

稀磁半导体 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 外延薄膜与超晶格的光学特性研究*

陈 晞 王学忠 刘继周 陈辰嘉

(北京大学物理系 北京 100871)

王 杰 凌 震 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

王淑梅 吕少哲

(中国科学院长春物理研究所激发态物理开放实验室 长春 130021)

摘要 用分子束外延生长了不同组分 x 的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 外延膜和 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格。由于 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的能隙 E_g 随组分变化在低组分区形成弓形,且弓形的范围随温度变化的反常特性,首次在光致发光谱(PL)中观测到当温度升高时, $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中由 $ZnSe$ 为阱、 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 为垒转换成 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 为阱, $ZnSe$ 为垒。瞬态光致发光结果表明, $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中 Mn^{++} 离子的激发态弛豫时间远大于 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 外延膜中 Mn^{++} 离子的弛豫时间,这可能是由于超晶格中界面效应引起 Mn^{++} 离子间交换相互作用改变所致。

PACC: 7800, 7855, 7866

1 引言

稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors——DMS)是由阳离子被磁性离子随机地部分取代而形成的一类新型半导体。目前研究最广泛的是以 Mn 为基的 II-VI 族半导体化合物,由于 Mn^{++} 离子的 3d 电子与导带类 s 电子及价带类 p 电子的自旋-自旋交换相互作用

* 国家自然科学基金资助项目

陈 晞 男,博士生,从事固体物理和固体光谱研究
王学忠 男,教授,主要从事半导体材料和半导体光谱等研究
陈辰嘉 女,教授,近年主要从事半导体物理,固体光谱等研究
1995 年 4 月 2 日收到初稿,1996 年 1 月 29 日收到修改稿

用(sp-d 交换作用)和 Mn^{++} 离子之间的交换相互作用(d-d 交换作用)而形成独特的性质^[1]. 由于基础研究和技术的兴趣,最近用分子束外延(MBE)技术已成功生长了高质量 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 薄膜和超晶格量子阱^[2]. 利用 DMS 的巨塞曼分裂,已实现外加磁场下的自旋超晶格^[3]. 低维体系下的 DMS 载流子自旋散射,弛豫特性和磁动力学性质也有报道^[3,4]. 在本文中,我们首次报道了 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格由于 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 在低 x 值下能隙反常特性在不同温度下形成的不同超晶格阱垒结构以及 Mn^{++} 离子在超晶格与薄膜中不同的弛豫时间特性.

2 实验

实验样品由分子束外延生长在 GaAs(001)衬底上. 对于 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 薄膜,外延层直接生长在衬底上. 利用 X 射线衍射和扫描电镜能谱测定样品的 x 值,在低组分($x < 30\%$)的样品生长时,Mn 和 Zn 的吸附率之比约为 2.66 : 1. 从反射谱的干涉确定样品的厚度为 500~800nm. 对于 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格结构,在 GaAs 衬底上先长出 500nm 的 ZnSe 缓冲层. 样品 SL-1: $x=0.08$,阱宽与垒宽相等, $L_w=L_b=3.1$ nm 周期为 30,表面上有 31nm 的 $Zn_{0.92}Mn_{0.08}Se$ 层. 样品 SL-2: $x=0.26$,阱宽与垒宽相等, $L_w=L_b=5.1$ nm,表面有一层 ZnSe. 不同组分 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的能隙由反射谱实验测定. 光致发光实验中,样品由 N_2 分子脉冲激光(波长 337.1nm)激发,激发荧光经 SPEX 单色仪由光电倍增管接收. 瞬态光致发光实验中,样品由 Nd:YAG 三倍频脉冲激光(波长 355nm)激发,激发荧光由光触发开关控制的条纹相机接收,并由计算机进行处理.

3 结果与讨论

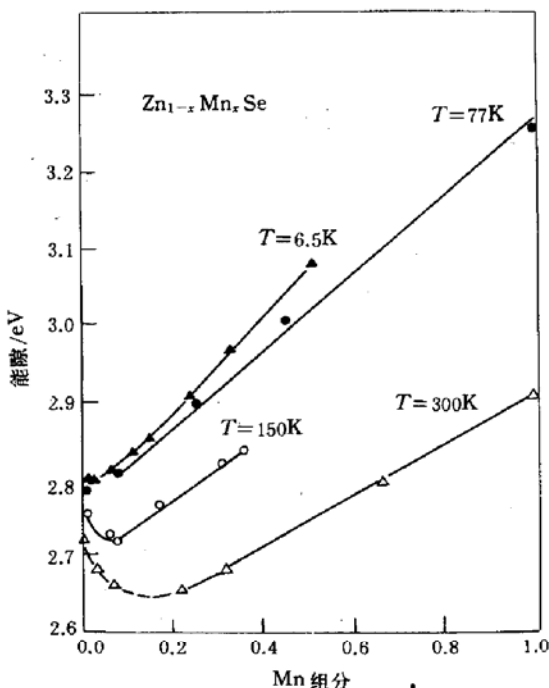


图 1 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 能隙与组分 x 的关系

$Zn_{1-x}Mn_xSe$ 能隙与组分 x 的关系如图 1 所示. 其中 77K 为分子束外延膜,300K 为热壁外延膜的实验结果. 6.5K 和 1.50K 曲线分别取自文献[6]和[7]. 实验结果表明,由于较强的 sp-d 交换作用,在 x 值较低范围内,能隙与 x 值并不成线性关系而形成一个弓形区. 在图 1 中可以看到该弓形区域随温度升高而展宽并加深. 对某些特定 x 值的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$,在 77K 以下时其能隙高于 ZnSe 而在 300K 时能隙低于 ZnSe. 利用这一特性我们可以实现对特定 x 值的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格,在不同温度下具有不同的阱垒结构即: 77K 下 ZnSe 为阱和 300K 下 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 为阱.

超晶格样品 SL-1($x=0.08$)在不同温度下的光致发光谱如图 2 所示. 20K 时有三个峰:最高能量峰(2.792eV)对应于 ZnSe 阱中导带第一子能级到价带重空穴第一子能级的自由激子跃迁

(11H); 另一个峰位于 2.766eV, 比 11H 激子峰低 26meV (远大于理论计算得到的应力下轻重空穴分裂宽度^[8]) 是对应于束缚激子跃迁^[2]; 在 2.730eV 处的峰不随温度变化而移动, 可能属于杂质峰. 随温度的升高, 11H 激子峰的位置向低能方向移动. 70K 时由图 1 可见 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 能隙已接近 ZnSe 能隙, 11H 激子峰移至 2.779eV, 而 150K 时, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 能隙已大大低于 ZnSe 而形成阱, 图 2 中可见位于 2.741eV 对应于 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 阱中的 11H 激子峰, 在 2.761eV 有一小峰对应于 ZnSe 垒中的跃迁. 由变温光致发光谱实验证实了对特定 x 值的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格随温度升高所产生的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 由垒到阱的变化. 图 3 为 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格样品 SL-1 ($x=0.08$) 和 SL-2 ($x=0.26$) 在 20K 时的光致发光谱实验结果. 在 SL-2 中, 11H 激子峰半宽比 SL-1 大, 显然这主要是由于 Mn^{++} 离子浓度的升高所致.

图 4(a) 为超晶格样品中对应 11H 激子跃迁的荧光峰在 77K (453nm) 和 300K (470nm) 时的光致发光衰减曲线. 在 77K 下弛豫时间为 450ps, 而在

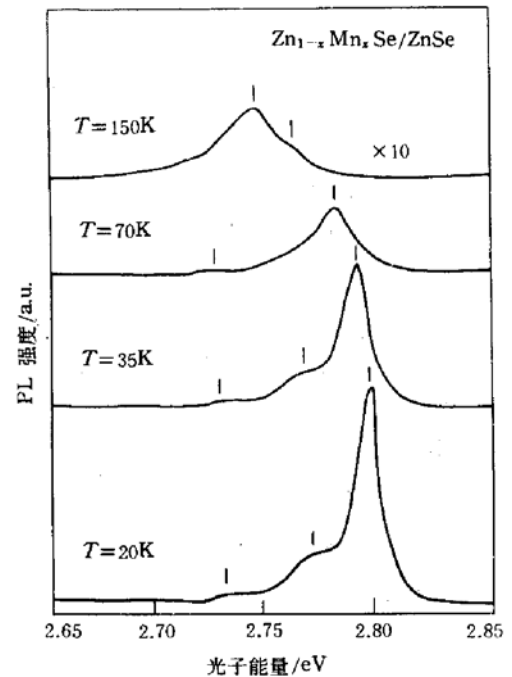


图 2 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格样品 SL-1 ($x=0.08, L_w=L_b=3.1nm$) 在不同温度下的光致发光谱

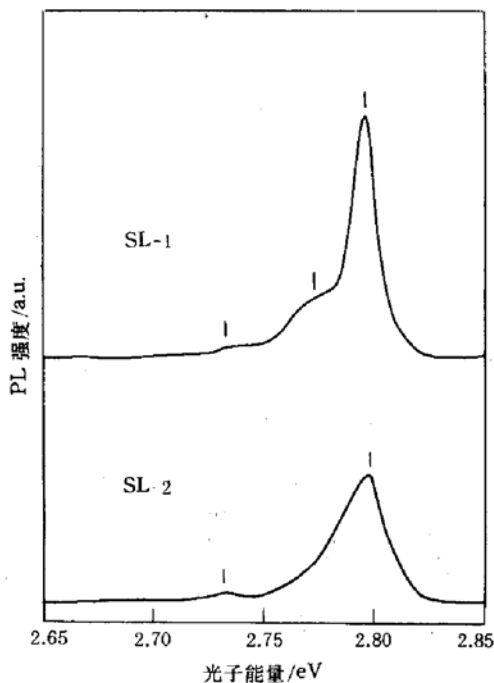


图 3 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格 SL-1 ($x=0.08, L_w=L_b=3.1nm$) 和 SL-2 ($x=0.26, L_w=L_b=5.1nm$) 在 20K 下的光致发光谱

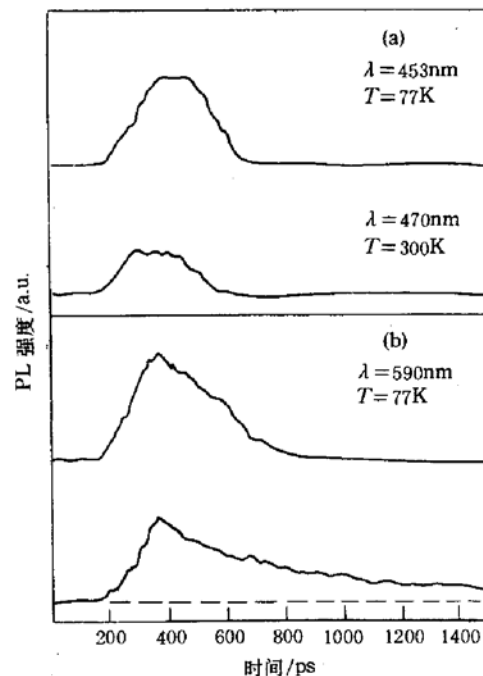


图 4 (a) $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格样品对应 11H 激子跃迁在 77K 和 300K 下的光致发光衰减曲线 (b) 77K 下 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 外延膜(上)和 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格(下)中 Mn^{++} 离子激发态的光致发光衰减曲线

300K 时为 370ps. 在 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中, 室温下形成的是 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 阱(低 x 值), 阱内载流子与 Mn^{++} 离子之间的散射比低温下 $ZnSe$ 阱中强得多, 使载流子具有相对短的弛豫时间. 图 4(b) 为 77K 时 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 薄膜和超晶格中 Mn^{++} 离子激发态光致发光衰减曲线. 在 $x=0.3$ 的薄膜中, Mn^{++} 离子弛豫时间约为 700ps (在 x 值更小的样品中, 弛豫时间更短), 而在超晶格中, Mn^{++} 离子弛豫时间达 1600ps 以上. 在 300K 时, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 层已由垒转变为阱, 实验结果仍大体类似. 在超晶格中, 载流子弛豫时间不大于 500ps, 因此薄膜和超晶格中 Mn^{++} 离子弛豫时间的这种差异不可能是与载流子相互作用所致. 在通常的 Mn 基稀磁半导体中, Mn^{++} 离子间具有较强的自旋交换作用, 而在 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中, 其界面处 Mn^{++} 离子间的 d-d 自旋交换作用变小, 这种界面效应可能导致了薄膜和超晶格中 Mn^{++} 离子激发态弛豫时间的显著差异. 具体原因有待进一步的实验研究与分析.

4 结 论

通过对 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 晶体能隙随 x 值变化及其超晶格光致发光谱的分析. 首次观测到对特定 x 值的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格结构形成的随温度升高, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 由垒到阱的转变. 对光致发光衰减曲线分析表明, 在超晶格中由于界面处 Mn^{++} 离子间交换作用变小导致 Mn^{++} 离子激发态弛豫时间的显著增加.

参 考 文 献

- [1] J. K. Furdyna and J. Kossut, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 25, Academic San Diego (1988).
- [2] N. Hoffman, J. Griesche, W. Helmbrodt *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1993, **127**:347.
- [3] B. T. Jonker, H. Abad, L. P. Fu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:5725.
- [4] J. J. Baumberg, D. D. Awschalom and N. Samarth, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:6199.
- [5] J. J. Baumberg, D. D. Awschalom and N. Samarth, *Phys. Rev.*, 1994, **B50**:7689.
- [6] R. B. Bylsma, W. M. Becker, J. Kossut *et al.*, *Phys. Rev.*, 1986, **B33**:8207.
- [7] L. Martinez, L. R. Gonzalez and W. Giriat, *Phys. Status Solidi*, (b), 1993, **180**:267.
- [8] F. Krell, A. Schulzgen, F. Hennerger *et al.*, *Solid-State Electronics*, 1994, **37**:1137.

Optical Studies on Epitaxy Films and Superlattices of Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xSe$

Chen Xi, Wang Xuezhong, Liu Jizhou and Chen Chenjia

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Wang Jie, Ling Zhen and Wang Xun

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

Wang Shumei and Lu Shaozhe

(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

Received 2 April 1995, revised manuscript received 29 January 1996

Abstract $Zn_{1-x}Mn_xSe$ films and $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ superlattices with different composition x have been grown by molecular beam epitaxy (MBE). Superlattice structure with small values of x transferred from ZnSe as well to $Zn_{1-x}Mn_xSe$ as well has been observed for the first time by PL measurements when the temperature increases. It is due to the anomalous behavior of energy gap at low x in $Zn_{1-x}Mn_xSe$, which forms a bowing region and the shape of this bowing and the dip in energy are dependent strongly as the temperature varies. It has been found by time - resolved photoluminescence spectra that the relaxation time of Mn^{++} ions excited states is much longer in superlattices than in films. This may be contributed to lowdimensional scaling effect on the exchange interaction between Mn^{++} ions.

PACC: 7800, 7855, 7866