0.56614 <sup>c</sup>	8.88 <sup>a</sup>	5.27 <sup>a</sup>

注: a 取自文献[7], b 取自文献[11], c 由文献[11]中的热膨胀系数计算而来.

图3给出了室温下测量得到的五个不同厚度样品的  $\epsilon_{11}$  值, 我们看到  $d = 0.045\mu\text{m}$  样品的  $\epsilon_{11}$  为 0.0023, 接近完全应变的情况. 随着薄膜厚度的增加,  $\epsilon_{11}$  减小, 说明应变开始弛豫. 这一变化与 ZnSe 的临界厚度值

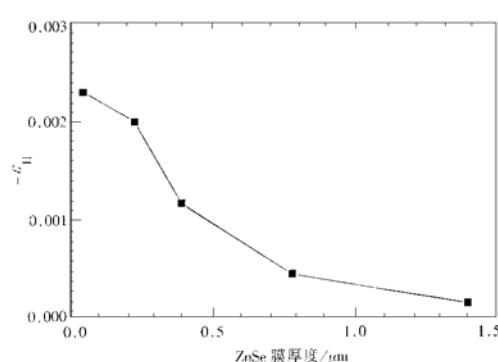


图3 应变随薄膜厚度的变化关系

FIG. 3 Measured Strain as a Function of Film Thickness

应变不仅使导带和价带的能级发生移动,而且导致简并的轻重空穴带边发生分裂。假设在应变比较小的情况下,激子的束缚能为常数,则轻重空穴激子的能量随应变的变化可由禁带宽度随应变的变化关系给出( $T = 10\text{K}$ )<sup>[7]</sup>:

$$\Delta E_{lh} = -5.1\epsilon_{11}(\text{eV})$$

$$\Delta E_{hh} = -0.19\epsilon_{11}(\text{eV}).$$

对很薄的ZnSe层,在生长平面方向受到压应力,  $\epsilon_{11} < 0$ ,此时,激子能级都会向高能端移动。在10K时,从表1可知,在完全应变的情况下,  $\epsilon_{11} = -2.4 \times 10^{-3}$ ,因此,  $\Delta E_{lh} = 12\text{meV}$ ;  $\Delta E_{hh} = 0.5\text{meV}$ 。对厚的ZnSe层,受到外延层和衬底之间热膨胀系数差异的影响,在生长平面方向受到残余张应力,  $\epsilon_{11} > 0$ ,此时激子能量向低能端移动。如果在生长温度下,应变完全弛豫,在样品冷却的过程中,ZnSe的晶格变化和衬底GaAs的变化一致,则从表1计算可得ZnSe在10K时的晶格常数

$a_{11}$ 为0.56664nm,  $\epsilon_{11} = 8.8 \times 10^{-4}$ 。由此得,  $\Delta E_{hh} = -0.2\text{meV}$ ,  $\Delta E_{lh} = -4.5\text{meV}$ 。

可以看出,在整个厚度范围内,轻空穴激子能量变化显著;而重空穴激子能量变化很小。这是因为,对重空穴而言,双轴压力中的静压力分量引起的能级移动与导致轻重空穴能级分裂的单轴分量引起的移动互相抵消。

为了研究ZnSe薄膜的激子特性随厚度或应变的变化,我们测量了样品的带边反射谱,样品的温度为10K。反射光束和入射光束之间的角度<30°,在样品内,接近于正入射。反射信号经Jobin-Yvon双光栅单色仪分光后由光电倍增管收集。图4给出5块不同厚度的ZnSe薄膜的测量结果,对  $d = 0.045\mu\text{m}$  的样品,反射谱中出现两个结构。低能结构来自重空穴激子( $X_h$ )的反射,高能结构来自轻空穴激子( $X_l$ )的反射。轻重空穴激子的能量差可以从两个结构的反射率极小处得到,为12meV。这一数值与理论预期的完全应变ZnSe薄膜材料的轻重空穴能级分裂值一致,也和X射线衍射测量结果相吻合。重空穴和轻空穴激子的振子强度为3:1,这一结果也与闪锌矿结构中重轻空穴激子跃迁选择定则的理论预期相一致。在图4曲线a中还可以看到,在重空穴激子的能量附近出现一个尖锐的反射结构,这一锐结构直接反映

以及文献报道的结果一致<sup>[12]</sup>。最后,当厚度大于1μm时,  $\epsilon_{11}$ 趋近于0,表明应变已经完全弛豫。

当厚度大于1μm时,根据前面的讨论,由于热膨胀系数的影响,在生长平面方向的应变应与薄样品时不同,为张应变。但图3却没有直接给出证据,主要原因是在室温下这一应变较小,由普通X射线衍射的精度、峰的展宽以及计算应变时所用的弹性常数的误差等造成上述残余张应变很难用普通X射线谱确定。

#### 4 激子光谱

应变不仅使导带和价带的能级发生移动,而且导致简并的轻重空穴带边发生分裂。假设在应变比较小的情况下,激子的束缚能为常数,则轻重空穴激子的能量随应变的变化可由禁带宽度随应变的变化关系给出( $T = 10\text{K}$ )<sup>[7]</sup>:

$$\Delta E_{lh} = -5.1\epsilon_{11}(\text{eV})$$

$$\Delta E_{hh} = -0.19\epsilon_{11}(\text{eV}).$$

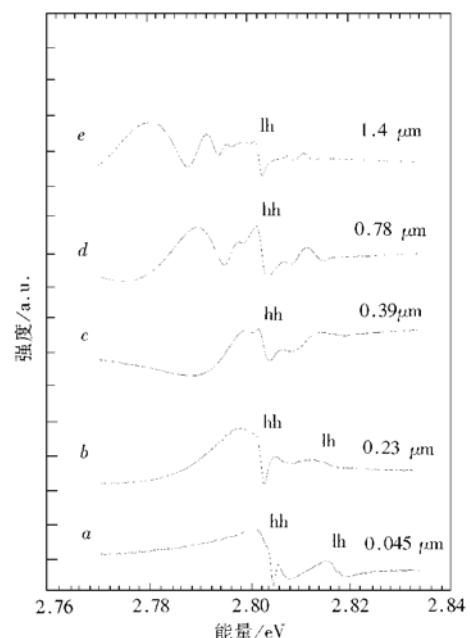


图4 不同厚度的ZnSe薄膜的反射谱

FIG. 4 Reflectance Spectra from ZnSe Films with Different Thickness

了光子和激子的耦合-激子极化激元(Exciton Polariton)效应,此现象已在文献[13]中作了详细的讨论.锐结构的出现表明样品表面存在一层无激子的区域(Exciton Free Layer).与锐结构相联系的极大值给出纵向激子的能量  $\hbar\omega_L$ .与重空穴激子不同的是,轻空穴激子反射谱中没有出现对应的尖锐结构.

随着ZnSe厚度的增加,应变逐渐弛豫,轻重空穴分裂减小,直至在 $1.4\mu\text{m}$ 样品处反转(图4曲线e),反射谱的线形也逐渐变得复杂.我们仅在图中给出各个主结构的指认,和发光谱相比较,我们认为 $1.4\mu\text{m}$ 样品的带边反射结构是轻空穴激子的共振峰,对这些谱的定量分析需要详细的反射率计算,既要考虑轻重空穴激子的空间色散效应,也要考虑多层膜(表面无激子层/有激子层/衬底)的干涉效应.详细的分析不在这里给出.

我们也测量了样品在 $10\text{K}$ 下的带边光致发光谱,激发光源为He-Cd激光的 $325.0\text{nm}$ 线.图5曲线a给出了 $d=0.045\mu\text{m}$ 样品的发光谱,图5曲线b和c给出了该样品的带边激子发光谱和反射谱的比较.从图中可以看出,能量最高的发光峰比纵激子能量( $\hbar\omega_L$ )低 $1.5\text{meV}$ ,因此是横激子( $\hbar\omega_{\text{L}}$ )发光.纵横激子的能量差  $\Delta\omega_{\text{LT}} = \omega_L - \omega_{\text{LT}}$  与文献报告的结果一致<sup>[15]</sup>.能量低于自由激子的主峰是束缚在中性受主杂质上的束缚激子,标为  $I_1$ <sup>[7,14]</sup>.从束缚激子的束缚能的数值( $16\text{meV}$ )以及强的声子伴线(见图5曲线a)来看,受主束缚中心具有深能级的特性<sup>[11]</sup>.

图6给出了5个不同厚度样品的光致发光(PL)谱.对  $d \geq 1\mu\text{m}$  厚的生长在GaAs(100)上的ZnSe薄膜,其发光谱已有详细的报道,我们测量的发光谱与文献报道的高质量ZnSe薄膜的结果相同<sup>[8,16]</sup>.图6曲线e给出  $d=1.4\mu\text{m}$  的各发光峰的指认<sup>[1,8,14]</sup>.能量由高到低依次为重空穴激子( $X_h$ ),轻空穴激子( $X_l$ ),束缚在中性施主能级上的重空穴激子( $I_{2h}$ ),束缚在中性施主能级上的轻空穴激子( $I_{2l}$ ), $I_1^0 + X_h^{10}$ 的能量和峰型也和文献报道的一致<sup>[8,16]</sup>.发光谱表明,对  $d=1.4\mu\text{m}$  的样品,由ZnSe和GaAs晶格失配引起的应变已经完全弛豫,由ZnSe和GaAs的热膨胀系数失配引起的残余张应力使轻重空穴能量反转,轻空穴激子峰能量

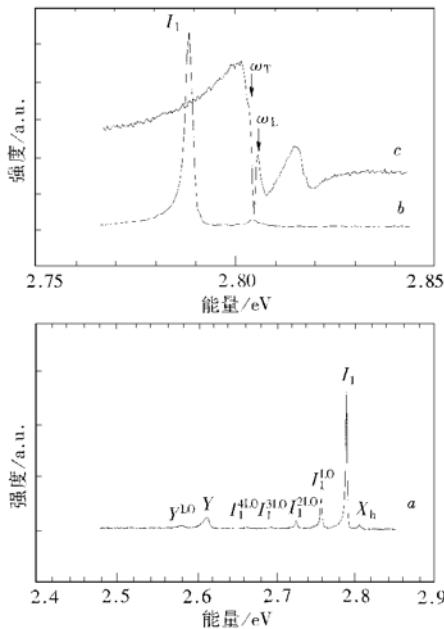


图5  $d=0.045\mu\text{m}$  ZnSe 薄膜的带边发光谱  
(a, b) 和反射谱(c)

FIG. 5 Bandedge PL and Reflectance Spectra from ZnSe Film of Thickness  $d=0.045\mu\text{m}$

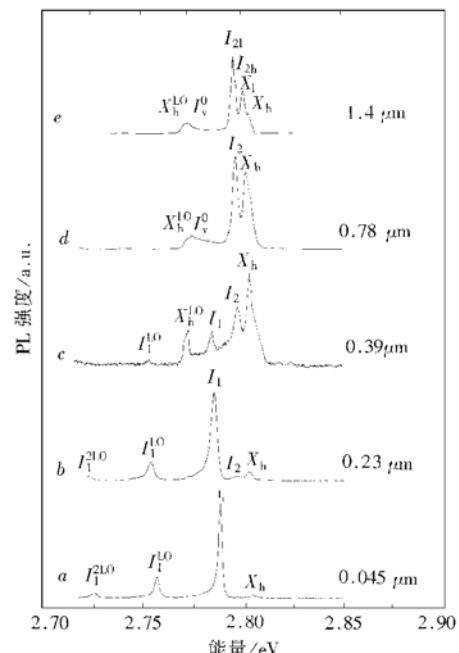


图6 不同厚度的ZnSe薄膜的光致发光谱  
FIG. 6 PL Spectra from ZnSe Films with Different Thickness

低于重空穴激子能量( $\Delta E = 3\text{meV}$ ).

当ZnSe层由薄变厚,除了轻重空穴自由激子峰的能量随厚度或应变变化之外,束缚激子发光特性也发生了有规则的变化.对 $d=0.045\mu\text{m}$ 的样品, $I_1$ 峰占主导,并出现一系列的声子伴线,而 $I_2$ 峰几乎观察不到,随着厚度的增加, $I_1$ 峰的相对强度逐渐减弱(束缚能也有变化),同时 $I_2$ 峰的强度增加(束缚能不变).对 $d=0.39\mu\text{m}$ 的样品,发光谱中同时存在 $I_1$ 和 $I_2$ 峰.当 $d \geq 1\mu\text{m}$ , $I_1$ 峰消失,同时 $I_2$ 峰占主导.

由上述束缚激子发光强度变化的规律表明,在ZnSe/GaAs界面附近存在着一些深的受主中心.对很薄的ZnSe层,其中的激子受到受主能级的影响较严重,容易形成受主束缚激子.同时,由于受主能级的存在,本底中性施主杂质上的电子易被受主中心俘获,使施主离化,不再形成激子束缚中心,随着ZnSe层厚度的增加,界面附近的深受主中心对本底施主和激子的影响逐步减弱,导致 $I_1$ 峰减弱, $I_2$ 峰增强.除了杂质中心,应变是否对 $I_1$ 和 $I_2$ 峰的发光强度有影响,尚需做进一步的研究.

## 5 结论

采用分子束外延(MBE)技术,在GaAs(100)面上生长了厚度从0.045到 $1.4\mu\text{m}$ 的ZnSe薄膜.从X射线衍射谱观察到,随着层厚的增加,应变逐渐弛豫.从低温光致发光谱和反射谱,观察到轻重空穴的能级在应变下的分裂、移动和反转,看到与重空穴激子相联系的激子激化激元(Polariton)对反射谱的影响.同时,我们也观察到束缚激子的种类和强度也随着ZnSe层厚的增加而变化.束缚在中性受主杂质上的束缚激子发光( $I_1$ 峰)随着厚度的增加逐渐变弱直至消失,而束缚在中性施主杂质上的束缚激子发光( $I_2$ 峰)在厚度增加逐渐增强.

## 参 考 文 献

- [1] K. Shahzad, Phys. Rev. B, 1988, **38**: 8309.
- [2] I. H. Calderon, E. L. Luna, J. Luyo *et al.*, J. Cryst. Growth, 1997, **175/176**: 571.
- [3] Y. Chen, X. Liu, E. Weber *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 549.
- [4] 王宗欣, 诸幼令, 胡古今, 等, 半导体学报, 1999, **20**(10): 877—881[ WANG Zongxin, CHU Youling, HU Gujin *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(10): 877—881(in Chinese)].
- [5] 史向华, 靳彩霞, 凌震, 等, 半导体学报, 1998, **19**(3): 166—171[ SHI Xianghua, JIN Caixia, LING Zheng *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(3): 166—171(in Chinese)].
- [6] T. Yao, Y. Okada, S. Matsui *et al.*, J. Cryst. Growth, 1987, **81**: 518.
- [7] K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki, Phys. Rev. B, 1988 **38**: 12465.
- [8] Y. D. Kim, S. L. Cooper, M. V. Klein *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 2387.
- [9] H. A. Mar and R. M. Park, J. Appl. Phys., 1986, **60**: 1229.
- [10] G. Kudlek, N. Presser and J. Gutowski, J. Cryst. Growth, 1990, **101**: 667.
- [11] O. Madelung Landolt-Bornstein Volume 17 Subvolume b (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1982).
- [12] D. J. Olego, K. Shahzad, J. Petruzzello *et al.*, Phys. Rev. B, 1987, **36**: 7674.
- [13] J. J. Hopfield and D. G. Thomas, Phys. Rev., 1963, **132**: 563.
- [14] Rameshwar Bhargava, Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors, London, UK, 1997.
- [15] 沈学础著, 半导体光学性质, 科学出版社, 1992[ SHEN Xuechu, Optical Properties of Semiconductor, Science Press, 1992].
- [16] I. S. Hauksson, Y. Kawakami, S. Fujita *et al.*, J. Appl. Phys., 1998, **83**: 2035.