

分子束外延 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格光学特性

史向华^{1,2} 王兴军² 俞根才² 侯晓远²

(1 长沙电力学院物理系, 长沙 410077)

(2 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 用分子束外延方法在 GaAs(100) 衬底上生长了高质量的 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.12$) 超晶格结构, 通过 X 射线衍射谱和光致发光谱, 对其结构特性和光学特性进行了研究。结果表明: 在 4.4K 温度下, 超晶格样品显示较强的蓝光发射, 主发光峰对应于阱层 ZnSe 的基态电子到重空穴基态的自由激子跃迁, 而且其峰位相对于 ZnSe 薄膜的自由激子峰有明显蓝移。从理论上分析计算了由应变和量子限制效应引起的自由激子峰位移动, 理论和实验结果相吻合。

关键词: ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格; X 射线衍射谱; 光致发光性质

PACC: 7820

中图分类号: TN 304.2¹ 5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)04-0377-04

1 引言

宽禁带 II-VI 族化合物半导体, 如 ZnSe、ZnS、CdSe 等二元合金及其三元合金(如 ZnS_xSe_{1-x}、Zn_{1-x}Mn_xSe 等), 由于具有直接带隙, 其发光波长处于蓝绿波段, 是制备蓝绿半导体发光器件的重要材料。尤其是使用分子束外延技术生长的量子阱、超晶格, 可以通过调节其能带结构以满足器件设计的要求。同时由于二维量子尺寸限制, 激子的结合能增大, 使一些只能在低温下才能观测到的现象, 在室温下也能观察到。光电子器件的运行机制是由激子性质所决定的。了解超晶格中激子传输、复合、衰减及与其它激发态的相互作用, 对半导体超晶格光电子器件的设计和制备是非常重要的。自从 Haase 等人^[1,2]成功地研制了发射波长为 490nm 的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱激光器, 人们开始广泛深入地研究相关超晶格的光学性质。ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 应变超晶格是典型的宽禁带 II-VI 族化合物半导体超晶格。Shahzad 等人^[3]报道了生长在缓冲层 ZnSe 上的应变超晶格 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x}。本文用分子束外延方法生长了带有缓冲层 ZnSe/ZnS_{0.06}Se_{0.94} 的不同周期的

应变 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.12$) 超晶格, 研究了该超晶格的生长结构特性和光致发光特性, 对应变效应和量子限制效应作了详细的理论分析。

2 实验

ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.12$) 超晶格由分子束外延方法生长。衬底在装入生长室前, 先用常规的 CCl₄、丙酮、酒精分别超声清洗各 5min, 然后在 60°C 5H₂SO₄+1H₂O₂+1H₂O 腐蚀液中腐蚀 3min, 用去离子水反复冲洗, 甩干装入 MBE 生长系统。生长前, 将衬底加热至 580°C 退火 5min, 以去除表面的氧化物, 然后将温度降至 250°C 作为生长温度。分子束外延方法生长所用的束源为固态高纯单质 Zn (6N)、Se(6N) 和 ZnS(6N)。首先在 GaAs 衬底上外延一层厚度约为 0.8μm 的缓冲层 ZnS_{0.06}Se_{0.94}。阱层和垒层的生长时间和生长速率相同, 生长速率控制在 0.8μm/h。各样品具体结构参数见表 1。

样品的 X 射线衍射是在 D/MAX-YB 型 X 射线衍射仪上进行的, Cu 的 K α 辐射作为 X 射线源。光致发光谱是用 He-Cd 激光器的 325nm 的激光激发, 其功率密度为 10mW/cm²。

表 1 ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}的结构参数Table 1 Parameters of ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}

Sample	L_w/nm	L_b/nm	n	D_{tot}/nm
A	3	3	80	480
B	6	6	40	480
C	12	12	20	480

3 结果与讨论

图 1 是三种超晶格样品在(400)面的 X 射线衍射谱。由于缓冲层的 S 含量为 0.06, 超晶格中 S 的平均含量也是 0.06, 并且超晶格阱和垒之间是应变生长的。图中清晰看到超晶格卫星峰, 说明超晶格每一层之间的界面比较陡; 卫星峰基本上是对称出现, 证实了超晶格阱和垒的宽度基本一致。整个外延结构的(400)零级衍射峰同衬底 GaAs(400) 衍射峰正好重叠, 说明整个外延结构同 GaAs(100) 匹配, 这表明我们生长的超晶格具有较高的晶体质量。

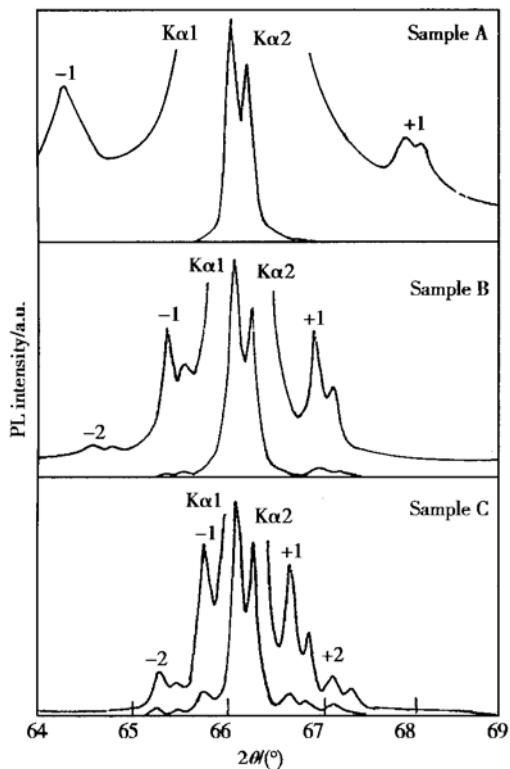
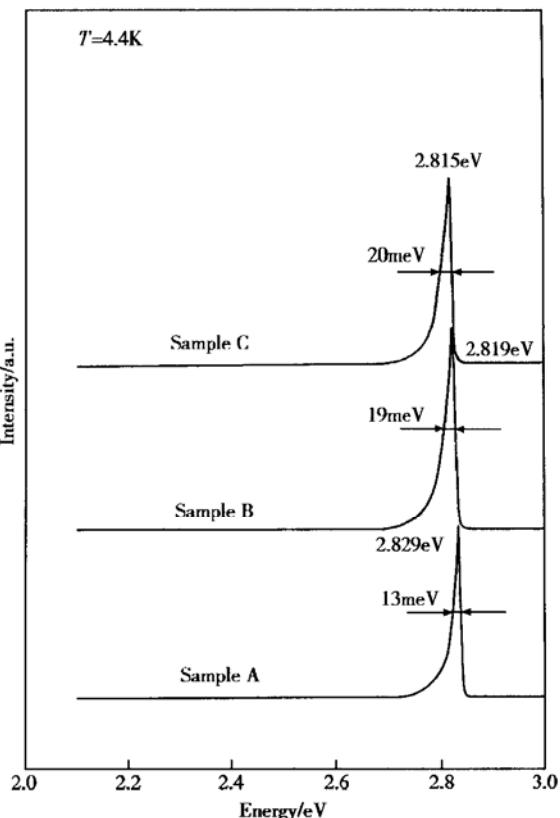


图 1 样品 A、B、C 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectra of samples A, B, and C

图 2 是 ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}超晶格的 4.4K 光致发光谱, 峰位分别位于 2.829、2.819 和 2.815eV, 均为基态电子到重空穴基态的自由激子跃迁所致。光

致发光谱中均不存在和杂质有关的发光峰, 说明超晶格具有较高的晶体质量。但三个峰位与 ZnSe 在 2.803eV($T = 4.4\text{K}$) 处的自由激子峰相比有明显蓝移。

图 2 样品 A、B、C 的光致发光谱 $T = 4.4\text{K}$ Fig. 2 PL spectra of samples A, B, and C measured at $T = 4.4\text{K}$

我们知道, 对三元合金材料 $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, 其晶格常数可采用线性内插法 (Vegard's law): $a_0 = x a_0(\text{AC}) + (1 - x) a_0(\text{BC})$, 由 $a(\text{ZnSe}) = 0.5576\text{nm}$ 和 $a(\text{ZnS}) = 0.5484\text{nm}$ 计算得到缓冲层 ZnS_{0.06}Se_{0.94} 的晶格常数为 0.5656nm, 说明缓冲层是完全匹配地生长在 GaAs 衬底上。我们用 PB 模型^[4] 估算了 $x = 0.12$ 对应的超晶格临界厚度为 620nm, 三个样品的总厚度处于临界厚度范围之内, 整个超晶格结构是匹配地生长在 GaAs 衬底上, 意味着样品可以避免由于失配缺陷而带来的质量下降的问题。但阱和垒之间是应变生长的, 对 ZnSe 而言受到双轴压缩应力, 而垒 ZnS_{0.12}Se_{0.88} 则受到双轴伸长应力作用, 在平面的双轴压缩应力作用下, 四重简并的 $\text{P}_{3/2}$ 价带 ($j = 3/2, m_j = \pm 13/2, \pm 1/2$) 将分裂成重空穴和轻空穴两个带 ($j = 1/2, m_j = \pm 1/2$), 压

应力使得重空穴的能力级位于轻空穴的能级上, 同时导带发生移动, 从而使 ZnSe 带隙增大。对重空穴和轻空穴能隙的移动量可表示为^[3]:

$$\Delta E_0(1) = [-2e(C_{11} - C_{12})/C_{11} + b(C_{11} + 2C_{12})/C_{11}] \epsilon \quad (1)$$

$$\Delta E_0(2) = [-2e(C_{11} - C_{12})/C_{11} - b(C_{11} + 2C_{12})/C_{11}] \epsilon \quad (2)$$

$$\epsilon = [a(\text{ZnSe}) - a(\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94})]/a(\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}) \quad (3)$$

其中 e 为流体静压力形变势; b 为切形变势; C_{11} 和 C_{12} 为弹性模量。根据文献[3], 取 $C_{11} = 0.826 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1}$, $C_{12} = 0.498 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, $e = -5.4$, $b = 1.2$, 根据表 2 中的参数计算得对阱层重空穴和轻空穴能隙移动量分别为 $\Delta E_0(1) = 4.43 \text{ meV}$ 和 $\Delta E_0(2) = 18.7 \text{ meV}$ 。由于样品整个结构生长在 GaAs 衬底上, 样品 A、B 和 C 中 S 的含量相同, 对三个样品来说, 应变完全相同, 因而 $\Delta E_0(1)$ 和 $\Delta E_0(2)$ 也完全相同。三个峰位的蓝移仅是由于不同阱层厚度和不同周期所引起的量子限制效应所致。量子阱对电子和空穴的限制作用, 由于超晶格结构中产生了量子阱, 在阱中的电子或空穴均有子能级, 也增大了 ZnSe 带隙。量子阱中电子和空穴的限制能可由包络函数近似法计算得到^[5]:

$$\begin{aligned} \cos(kd) &= \cos(k_w d_w) \cosh(k_b d_b) \\ &\quad + 1/2(x - 1/x) \sin(k_w d_w) \sinh(k_b d_b) \\ x &= (k_b m_w / k_w m_b), \quad h k_w = (2m_w E)^{1/2}, \quad (4) \\ h k_b &= [2m_b(V - E)]^{1/2} \end{aligned}$$

式中 d_w 和 d_b 分别为阱和垒的宽度; $d = d_w + d_b$ 为超晶格的周期; m_w 和 m_b 为阱和垒的电子和空穴的有效质量; V 为价带或导带的带阶; h 为普朗克常数。对阱 ZnSe, $m_e = 0.17m_0$, $m_{hh} = 0.6m_0$, 对垒 ZnS_{0.12}Se_{0.88}, $m_e = 0.18m_0$, $m_{hh} = 0.58m_0$ ^[3]。取 $V_c = 7.1 \text{ eV}$ 和 $V_v = 86.6 \text{ meV}$ ^[11], 用数值法解方程(4) 可得导带电子的第一子能级 E_{1e} 和价带空穴的第一子能级 E_{1h} , 因而总的限制能为 $E_c(n=1) = E_{1e} + E_{1h}$, $E_g(n=1) = 2.803 + E_0(1) + E_c(n=1)$ 。结果见表 2。

表 2 样品 A、B 和 C 自由激子能量的理论值和实验值

Table 2 Experimental and theoretical values of free exciton energies of samples A, B and C

Sample	$\Delta E_0(1)/\text{meV}$	$E_c(n=1)/\text{meV}$	$E_g^{\text{theo}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{exp}}/\text{eV}$
A	4.4	28.6	2.836	2.829
B	4.4	13.9	2.821	2.819
C	4.4	6.1	2.814	2.814

结果表明, 应变效应和量子限制效应增加了激子峰位的移动, 理论计算的峰位与实验测得的符合得很好。

4 结论

用分子束外延方法成功地生长了高质量的 ZnSe/ZnS_{0.12}Se_{0.88}超晶格, 详细分析了超晶格样品的自由激子峰蓝移的现象。理论计算表明, 蓝移主要是由于应力效应和量子限制效应共同作用的结果, 理论计算和实验结果相吻合。

参考文献

- [1] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, et al. Blue-green laser diodes. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 1272
- [2] Gaines J M, Drenten R R, Haberern K W, et al. Blue-green injection lasers containing pseudomorphic Zn_{1-x}Mg_xSySe_{1-y} cladding layers and operating up to 394K. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2462
- [3] Shahzad K, Olego D J, Vande Walle C G. Physical, optical characterization and band offsets in ZnSe-ZnS_xSe_{1-x} strained-layer superlattices. *Phys Rev B*, 1988, 38: 1417
- [4] People R, Bean J C. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures. *Appl Phys Lett*, 1985, 47(3): 322
- [5] Asai H, Oe K. Energy band-gap shift with elastic strain in Ga_xIn_{1-x}P epitaxy layers on (100) GaAs substrates. *Appl Phys*, 1983, 54: 2052
- [6] Bastard G. Superlattice band structure in the envelope-function approximation. *Phys Rev B*, 1981, 24: 5693

Optical Properties of ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} Strained-Layer Supperlattices by Molecular Beam Epitaxy

Shi Xianghua^{1,2}, Wang Xingjun², Yu Gencai² and Hou Xiaoyuan²

(1 Department of Physics, Changsha Electrical Power University, Changsha 410077, China)

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

Abstract: ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} strained-layer superlattices with ZnS_{0.06}Se_{0.94} buffers are grown on GaAs(100) substrates by molecular beam epitaxy and characterized by X-ray diffraction and low temperature photoluminescence. The main emission peaks in photoluminescence spectra can be attributed to the free exciton between the lowest electron subband and ground heavy-hole subband of ZnSe wells. A blue shift of the excitonic peak is observed. The energy shift due to the strain and quantum confinement are theoretically calculated, showing good agreement with the experimental results.

Key words: ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} superlattices; X-ray diffraction; photoluminescence property

PACC: 7820

Article ID: 0253-4177(2003)04-0377-04