

Al_xGa_{1-x}As-GaAs 多层量子阱 结构的流体静压光荧光研究

赵学恕 李国华 韩和相 汪兆平

陈宗圭 孙殿照 孔梅影

(中国科学院半导体研究所)

唐汝明 王丽君

(中国科学院物理研究所)

1985年9月10日收到

本文对 Al_xGa_{1-x}As-GaAs 多层量子阱结构的子带间跃迁能的压力关系做了 77K 低温下的光荧光光谱研究。实验结果表明，未掺杂的量子阱的非本征发光主要来自缺陷的束缚激子 d^0x 。 d^0x 束缚激子态在量子阱中的压力系数 (5 meV/kbar) 与体材料中的压力系数 (2.7 meV/kbar) 的比较表明，在量子阱中深中心发生了浅化。通过对不同子带间跃迁能的压力关系测量给出了 GaAs Γ 谷相应能量点的压力系数，结果表明 Γ 谷并不是以同一压力系数移动的刚性球。最后测量了量子阱的发光强度随压力的变化。

一、引言

用 MBE 或 MOCVD 技术把禁带宽度不同的 Al_xGa_{1-x}As 和 GaAs 交替地外延在 GaAs 衬底上。如果 GaAs 层的厚度小于电子的平均自由程时，则 GaAs 中导带电子和价带空穴在外延生长方向的运动将因受势垒的限制而重新量子化，形成了一些分立的子能带，这样就形成了超晶格的量子阱结构。如果用三维无穷势的扁盒子来模拟这种结构，则电子的本征能量是

$$E = E_* + \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2).$$

其中 E_* 是电子在 z 方向(外延生长方向)无穷势能阱中的本征值，

$$E_* = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L_z} \right)^2,$$

第二项则是电子在 x 、 y 平面内运动的子能带。选择不同的 L_z 就等效于在原方势阱盒中的抛物线能面上截取不同的 x 、 y 子能带。结果使三维的连续态密度变成了二维台阶式态密度^[1]。因子带中的电子和空穴的运动受到势垒的限制，使电子和空穴的子带间本征跃迁(满足选择定则 $\Delta n = 0$) 占主导地位，从而有效地提高了发光效率。同时通过改变阱宽可调节子带间的能量，实现所需频率的要求。这些特点使超晶格结构成为量子激光器发展的理想材料。

超晶格结构的上述特征也为基础物理的研究提供了重要领域。例如二维系统中杂质态的性质^[2]，声子的色散关系^[3]都已成为理论和实验研究的重要课题。我们试图通过对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ 多层量子阱结构的流体静压光谱研究讨论如下三个问题。

1. 未掺杂量子阱中的非本征发光峰的来源及其压力下的特征。
2. 借助量子阱结构测量 GaAs Γ 谷不同能量点对压力的响应。
3. 量子阱发光强度的压力行为。

二、实验方法

实验样品由本室的 MBE 组生长。衬底温度为 680°C ， Ga 、 Al 和 As 束流所对应的等效压强分为 680°C ， Ga 、 Al 和 As 束流所对应的等效压强分别为 1.8×10^{-7} 、 6.8×10^{-8} 和 $1-2 \times 10^{-9}$ 托。首先在半绝缘层，再生长约 1000\AA 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层，接着交替地生长 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 。为了避免量子阱之间的耦合，实验样品的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 限制层厚度均为 300\AA ，最后生长约 1000\AA 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 保护层。所有样品都不是掺杂的。用 Raman 光谱测量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 x 值为 0.36。

压力装置采用金刚石对顶压结构，实验方法和光路系统详见[4]。用 Ar^+ 激光器的 5145\AA 线作激发光，激发强度为 10^3W/cm^2 。为了同时测量 GaAs 衬底的压力系数，在每个压强下用 He-Ne 激光器激发阱宽 29\AA 的样品，以获得较强的 GaAs 衬底的荧光。荧光通过 DGM1000 双光栅单色仪分析。用在整个能量范围响应平坦的 RCA C31034A 光电倍增管检测，再送光子计数器处理。

三、实验结果和讨论

在零压下对实验所用三个样品做了 77K 低温光荧光测量。 $n = 1$ 的电子和重空穴子带间自由激子的发光记作 E_{1h} 。三个样品的 E_{1h} 值分别为 1.722eV 、 1.580eV 和 1.546eV 。用 He-Ne 激光器测量的 GaAs 带边发光峰是 1.518eV 。设电子子带距导带底的能量为 ΔE_{ee} ，空穴子带距价带顶的能量为 ΔE_{hh} ，则 $E_{eh} - E_g^{\text{GaAs}} = \Delta E_{ee} + \Delta E_{hh} - E_{ee}^*$ 是实验上确定的量， E_{ee}^* 是第 n 个子带间自由激子束缚能。为求得量子阱的参数，需要求解一维有限方势阱的量子力学方程

$$\alpha \operatorname{tg} \alpha = \beta \quad \text{对 } n = 1, 3, 5 \dots \text{的偶宇称态} \quad (1)$$

和

$$\alpha \operatorname{ctg} \alpha = -\beta \quad \text{对 } n = 2, 4 \dots \text{的奇宇称态}$$

其中

$$\alpha = (L_z^2 m_1^* \Delta E_n / 2\hbar^2)^{1/2}$$

$$\beta = [L_z^2 m_2^* (V - \Delta E_n) / 2\hbar^2]^{1/2}$$

V 是势阱深度，按 Dingle 给出的 $E_g^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} - E_g^{\text{GaAs}} = (1.55x + 0.37x^2)\text{eV}$ 的 85% 作为电子势垒高度、而 15% 作为空穴的势垒高度。 m_1^* 是 GaAs 中载流子的有效质量， m_2^* 是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中载流子的有效质量。考虑到 GaAs Γ 谷的非抛物线性，采用 $K \cdot P$ 方

法的有效质量修正^[3]:

$$m_e^*(E) = 0.0665 + 0.0436E + 0.236E^2 - 0.147E^3$$

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中载流子的有效质量随组分 x 的变化按 GaAs 到 AlAs 的线性近似为:

$$m_e^* = 0.065 + 0.835x$$

$$m_h^* = 0.45 + 0.302x$$

表 1 量子阱结构的参数

$L_s(\text{\AA})$	$\Delta E_{so}(\text{meV})$	$\Delta E_{sh}(\text{meV})$	$\Delta E_{so} + \Delta E_{sh}(\text{meV})$	实验值(meV)
29 $n=1$	177	30	207	204
75 $n=1$	58	9	67	62
130 $n=1$	25	4	29	28
$n=2$	90	14	104	94

对三个实验样品,用方程(1)拟合的阱宽和子带能如下表 L_s 为 29 Å, 75 Å 和 130 Å 的三个样品的生长周期分别为 30, 15 和 10。目前对不同阱宽的自由激子束缚能尚无准确数值。一般说来阱宽变窄,电子和空穴的库伦能增加,导致束缚能比体材料的(4meV)大些。总之表 1 的量子阱参数基本上是合理的。

三个样品的流体静压光荧光实验结果如下。

(a) 关于未掺杂量子阱结构中非本征光谱

图 1 表示 $L_s = 29 \text{ \AA}$ 的量子阱结构的各发光峰随压力变化情况。图 2 给出三个量子阱结构的各发光峰能量随压力的变化情况。图 1 的常压光荧光谱中有两个峰,其能量分别为 1.914eV 和 1.722eV,两个峰的积分强度比为 5/100。根据上面的计算,能量为 1.722eV 的峰是量子阱中唯一的 $n = 1$ 的电子和 $n = 1$ 的重空穴的自由激子发光峰 E_{1s} 。能量为 1.914eV 的峰比 $\text{Al}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}$ 的带边低 68meV,是来自保护层或势垒层中的非本征发光过程。在压力作用下它以 2.7meV/kbar 的速率向高能移动,而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Γ 谷的压力系数近似于 GaAs Γ 谷的 10.5meV/kbar。这说明,1.914eV 的态并不是跟随 Γ 谷的浅态,而是一个深发光中心。外延生长样品时并没有掺杂,不可能有如此强的深杂质发光中心。但从生长样品时源的速流来看,相对于 As, Ga 和 Al 是低 2—3 量级的负压,很可能产生 Ga 空位。因此我们把 1.914eV 的发光峰归结为保护层中中性 Ga 空位的束缚激子发光,并记为 d^0x 。保护层厚度近 1000 Å,不存在量子尺寸效应。这个压力系数反映了体材料里中性 Ga 空位短程势束缚激子的压力特点,和 GaAs 中 N 等电子陷阱的束缚激子的压力系数 2.8meV/kbar 相近。当压力大于 8kbar 时 d^0x 峰就消失,说明此时 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 已由直接带变成间接带。

随压力增加 E_{1s} 峰以 9.5meV/kbar 的速率向高能移动。当压力大于 13kbar 时,在 E_{1s} 的低能端出现一个新的发光峰,其压力系数是 5meV/kbar。由图 4 的发光强度随压力变化曲线可以看出,在这个压力范围, Γ 子带的电子已向 X 子能谷和势垒层的 X 谷转移,所以已不能被势阱有效地束缚,从而降低了量子阱中自由激子的本征发光过程并使非本

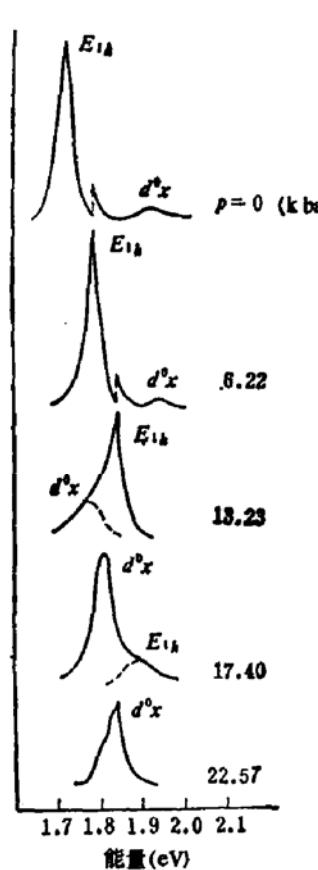


图 1 $L_z = 29 \text{ \AA}$ 的量子阱结构的各发光峰随压力变化。

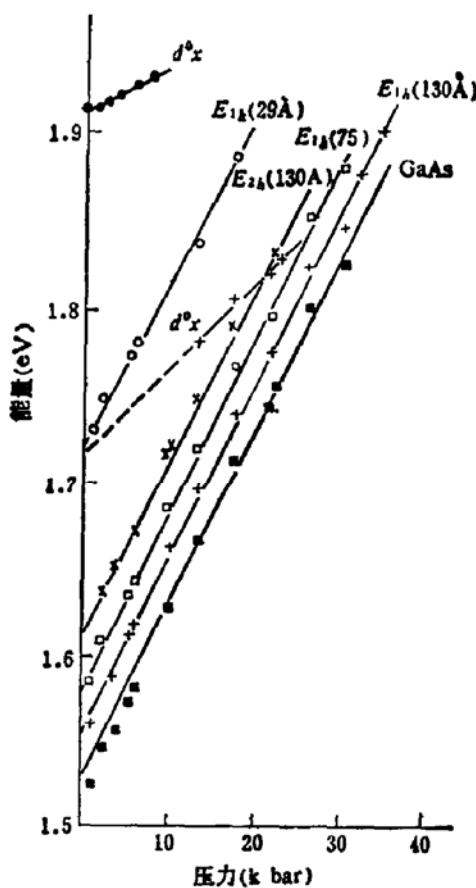


图 2 三个量子阱结构的各发光峰随压力的变化。

征发光过程逐渐增强。当压力大于 20kbar 时, 完全由量子阱中的自由激子的本征发光过程转变为束缚中心的非本征过程。根据理论计算, 有效质量近似仍适用于量子阱中的浅杂质。如果这个非本征过程产生于受主或施主则它的压力系数至少要和第一个子带的压力系数相近 (9.6 meV/kbar)。所以这个峰是量子阱中深态发光中心所产生的。如同前面对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 保护层中 d^0x 峰的讨论, 我们认为这个峰是由 GaAs 量子阱中中性 Ga 空位的束缚激子产生的。如果把它的压力关系线性地外推到常压时其束缚能为 8 meV 。Jung^[6,7] 等在实验中也观察到低于第一个子带 $8-19 \text{ meV}$ 的发光峰, 随量子阱宽度变窄它逐渐地消失在 $n=1$ 的自由激子峰之中。通过改变激发强度的实验, 他们认为这个峰是 Ga 空位的束缚激子产生的。Miller^[8] 在未掺杂的量子阱也观察到这个发光峰, 并按照 Bastard^[9] 的理论把它归结为量子阱边界上的残余碳受主的发光过程。虽然在能量上和边界上的受主束缚能的计算相符, 但它的压力行为和浅杂质完全不同。从图 1 中 22.75 kbar 压力下的发光谱可以看出, 它在能量上是不对称的, 低能边有些模糊的声子结构。这说明, 在未掺杂的量子阱中低于第一子能带跃迁能 $8-19 \text{ meV}$ 的发光峰实际上产生于 Ga 空位的束缚激子。

同是中性 Ga 空位的束缚激子, 在体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的压力系数是 2.7 meV/kbar , 而在量子阱中却是 5 meV/kbar (均参照价带重空穴而言)。根据我们对 GaAs 和 GaP 中 N 等电子陷阱的研究, 这种短程势束缚激子的电子波函数主要是 X 谷的 Bloch 函数组成。

在压力下其能量随 X 谷态密度的重心移动, 而波函数中 Γ 谷的成分较少。所以尽管 Γ 谷的压力系数大, 但对深中心压力系数的贡献却不大。然而按能带的有效质量近似, 体 GaAs 的六个等价的 X 谷折迭到量子阱中形成两个低能的重有效质量 X 子能谷和四个高能轻有效质量 X 子能谷。同时 Γ 子带有效质量也有所增加。相比之下量子阱中深中心的电子波函数的 X 谷成份大大下降, 而 Γ 谷的成份相应增加。阱越窄这种倾向越显著。结果导致量子阱中深中心的压力系数增加。也就是说, 在量子阱中深中心的特征, 即电子波函数的局域性和强的电声子耦合都降低了、导致深中心发生浅化。

总之, 量子阱的宽度越窄对载流子的限制就越强, 自由激子的本征过程也就越占优势(见图 4)。同时阱宽的起伏和阱壁的不平整也使发光峰的半宽度增加。这时一些非本征过程都被自由激子的本征过程所淹没。为研究窄量子阱中的非本征过程, 须降低载流子的限制使非本征过程占主导(体材料的特征)。从这个意义上讲, 压力光谱是研究超晶格中杂质态的一种有效方法。

(b) GaAs Γ 谷不同能量点对压力的响应

到目前为止, 人们所能了解的就是布里渊区中导带各极小点的压力系数。如 GaAs Γ 谷极小点的压力系数为 10.5 meV/kbar , X 谷极小点的为 -1.45 meV/kbar , L 谷的为 4.5 meV/kbar 。那么是不是每个能谷都像刚性球以相同的压力系数移动, 这是人们一直关心的问题。Yang^[10](杨桂林) 在解释 GaP 中 N 等电子陷阱的压力行为时, 根据能谷曲率随压力的变化, 提出同一能谷内各不同能量点对压力的响应不同。以此为基础计算的 N 等电子陷阱的压力行为和实验符合的相当好, 说明这种假设有一定的合理性。正如在引言中所述, 超晶格量子阱结构的特征使人们有可能从实验上近似地测量 Γ 谷中不同能量点的压力系数。如果把量子阱各子带看成是从体材料 Γ 谷相应能量截取的二维子带, 则量子阱各子带的压力系数就近似地反映 Γ 谷中相应能量点的压力系数。

下表是根据图 2, 用最小二乘法拟合的三种量子阱各子能带跃迁能的压力系数。Wolford^[11] 用实验证实, 重空穴的有效质量不随压力变化。因此我们可以认为重空穴子带随压力变化很小, 压力系数的变化主要来自导带。从表中可以清楚地看出, 电子子带能量越大压力系数越小。但量子阱中子带的压力系数并非就是 Γ 谷相应能量的压力系数, 还须考虑如下的修正。由于静压使量子阱宽度变窄(即 $\Delta L_s = L_s \cdot K \cdot P$, K 是 GaAs 的压缩率, 约为 $1.34 \times 10^{-3}/\text{kbar}$ ^[12], P 是以 kbar 为单位的压强), 导致各子带能随压力增加。如果采用无穷势阱近似, 并以阱宽作变量对束缚能微商, 近似估计这个效应对压力系数的贡献。则有

$$\Delta E_i/P = -2E_{i0} \cdot K$$

其中 E_{i0} 是零压时第 i 个束缚态能量。因此须从压力系数的实验值减去由于势阱变窄而产生的子带能增加的部分。前面提到当压力大于 8 kbar 时 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 保护层已转变成间接带。如果认为电子势阱深度取决于 GaAs Γ 谷极小值和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{AsX}$ 谷极小值的差, 则进一步增加压力将使阱深降低(因 X 谷的压力系数是负的)导致势阱中电子能级相对下降。实验上观察到当保护层由直接带隙转变间接带隙时, 量子子带间跃迁能将出现强烈的非线性。但三个量子阱的压力实验并没有观察到这种非线性。这说明阱内的电子

表 2 量子阱各子带跃迁能的压力系数

$L_z(\text{\AA})$	$\Delta E_{ss}(\text{meV})$	压力系数 (meV/kbar)	
		实验值	修正后的值
29	$\Delta E_{1s}: 177$	9.60	9.13
75	$\Delta E_{1s}: 58$	10.10	9.95
130	$\Delta E_{1s}: 25$	10.30	10.23
	$\Delta E_{2s}: 90$	9.98	9.79
GaAs		10.50	

所感受到的势在所有情况下都是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 Γ 谷和 GaAs Γ 谷极小值之差，而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Γ 谷和 GaAs Γ 谷的压力系数近似相等^[12]，因此电子势阱深度是不随压力变化的，即使在 8kbar 之后保护层转变成间接带也不影响势阱中电子子能带。做了如此修正后的压力系数列于表 2。因在压力作用下 Γ 谷的曲率随时发生变化，使量子阱子带有效质量发生变化，从而自动调节其能量位置。所以准确地测量 Γ 谷中不同能量点的压力系数是有困难的。但从图 3 的实验结果可以定性地说明 Γ 谷不是一个刚性球。态密度小的底部压力系数最大。随能量升高，非抛物线性增加，态密度变大，压力系数开始变小。

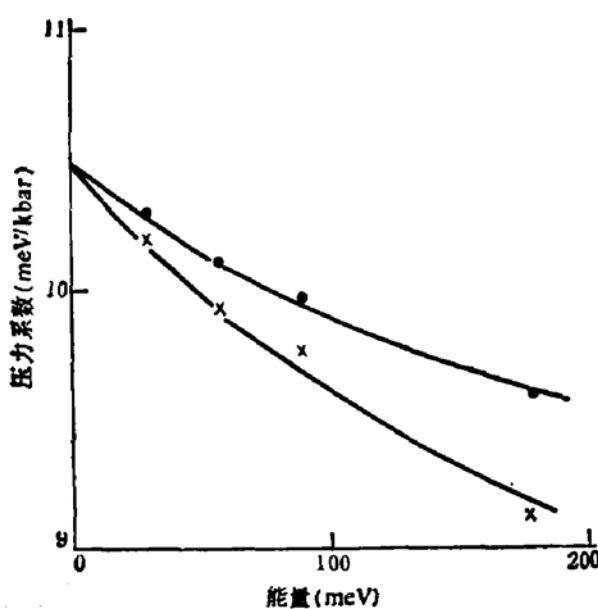


图 3 不同能量的电子子带的压力系数
● 代表实验测量值，×是修正之后的值。
能量从导带的 Γ 点算起。

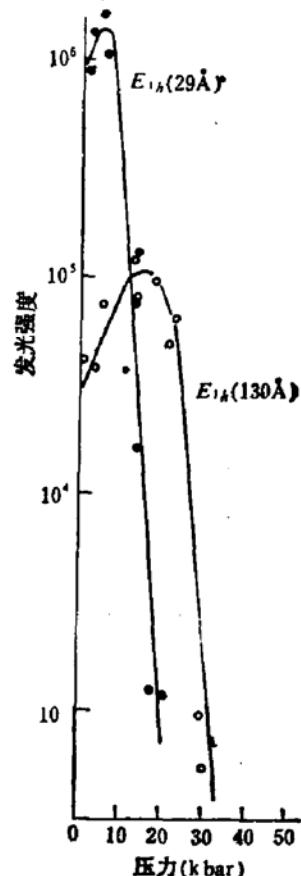


图 4 29 Å 的量子阱和 130 Å 的量子阱的发光强度和压力的关系

(c) 关于量子阱的发光强度

图4给出 $L_s = 29 \text{ \AA}$ 和 $L_s = 130 \text{ \AA}$ 的两个量子阱结构 $n = 1$ 的自由激子发光强度同压力的关系。在所有压力下保持激发强度恒定 ($\sim 10^3 \text{ W/cm}^2$)，并把两个样品放在同一个压室里，以保持测量条件一致。

两个量子阱发光强度的共同特点是，开始时随压力增加而增加，而后在某个压强下达到极大值(对 29 \AA 的量子阱为 6 kbar ，对 130 \AA 为 15 kbar)然后随压力进一步增加发光强度迅速下降。发光强度为极大值时，两个量子阱 $n = 1$ 的子带跃迁能分别为

$$E_{1A}(29 \text{ \AA}) = 1.799 \text{ eV}, \quad E_{1A}(130 \text{ \AA}) = 1.708 \text{ eV}.$$

虽然这两个量子阱的参数相差较大，但出现极大值的能量相近。这说明在这个能量激发的非平衡电子的费米能级已和子带的X谷简并，电子开始从子带的 Γ 谷向X谷转移。随压力增加两个谷的能量差缩小，转移速率增加，使发光强度迅速下降。这说明如果用GaAs作量子阱激光器材料，以发光强度下降到常压下的值为限，其有效可用能量上限约为 1.8 eV 。

两个量子阱的发光强度关系说明，在两个量子阱发光体积相同的情况下，窄的量子阱对载流子限制的更厉害。自由激子半径变小，更接近二维的极限值——体态的 $1/2^{[13]}$ 。从而强化了自由激子的跃迁几率，使发光强度增强。

四、结 论

本文通过对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ 量子阱结构的静压光荧光研究证实，在未掺杂的量子阱中低于第一个子带跃迁能 $8-9 \text{ meV}$ 的发光峰不是产生于量子阱中残余受主，而是来自中性 Ga 空位的束缚激子。根据这个深中心在体材料和量子阱中的不同压力系数说明量子阱中的深中心特征发生浅化。

通过量子阱不同子能带压力系数可从实验上近似地给出体材料 Γ 谷相应能量点的压力系数。说明了 Γ 谷不是作为刚性球以相同的压力系数变化，而是随能量的增加态密度变大，压力系数下降。

作者对黄昆教授所给予的指导和讨论表示诚挚的感谢。感谢王炳燊、任尚元提出的宝贵建议。

参 考 文 献

- [1] R. Ding'e, in *Festkorperprobleme*, ed. by H. J. Queisser, 15(1975) 21.
- [2] R. L. Greene and K. K. Bajaj, *Solid State Commun.*, 53, 1003(1985).
- [3] B. Jusserand et al., *Superlattices and Microstructures*, 1, 61(1985).
- [4] X. S. Zhao et al., *Chin. Phys. Lett.*, 1, 15(1984).
- [5] S. Chaudhuri and K. K. Bajaj, *Phys. Rev.*, B29, 1805(1984).
- [6] H. Jang, A. Fischer and K. Ploog, *Appl. Phys.*, A33, 97(1984).
- [7] H. Jang, A. Fischer and K. Ploog, *Appl. Phys.*, A33, 9(1984).
- [8] R. C. Miller et al., *Appl. Phys. Lett.*, 41, 374(1982).
- [9] G. Bastard, *Phys. Rev.*, B24, 5693(1981).
- [10] G. L. Yang, *Chin. Phys. Lett.*, 2, 197(1985).

- [11] D. J. Wolford and J. A. Bradley, *Solid State Commun.*, **53**, 1069(1985).
 [12] J. P. Leburton and K. Kahn, *Superlattices and Microstructures*, **1**(1985) 49.
 [13] E. Q. Gobet *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1588(1983)

Photoluminescence Studies of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ As-GaAs Multiple Quantum Well Structures under Hydrostatic Pressure

Zhao Xueshu, Li Guohua, Han Hexiang, Wang Zhaoping, Chen Zonggui,
 Sun Dianzhao, Kong Meiyi

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Tang Ruming and Wang Lijun
 (Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The pressure dependence of the transitions between the sub-bands in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ As-GaAs multiple quantum well structures has been studied through the photoluminescence measurements at 77 K. The experimental results show that the extrinsic luminescence in the undoped quantum well structures is mainly due to the excitons d^0x bound to defects. Comparing its pressure coefficient of 5 meV/kbar with the pressure coefficient of 2.7 meV/kbar in bulk GaAs, the deep impurity states appear to be shallowized in quantum well. The pressure coefficients of the different points in Γ valley of GaAs were approximately given through the measurements of the pressure behavior for the transitions between the different sub-bands. The results show that the Γ valley is not a rigid sphere with the same pressure coefficient. Finally the pressure behavior of luminescence intensity was measured.