

GaAs(001) 衬底上 MnTe 与相关超晶格的晶格生长和光谱特性

凌 震¹ 靳彩霞¹ 俞根才¹ 王 杰¹ 沈孝良² 张保平³

(1 复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(2 复旦大学测试中心 上海 200433)

(3 仙台物理化学研究所光动力学研究中心 日本仙台 980)

摘要 在 GaAs(001) 衬底上, 用分子束外延方法生长 MnTe 薄膜和 MnTe/ZnTe 等超晶格, 发现在 MnTe 外延层中可能出现的 bcc 晶畴, 在超晶格中得到抑制, 而且 MnTe 薄膜或超晶格中的 MnTe 层都不是严格的闪锌矿结构。通过比较 2K 下 MnTe/ZnTe 和 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te/ZnTe 的低温光致发光谱和反射谱, 发现 MnTe/ZnTe 的由应力造成的红移更大, 半宽也增大, 并对其发光峰位进行了理论计算。

PACC: 6865, 7550P, 7855E

1 引言

在含 Mn 的 II-VI 族稀磁半导体中, Zn_{1-x}Mn_xTe 以及由它所组成的超晶格是一类较特殊而迄今研究尚少的体系。对于 Zn_{1-x}Mn_xTe 的体材料, 只有当 $x < 0.63$ 时其晶体结构为闪锌矿型, 而 $x = 1$ 的 MnTe 具有六角形的 NiAs 型结构。采用分子束外延 (MBE) 这种非平衡态的生长方法, Durbin 等^[1] 和 Giebultowicz 等^[2] 在不同的衬底上制备出了 MnTe 闪锌矿单晶薄膜。这种结构的 MnTe 具有一些有趣的磁学特性。它是一种受抑海森堡反铁磁体系, 其最近邻作用并不形成稳定的基态, 而次近邻相互作用则形成反铁磁 III 基态。在 MnTe/ZnTe 多层膜中反铁磁层内的自旋方向总是平行于 MnTe 层的平面^[2]。另外在 MnTe/ZnTe 应变层超晶格中发现了二级磁相变, 而 MnTe 的体材料只有一级磁相变^[3]。除了磁学特性以外, 闪锌矿型 MnTe 是一种宽禁带半导体, 在 10K 时的能隙为 3.18eV (而六角 NiAs 相 MnTe 的能隙仅为 1.3eV^[1]), MnTe/ZnTe 异质结的能带偏移值大, 理论计算其无应力价带偏移可达 0.53eV^[4], 比同类的 Se 化物和 S 化物体系都大, 因而可以期望它有较强的量子限制效应, 可望在绿光波段下的发光器件中获得应用。但是对于 MnTe 和 MnTe/ZnTe 等超晶格的光学特性还很少有人研究, 理论预言的 MnTe/ZnTe 能带偏移, 特别是应变超晶格的能带变化, 还没有直接的实验验证。

凌 震 男, 1971 年出生, 硕士研究生, 主要从事 II-VI 族稀磁性半导体的分子束外延和特性研究
靳彩霞 女, 1969 年出生, 博士研究生, 现从事宽禁带 II-VI 族半导体的分子束外延和特性研究
1996-12-07 收到, 1997-03-28 定稿

本文报道了用 MBE 方法, 在 GaAs(001) 衬底上生长 MnTe 外延膜及相关超晶格, 从 X 射线衍射进行晶格结构分析, 探讨了可能存在的位错缺陷 利用低温的光致发光(PL)和反射谱, 发现了应力造成的峰位移动、半宽变化等现象, 并进行了理论分析

2 实验与分析

2.1 样品制备

MnTe 薄膜材料用 MBE 方法生长在 GaAs(001) 衬底上, 衬底经 H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O = 5 : 1 : 1 溶液腐蚀处理, 然后送入超高真空腔体, 在 580 °C 退火除去钝化层 由于 GaAs ($a = 0.3565\text{nm}$) 和 MnTe ($a = 0.634\text{nm}$) 晶格失配达 12%, 故在 GaAs 上先生长 500nm 的 ZnTe 缓冲层, 然后再生长 500nm 的 MnTe 外延层 类似地, 还在 GaAs(001) 衬底上生长了 MnTe/ZnTe 超晶格(20 周期)和 $\text{Zn}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}/\text{ZnTe}$ 超晶格(20 周期), 也都采用 ZnTe 为缓冲层

2.2 X 射线衍射对比研究 MnTe 和 MnTe/ZnTe 的晶向与位错

图 1 是 MnTe 薄膜样品的 X 射线衍射谱图, 可以清楚地辨认出分别来自 GaAs, ZnTe 和 MnTe 的(200), (400) 和(600) 诸峰 另外, 还可以看到较弱的 MnTe(310), MnTe(222) 峰, 其中 MnTe(310) 峰强度为 GaAs(600) 强度的 1/8 倍, 而(310) 峰是 bcc 结构区别于 fcc 和金刚石结构的特征峰^[5], 这表明有一些类 bcc 的晶畴存在

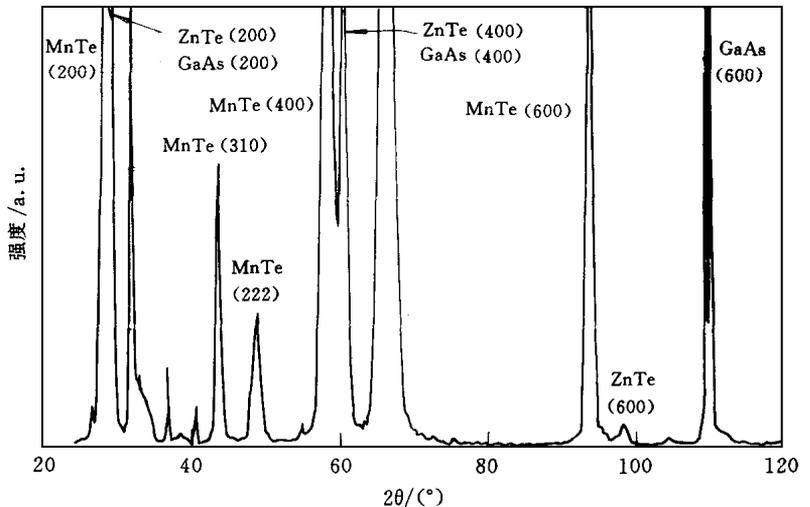


图 1 MnTe 薄膜的 X 射线衍射谱图

从 MnTe/ZnTe 超晶格的 X 射线衍射谱(图 2), 可看出与 MnTe 的谱图有以下区别: 第一, MnTe(310) 和 MnTe(222) 峰在超晶格中消失了(MnTe(310) 峰与 GaAs(600) 峰强度

比小于 1.4%), 表明超晶格的共度生长抑制了其它晶向的位错缺陷 第二, 超晶格的 X 射线谱中具有非常明显的卫星峰结构, 并可以区分来自 ZnTe 层和 MnTe 层的包络轮廓 从卫星峰的角距离容易得到超晶格的周期:

$$d = \frac{(n_1 - n_2)\lambda}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)} \quad (1)$$

取(200)附近的峰值 $2\theta_1 = 27.86^\circ$; $2\theta_2 = 27.16^\circ$; $n_1 - n_2 = 1$, 且 $\lambda = 0.154\text{nm}$, 可以得到 $d = 13\text{nm}$. 根据生长条件以及卫星峰包络的展宽情况, 可推断该超晶格为 MnTe(5nm)/ZnTe(8nm).

从两者的 X 射线衍射谱还可以看出一明显特点: 无论是来自薄膜中的 MnTe 峰, 还是

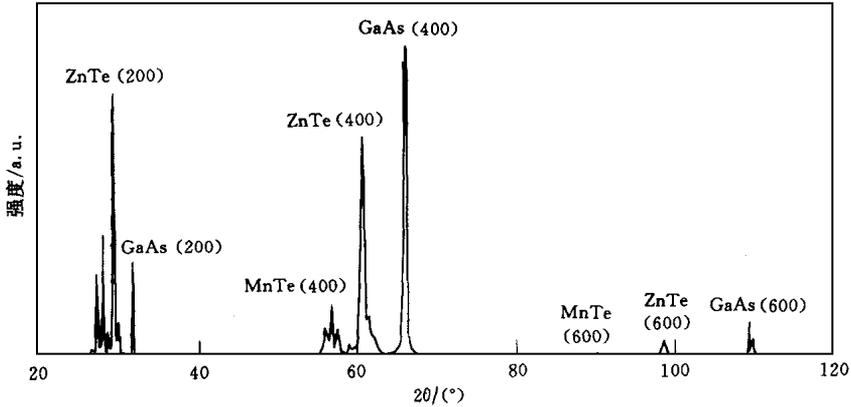


图 2 MnTe/ZnTe 超晶格的 X 射线衍射谱图

超晶格 MnTe 层卫星峰包络极大值, 它们的 (400) 峰与 (200) 峰相对强度比均小于 1 (见表 1).

表 1 MnTe 薄膜和 ZnTe/MnTe 超晶格的 I(400)/I(200) 比值

	GaAs	ZnTe(缓冲层+ SL 包络)	MnTe(SL 包络)
MnTe 薄膜	8.5	1.1	0.74
MnTe/ZnTe 超晶格	3.2	0.84	0.43

由闪锌矿结构的衍射结构因子^[5]:

$$F(hkl) = 4\{f_1(\mu) + f_2(\mu)\exp[\frac{\pi i}{2}(h + k + l)]\} \quad (2)$$

其中 $f_1(\mu)$ 、 $f_2(\mu)$ 为两种原子的原子散射因子. 由上式可知 $(hkl) = (400)$ 应是衍射极大值, 而现在 MnTe 的 $I(400)/I(200) < 1$, 说明它偏离了严格的闪锌矿结构, 一个可能的解释是: MnTe 层中的原子配位数仍是 4, 但其键的伸展方向由于应力的作用而发生了形变

3 T = 2K 下 MnTe/ZnTe 和 Zn_{0.8}Mn_{0.16}Te/ZnTe 的 PL 与反射谱

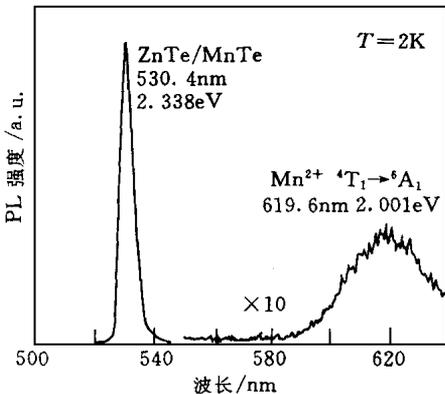


图 3 MnTe/ZnTe 超晶格的光致发光谱

图 3 为 MnTe (5nm)/ZnTe (8nm) (20 周期) 样品 2K 下的 PL 谱, 峰值 2.338eV. 在 2.001eV 处有一较弱的, 半宽很大的峰, 对应于 Mn²⁺ 的 ⁴T₁ - ⁶A₁ 跃迁. 作为比较, 图 4 是一块 Zn_{0.8}Mn_{0.16}Te (12nm)/ZnTe (12nm) (24 周期) 的 PL 谱, 它具有 2.379eV 和 2.367eV 两个发光峰, 一般认为是分别来自重空穴和轻空穴与导带之间的激子峰^[6]. 在应力作用下, 轻重空穴的带边移动使子能级的位置发生反转, 造成轻空穴能级上的布居数占优势, 故我们认为能量较低的峰为 1h 峰. 相比之下可见, MnTe/ZnTe 的发光峰能量更低, 这是由于 ZnTe 与 MnTe 的晶格失配

比 ZnTe 与 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te 的更大, 应力造成的价带分裂更大所致 此外, MnTe/ZnTe 发光峰不具有双峰结构, 且其半宽(22meV)比 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te/ZnTe 发光峰的半宽(6meV)更大

从低温反射谱也可进行一些比较 图 4 中 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te/ZnTe 超晶格高能发光峰(hh)处对应反射谱中一个较细锐的峰, 而图 5 中 MnTe/ZnTe 在发光峰高能端的反射谱虽也有峰, 但并不对应 hh 发光峰, 而且其发光峰位处的反射谱呈一较宽的谷, 也表明了其吸收和弛豫过程要比 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te/ZnTe 样品显著

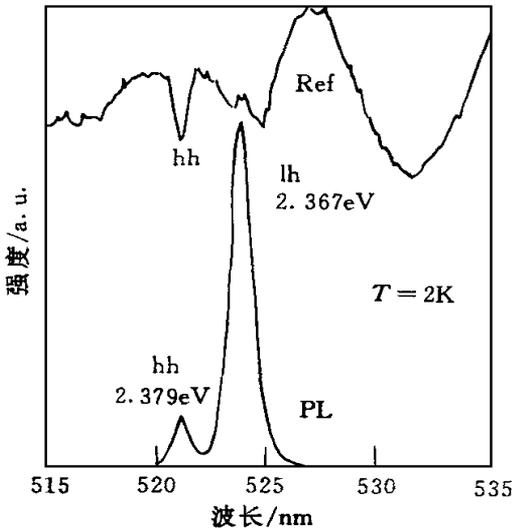


图 4 Zn_{0.84}Mn_{0.16}Te/ZnTe 超晶格的光致发光谱(PL)和反射谱

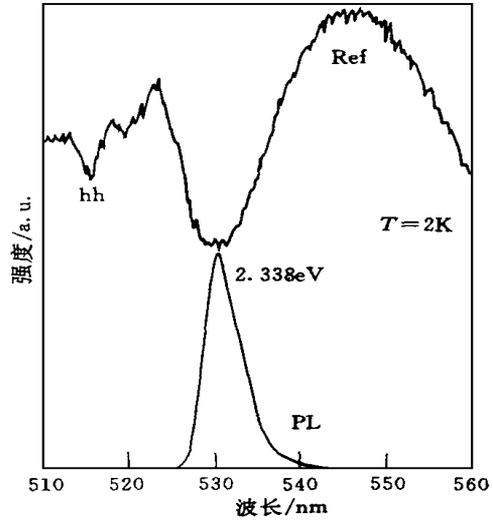


图 5 MnTe/ZnTe 超晶格的光致发光谱(PL)和反射谱

对 MnTe(5nm)/ZnTe(8nm) 样品的 PL 发光峰位进行了理论计算 考虑该超晶格阱垒层都发生相对应应变, 其中阱层(ZnTe) 轻空穴 lh 的禁带宽度变化值为^[7]:

$$\Delta E_g(lh) = [-2a(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}) - b(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}})]\epsilon \quad (3)$$

其中 $a = -6.62\text{eV}$; $b = -1.26\text{eV}$; 弹性系数 $C_{11} = 7.13 \times 10^{10}\text{N/m}^2$, $C_{12} = 4.07 \times 10^{10}\text{N/m}^2$ ^[8], 应变 $\epsilon = -1.1\%$, 从而得到 $\Delta E_g(lh) = -91.7\text{meV}$.

利用有效质量近似, 求解推广的 Kronig-Penney 模型^[9], 分别求出导带电子第一子能级 $E_{n1} = 29.7\text{meV}$, 价带 lh 第一子能级 $E_{lh1} = 28.4\text{meV}$. 另外, PL 峰还涉及一项激子束缚能 E_{ex} , 故最终计算出的峰位为:

$$E_{th} = E_g + \Delta E_g(lh) + E_{n1} + E_{lh1} - E_{ex} \quad (4)$$

各能量之间的关系如图 6 所示 如果选取不同的价带偏移进行计算, 发现在有应力情况下第

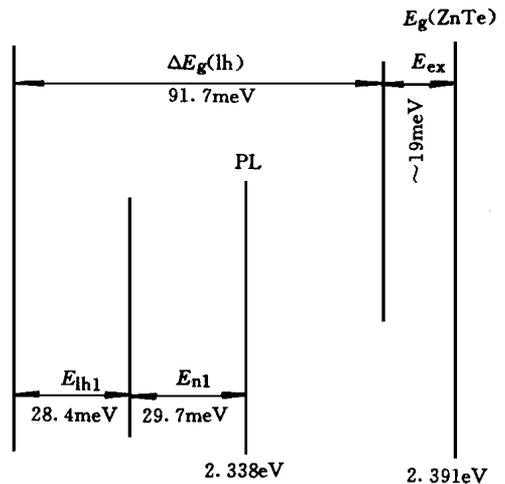


图 6 PL 发光峰的能量关系示意图

一子能级随价带偏移的变化甚微(变化范围小于 5meV), 考虑到计算中有关 MnTe 的一些参数因未知而采用近似值, 故从这个小的变化范围还不足以精确定出价带偏移值

4 结 论

在 $\text{GaAs}(001)$ 衬底上以 ZnTe 为缓冲层, 用分子束外延方法生长了 MnTe 薄膜和 MnTe/ZnTe , $\text{Zn}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}/\text{ZnTe}$ 超晶格, 利用 X 射线衍射发现 MnTe 薄膜中存在 bcc 晶畴, 且 MnTe/ZnTe 晶向优于 MnTe 薄膜, 而两样品中 MnTe 层都不是严格的闪锌矿结构. 比较了 MnTe/ZnTe 和 $\text{Zn}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}/\text{ZnTe}$ 的低温光致发光谱和反射谱, 发现 MnTe/ZnTe 的发光峰的应力红移和半宽增大, 双峰结构消失, 并对其发光峰进行了理论计算

参 考 文 献

- [1] S. M. Durbin *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1989, **55**(20): 2087.
- [2] T. M. Giebultowicz *et al.*, *Phys Rev. B*, 1993, **48**(17): 12817.
- [3] P. Klosovski *et al.*, *J. Appl Phys*, 1991, **70**(10): 6221.
- [4] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys Rev. B*, 1996, **53**(16): R10457.
- [5] L. E. Murr, "Solid-State Electronics", Marcel Dekker, inc., 1978: 71.
- [6] O. Goede *et al.*, *Superlattice and Microstructure*, 1992, **12**(3): 351.
- [7] H. A. Sai and K. Oe, *J. Appl Phys*, 1983, **54**(4): 2052.
- [8] "Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", Springer Verlag, 1982, **17b**: 311.
- [9] G. Bastard, *Phys Rev. B*, 1981, **24**: 5693.

Growth and Optical Properties of MnTe Epilayer and Related Superlattices Grown on $\text{GaAs}(001)$

Ling Zhen¹, Jin Caixia¹, Yu Gencai¹, Wang Jie¹, Shen Xiaoliang² and Zhang Baoping³

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

(2 *Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433*)

(3 *Photodynamics Research Center, The Institute of Physical and Chemical Research, Sendai 980, Japan*)

Received 7 December 1996, revised manuscript received 28 March 1997

Abstract MnTe epilayer and related superlattices were grown on $\text{GaAs}(001)$ substrates by molecular beam epitaxy. bcc domain is found as a possible dislocation in MnTe epilayer, and it can be avoided in MnTe/ZnTe superlattice. Both the epilayer and MnTe layers in the superlattice are not of rigorous zinc-blend structure. By comparing the photoluminescence and reflection spectra of MnTe/ZnTe and $\text{Zn}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}/\text{ZnTe}$ at 2K, a larger strain-induced red shift and a larger FWHM are found in MnTe/ZnTe superlattice. Finally, a theoretical calculation of its luminescence peak is given.

PACC: 6865, 7550P, 7855E