

CdTe/ZnTe 应变量子阱的静压光致发光研究*

李国华 韩和相 汪兆平

半导体超晶格国家重点实验室，中国科学院半导体研究所，北京 100083

李杰 何力 袁诗鑫

中国科学院上海技术物理研究所，上海 200083

(1991年11月22日收到，1992年3月4日收到修改稿)

在 77K 和 0—50kbar 静压范围内研究了阱宽分别为 $m = 4, 8, 12$ 个单原子层的 $(\text{CdTe})_m / (\text{ZnTe})_n$ 应变量子阱的静压光致发光。在常压下， $m = 8$ 和 12 的量子阱的发光峰比 $m = 4$ 的量子阱的发光峰显著变宽。表明在这两个阱中应变已发生弛豫。用 Kronig-Penney 模型计算的峰值能量证实了这一点。在所测静压范围内峰宽无明显增加。它们的压力系数从 $m = 12$ 的 6.81 meV/kbar 增加到 $m = 4$ 的 8.24 meV/kbar 。计算表明，势垒高度随压力增加而增加是使压力系数随阱宽减小而增加的主要原因。

PACC: 7320, 7855, 6250

一、引言

随着分子束外延技术的发展，已经可以实现晶格常数不相等的两种材料之间的异质生长。在适当的条件下，这种异质结构仍然可以有相当高的晶体质量。因而可以有很好的光学特性并有广泛的器件应用前景。 CdTe/ZnTe 就是近几年发展起来的晶格不匹配的异质结构之一。由于它的发光波段在黄绿光范围内。因此在光电器件方面有相当大的实用价值。

由于 CdTe 和 ZnTe 的晶格常数相差很大(约 6%)，在异质生长时 CdTe 或 ZnTe 层中将产生很大的弹性应变。这种应变将引起能带结构的畸变从而使 CdTe/ZnTe 量子阱出现许多新的特点。另一方面，这样大的应变很容易通过产生大量位错而弛豫，造成晶体质量和光学性质的下降。Cibert 等^[1]曾从不同阱宽的 CdTe/ZnTe 量子阱的光致发光研究中发现它的临界厚度约 5 个单分子层。超过这个厚度，应变就要发生弛豫。

静压下的光致发光是研究半导体超晶格量子阱的能带结构和光学特性的有力工具之一。对于晶格匹配的 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^[2-4] 和 GaAs/AlAs ^[5] 体系以及晶格不匹配的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[6, 7] 体系已有不少研究。发现在 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 GaAs/AlAs 体系中，光致发光峰的压力系数随阱宽减小而减小。而在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 体系中，压力

* 国家自然科学基金资助项目。

系数随阱宽减小而增加。据我们所知, 对 CdTe/ZnTe 体系中压力系数随阱宽的变化还未见有报道。

本文介绍了在 77K 和 0—50kbar 静压范围内对 CdTe/ZnTe 应变量子阱的静压光致发光研究。样品中长有阱宽分别为 4、8、12 个单分子层的三类量子阱(每个单分子层约 3.2 Å)。其中 $m = 8, 12$ 二个阱的发光峰已经变宽, 说明在这二个阱中已有应变弛豫发生。但在所测压力范围内发光峰并未进一步展宽。测量结果表明在 CdTe/ZnTe 体系中, 光致发光峰的压力系数随阱宽的减小而增加。与 $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ 体系相似而与 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 体系相反。用 Kronig-Penney 模型并考虑了应变效应计算的结果表明, 势垒高度随压力的增加是压力系数随阱宽减小而增加的主要原因之一。

在第二节中介绍样品结构及实验细节。第三节介绍实验结果。第四节介绍光致发光峰峰值位置和压力系数的计算结果。

二、实验细节

样品用沈阳科仪厂生产的 FW-III 型 MBE 系统生长。在(001)晶向的 GaAs 衬底上首先生长 0.5—1 μm 的(001)ZnTe 缓冲层。生长温度 310—340°C, 然后依次生长二个阱宽为 12 个单原子层, 三个阱宽为 8 个单原子层和四个阱宽为 4 个单原子层的量子阱。垒宽均为 60 个单分子层(约 200 Å)。在生长量子阱时采用了原子层外延技术。用反射式高能电子衍射(RHEED)来控制层厚。在 CdTe 和 ZnTe 层生长之间的时间间隔为 2 秒钟。生长温度为 230—270°C。详细生长细节见文献[8]。

样品用机械抛光的方法从背面减薄至约 40 μm 厚。然后切成约 100 μm 见方的小块, 装入金刚石对顶钻压室中。在压室中还装入一小粒红宝石作压力定标用。传压媒质为 4:1 的甲醇乙醇混合液。金刚石压室浸泡在液氮中进行 77K 测量。

光致发光谱在自建的显微光谱系统上测量。用光谱物理公司的 165 型氩离子激光器的 457.9nm 线作激发光源。至样品上功率约 8 mW。用 JY 公司的 BH-2 显微光路系统收集荧光, GDM1000 双光栅单色仪分光, RCAC31034A 光电倍增管及 PAP 1112 光子计数系统接收。在测量光致发光谱的同一系统上还用一白炽灯作光源测量 GaAs 衬底的透射光谱。

三、实验结果

图1给出了 CdTe/ZnTe 应变量子阱在几个压力下的光致发光谱。常压下的光致发光谱由三个峰构成, 分别对应于 $m = 4, 8, 12$ 的 $(CdTe)_m/(ZnTe)_n$ 应变量子阱中的导带第一子带到底空穴第一子带间的跃迁。其中能量最高的 E_1 峰的半高宽约为 17 meV。表明 $m = 4$ 的量子阱有相当好的晶体质量。但低能端的 E_2 和 E_3 峰明显变宽并互相交迭。表明在 $m = 8$ 和 12 的阱中应变已经发生弛豫。在静压下, 三个峰均向高能移动, 峰的形状无明显变化。说明在所测压力范围内没有进一步的应变弛豫发生。

图2画出了光致发光峰的峰值能量随压力的变化。在同一点测得的 GaAs 衬底的吸

收边 E_s 随压力的变化也在图中画出。图中压力值由红宝石 R_1 线随压力的移动标定。 R_1 线的压力系数为 $-0.753\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ 。从图中可以看到 CdTe/ZnTe 应变量子阱的光致发光峰随压力的变化比 GaAs 衬底吸收边的变化要小。它们都呈现出基本相似的亚线性变化。我们曾经指出^[6]，用 GaAs 衬底的吸收边随压力的变化来进行压力标定可以提高压力标定的精度，并可以避免非静压分量的影响。图 3 给出了 CdTe/ZnTe 应变量子阱的发光峰 E_1, E_2, E_3 随 GaAs 衬底吸收边 E_s 的变化。由 E_s 的移动标定的压力值也标在图的上部 (E_s 的压力系数取 $10.7\text{meV}/\text{kbar}$ ^[9])。可以看到三个峰的变化都很好地满足线性关系：

$$E(p) = E(0) + \alpha p \quad (1)$$

其中 $E(0)$ 是常压下光致发光峰的峰值位置， α 是一阶压力系数。图中实线是用 (1) 式对实验数据进行最小二乘法

拟合的结果。拟合得到的 $E(0)$ 和 α 在表 1 中给出。从图 3 和表 1 可以看到， CdTe/ZnTe 应变量子阱的光致发光峰的压力系数比体 GaAs 的压力系数要小 20—35% 左右。

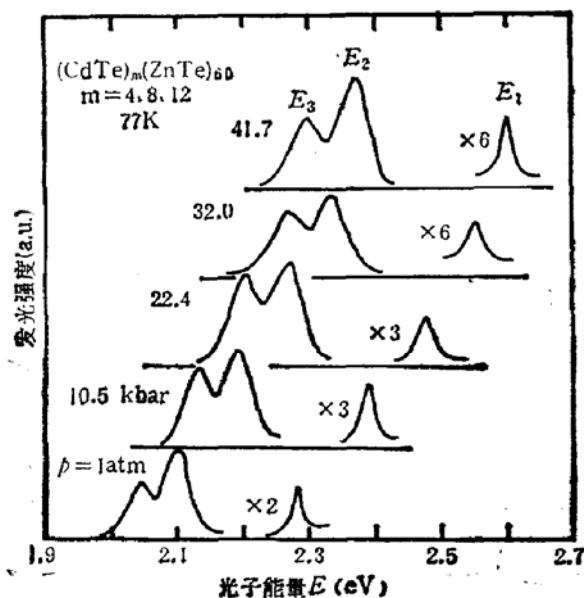


图 1 CdTe/ZnTe 应变量子阱在几个压力下的 77K 光致发光谱

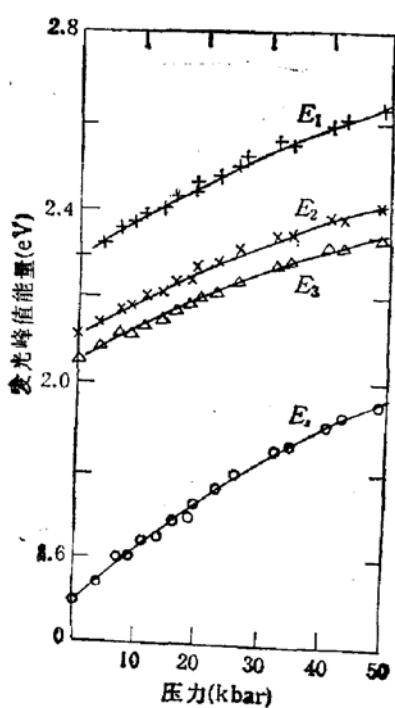


图 2 CdTe/ZnTe 应变量子阱光致发光峰的峰值能量随压力的变化

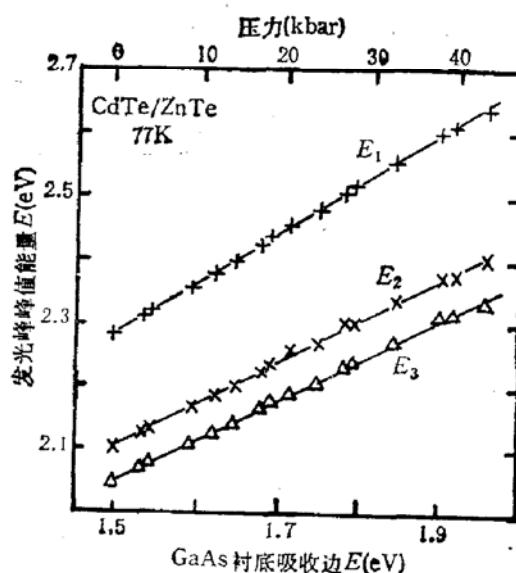


图 3 CdTe/ZnTe 应变量子阱光致发光峰峰值能量随 GaAs 衬底吸收边的变化 (77K)

这与较小的体 CdTe 的压力系数 ($6.5\text{meV}/\text{kbar}$)^[10] 是一致的。从表 1 还可以看到，对

表1 $(\text{CdTe})_m/(\text{ZnTe})_n$ 应变量子阱的常压下峰值能量 $E(0)$ 和压力系数 α

阱宽 m	峰	$E(0)$ (meV)	α (meV/kbar)
4	E_1	2284 ± 4	8.29 ± 0.07
8	E_2	2105 ± 4	7.12 ± 0.07
12	E_3	2049 ± 4	6.81 ± 0.07

CdTe/ZnTe 体系, 压力系数随阱宽的减小而逐渐增加。这与 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 体系相反, 而与 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 体系相似。其原因将在后面讨论。

四、计算和讨论

CdTe 和 ZnTe 的晶格常数相差约 6%。在 ZnTe 缓冲层上生长的 CdTe/ZnTe 应变量子阱中, 可以认为晶格畸变主要发生在 CdTe 势阱层中而 ZnTe 势垒层不发生畸变。由于 CdTe 的晶格常数比 ZnTe 的大, 所以 CdTe 势阱层中受到的是双轴压缩应变。在这样的应变下, 原来简并的价带 Γ 点将劈裂成重空穴和轻空穴带, 而且重空穴带位于轻空穴带之上。由于应变引起的导带、重空穴带和轻空穴带的移动分别为^[11]:

$$\Delta E_c = 2a_c(S_{11} + 2S_{12})X, \quad (2.1)$$

$$\Delta E_{hh} = 2a_v(S_{11} + 2S_{12})X - b(S_{11} - S_{12})X, \quad (2.2)$$

$$\Delta E_{lh} = 2a_v(S_{11} + 2S_{12})X - b(S_{11} - S_{12})X, \quad (2.3)$$

式中第一项对应于静压分量引起的能带移动, 第二项对应于单轴形变引起的能带劈裂。 a_c, a_v 分别是导带和价带的静压形变势。 b 是单轴形变势。 S_{11} 和 S_{12} 是弹性形变常数。 X 是应力, 它与应变的关系由

$$X = X_{xx} = X_{yy} = \frac{a_B - a_w}{a_w} \frac{1}{S_{11} + S_{12}} \quad (3)$$

给出。其中 a_B 和 a_w 分别是势垒 (ZnTe) 和势阱 (CdTe) 的晶格常数。

77K 下未应变的 CdTe 的能隙 E_{g0} 为 1.584 eV, 由(2)、(3)式算得的应变后的导带到重、轻空穴带的能隙分别为

$$E_{gh} = E_{g0} + \Delta E_c - \Delta E_{hh} = 1.568 \text{ eV}, \quad (4)$$

$$E_{gl} = E_{g0} + \Delta E_c - \Delta E_{lh} = 1.835 \text{ eV}. \quad (5)$$

最小能隙是 E_{gh} , 它比应变前的带隙要小约 15 meV。这是由于在 CdTe 中轻重空穴带的劈裂比静压移动要大一些的缘故。计算中所用参数在表 2 中列出。

表2 计算中用到的 CdTe 和 ZnTe 的有关系数^[12,14]

	a (Å)	a_c (eV)	a_v (eV)	b (eV)	S_{11} 10^{-6} bar^{-1}	S_{12} 10^{-6} bar^{-1}	E_{g0} (eV)	m_e (m_0)	m_{hh} (m_0)	Δ (eV)	α (meV/ kbar)	ΔE_v (eV)
CdTe	6.481	-1.80	0.94	-1.0	3.58	-1.39	1.584	0.099	0.4	0.92	6.5	0.055
ZnTe	6.100	-3.5	1.80	-1.3	2.38	-0.86	2.358	0.116	0.6	0.93	10.4	

CdTe/ZnTe 应变量子阱与大多数具有相同阴离子的 II-VI 族超晶格相类似，价带不连续性很小。作为初步估算，假定价带不连续性为零，并认为有效质量不随应变而改变。

用 Kronig-Penney 模型^[13]计算了应变和未应变二种情况下的电子的第一子带的局域能。并用

$$E_{PL} = E_s + E_{1e} \quad (6)$$

计算了光致发光峰的峰值能量。计算时所用参数也在表 2 中列出。计算结果在图 4 中画出。图中实线是用未应变的 CdTe 参数计算的结果，虚线是用应变后的 CdTe 参数计算的结果。测得的常压下的 E_1, E_2, E_3 实验值也在图中标出。计算的峰值能量已作适当移动使 $m = 4$ 的应变后计算值与实验值相等。此时 $m = 8$ 的实验值恰好落在未应变的计算结果上，证实 $m = 8$ 的量子阱中应变已发生弛豫。但 $m = 12$ 的实验值高于计算值。此外，算得的 $m = 4$ 的发光峰峰值能量 (2.003 eV) 比实验值

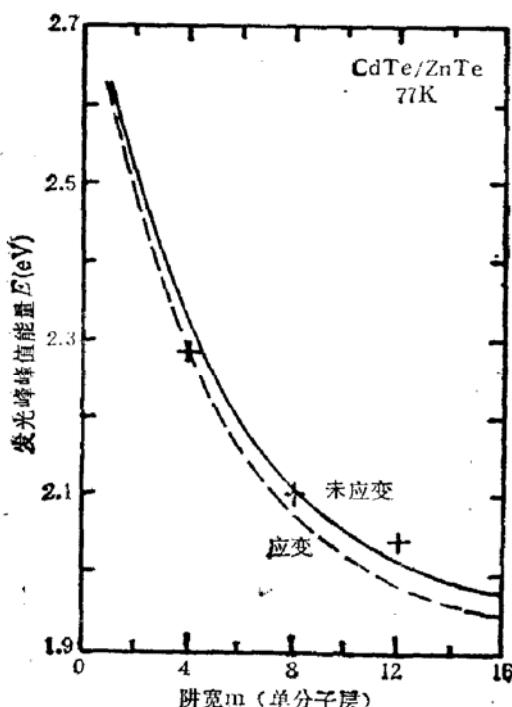


图 4 光致发光峰的峰值能量随阱宽的变化
——计算值 + 实验值

(2.284 eV) 要低近 300 meV。改变价带不连续性等参数均无法使两者相一致。这可能是由于在计算中未考虑界面不平整的影响。同时，在阱很窄时， $K-P$ 模型计算本身已有相当误差。更仔细的计算可能会与实验值更接近。

在静压力下， E_s, E_{1e}, E_{1h} 都将随压力而改变。我们可以用

$$\frac{dE_{PL}}{dP} = \frac{dE_s}{dP} + \frac{dE_{1e}}{dP} + \frac{dE_{1h}}{dP} \quad (7)$$

来计算光致发光峰的压力系数。其中 dE_s/dP 即 CdTe 体材料的压力系数。由于空穴的有效质量较大，可以近似地认为 $dE_{1h}/dP = 0$ 。

在 Kronig-Penney 模型中， E_{1e} 是势垒高度，有效质量和阱宽的函数。在静压力下这三者都将发生变化。由于 ZnTe 的压力系数 (10.4 meV/kbar)^[14] 比 CdTe 的压力系数 (6.5 meV/kbar)^[15] 大，加压后势垒高度将增大。假定价带不连续性不随压力改变，则势垒高度

$$V(P) = V(0) + (\alpha_B - \alpha_W)P, \quad (8)$$

其中 α_B, α_W 分别是势垒和势阱的压力系数。有效质量随压力的变化可以用 Kane 的三带模型^[16] 来计算：

$$\frac{m_i(P)}{m_i(0)} = \frac{E_{s,i} + \alpha_i P}{E_{s,i}} \cdot \frac{E_{s,i} + \Delta_i + \alpha_i P}{E_{s,i} + \Delta_i} \cdot \frac{2\Delta_i + 3E_{s,i}}{2\Delta_i + 3(E_{s,i} + \alpha_i P)}, \quad (9)$$

其中 Δ_i 是自旋轨道能带劈裂。 $i = B, W$ 分别对应势垒和势阱。在静压力下，势阱宽度将变小。由弹性理论可得到

$$L_z(P) = L_z(0)[1 - (S_{11} + 2S_{12})P]. \quad (10)$$

根据(8)一(10)式,用 Kronig-Penney 模型计算了 $P = 50\text{ kbar}$ 时的 $E_{1s}(P)$,然后用

$$\alpha_{PL} = \alpha_w + \frac{E_{1s}(P) - E_{1s}(0)}{P} \quad (11)$$

得到光致发光峰的压力系数。计算中所用参数也在表 2 中列出。计算结果在图 5 中画出。图中实线是用未应变参数计算的结果,虚线是用应变后参数计算的结果。从图中可以看到两者相差不大。图中也画出了实验测得的三个量子阱的压力系数以作比较。可以看到,计算结果很好地重现了压力系数随阱宽减小而增加的趋势。在影响 E_{1s} 的因素中,有效质量随压力而增加。这将使 E_{1s} 变小。而势垒高度的增加和势阱宽度的减小都将使 E_{1s} 增大。由于 ZnTe 和 CdTe 的压力系数相差较多,因此势垒高度随压力的增加是引起 E_{1s} 的增大的主要原因。势阱越窄,这种增大越明显。因此压力系数将随势阱宽度的变小而增加。

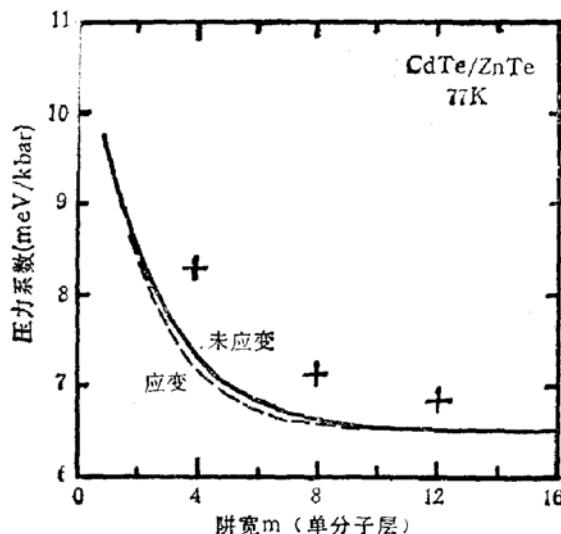


图 5 光致发光峰的压力系数随阱宽的变化
——和---计算值 + 测量值

五、结 论

在 $(\text{CdTe})_m/(\text{ZnTe})_n$ 应变量子阱中, $m=8$ 和 12 的量子阱的发光峰已明显变宽, 表明在这两个阱中已有应变的弛豫发生。用 K-P 模型的计算结果进一步证实了这一点。

在静压力下,三个发光峰的谱形无明显变化,表明在所研究的压力范围内无进一步的弛豫发生。

三个发光峰均随静压向高能方向移动。压力系数大于 CdTe 体材料的压力系数,并随阱宽的减小而增加。这与 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 的情况相反而与 In_xGa_{1-x}As/GaAs 的情况相似。计算表明,势垒高度随压力而增加是引起压力系数随阱宽减小而增加的主要原因。

参 考 文 献

- [1] J. Cibert, Y. Gobil, L. S. Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H. Jouneau and K. Saminadavar, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 292(1990).
- [2] 赵学恕, 李国华, 韩和相, 汪兆平, 陈宗圭, 孙殿照, 孔海彬, 唐汝明, 王丽君 *半导体学报* 7, 453(1986).
- [3] U. Venkateswaran, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, B. A. Vojak, F. A. Chambers and J. M. Meese, *Phys. Rev.*, B33, 8416(1986).
- [4] D. J. Wolford, T. F. Kuech, T. M. Steiner, J. A. Bradley, M. A. Gell, D. Ninno and M. Jaros, *Superlattices and Microstructures* 4, 525(1988).

- [5] G. H. Li, D. S. Jiang, H. X. Han, Z. P. Wang and K. Ploog, *J. Lumin.*, **46**, 261(1990).
- [6] 李国华, 郑宝真, 韩和相, 汪兆平, 半导体学报 **12**, 177(1991).
- [7] W. Shan, X. M. Fang, D. Li, S. Jiang, S. C. Shen, H. Q. Hou, W. Feng and J. M. Zhou, *Phys. Rev.*, **B43**, 14615(1991).
- [8] J. Li, L. He, W. Shan, X. Cheng and S. Yuan, *J. Cry. Growth*, **111**, 736(1991).
- [9] J. Wolford and J. A. Bradley, *Solid State Commun.*, **53**, 1069(1985).
- [10] D. J. Dunstan, B. Gil, C. Priester and K. P. Homewood, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 241(1989).
- [11] H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, P. Lefebvre and J. P. Faurie, *Phys. Rev.*, **B38**, 7740(1989).
- [12] H. Mathieu, A. Chatt, J. Allegre and J. P. Faurie, *Phys. Rev.*, **B41**, 6082(1990).
- [13] G. Bastard, *Phys. Rev.*, **B24**, 5693(1981).
- [14] Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17b (Springer Berlin, 1982).
- [15] K. Strossner, S. Ves, C. K. Kim and M. Cardona, *Solid State Commun.*, **61**, 275(1987).
- [16] E. O. Kane, Semiconductors and Semimetals, edited by R. K. Willardson (Academic, New York, 1966), Vol. 1.

Photoluminescence of CdTe/ZnTe Strained Quantum Wells Under Hydrostatic Pressure

Li Guohua, Han Hexiang and Wang Zhaoping

National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
Academia Sinica, Beijing 100083

Li Jie, He Li and Yuan Shixin

Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083

(Received 22 November 1991; revised manuscript received 4 March 1992)

Abstract

The photoluminescence of $(\text{CdTe})_m/(\text{ZnTe})_n$ strained quantum wells with $m=4, 8$ and 12 monolayer has been studied at 77 K under hydrostatic pressure up to 50 kbar. At atmospheric pressure, the luminescence peaks of wells with $m=8$ and 12 are significantly broader than that of well with $m=4$, indicating that the strain in wells with $m=8$ and 12 has relaxed. It is in good agreement with the calculation results based on the Kronig-Penney model. No further broadening was observed in the measured pressure range. The pressure coefficients of luminescence peaks increase from 6.81 meV/kbar of $m=12$ well to 8.24 meV/kbar for well with $m=4$. Calculation taking into account the pressure induced modifications of the barrier height, effective masses and well width demonstrated that the increase of the barrier height with pressure is the main reason for the increase of the pressure coefficients with reduced well width.

PACC: 7320, 7855, 6250