

ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 应变超晶格结构 光致发光研究

关郑平 范广涵 宋世惠 范希武

(中国科学院长春物理研究所, 130021)

1990年7月5日收到

本文研究了 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 应变超晶格结构在 77K 时自由激子的光致发光的线型随激发光密度、势阱涨落、势垒高度的涨落及各层厚对超晶格发光峰 E_1 的影响，并利用 Kronig-Penney 模型计算了 $n = 1$ 的激子峰值能量与势阱宽度、势垒高度涨落的关系。首次从实验上分析了 77—250K 温度范围内 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 应变超晶格激子发光的线型与各参量的密切关系。

主题词 ZnSeS/ZnSe 超晶格, 激子线型, 光致发光

一、引言

在半导体光电材料中，自由激子发光是十分重要的发光过程，可以直接获得材料自身的很多信息，因此一直受到人们的重视。然而它的发光强度和能量位置敏感地依赖于材料的纯度和结构的质量。在众多影响激子发光的因素中，了解各过程相互关系和数值大小，对于判断材料质量，避免生长过程中不利因素的影响以及获得高质量的激子发光至关重要。

ZnSe 为直接跃迁型的宽禁带半导体光电材料，具有蓝色发光的禁带宽度，尤其是以 ZnSe 为阱材料的应变超晶格结构的研究近年来越来越活跃^[1-3]，利用 ZnSe 势阱中的激子具有较高的束缚能和较强的光学非线性，可以得到室温下的激子发光和光双稳。对于 77K 时 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 超晶格发光峰的起因，Kuwabara^[4] 认为是 ZnSe 势阱中的带边发射，而 Kawakami 等人^[5] 认为是激子复合，我们已证明^[6] ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 超晶格的 E_1 带为自由激子受到自由电子散射的复合发光。因此在 77K E_1 带的行为受到热载流子浓度、激子浓度以及系统的有效温度等诸多因素的影响。另外由于超晶格结构中阱与阱之间电子波函数的相互耦合，应力的影响及常压 MOCVD 生长中衬底的质量、源温、源流量的起伏都直接影响着超晶格光致发光谱。本文从基本的实验出发，首先分析了 77K 时 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 超晶格光致发光峰的本征线宽，讨论了激子-激子及激子-电子的散射过程中，激发密度的大小对激子发光线型的影响，其次利用 Kronig-Penney 模型计算了阱宽和组分的涨落对激子发光线宽的贡献，从实验上说明了光谱宽化的原因。在一定程度上为改善生长控制过程提供了依据。

二、实 验

本工作使用国外进口原部件组装的 II-VI 族常压 MOCVD 系统, 以 DMZ、H₂Se 和 H₂S 为源由微机对电、气路开关实行程序控制, 详细的生长细节见参考文献[7]。光致发光由 N₂ 激光器 3371 Å 线激发, Spex 1404 双光栅单色仪和配有计算机的 4400 Boxcar 接收和检测, 样品置于 77K 或室温。

三、结 果 和 讨 论

在超晶格能带的计算中, 常用的有 Kronig-Penney 模型^[8]和包络函数近似法^[9]。前一种模型简单、方便, 已被很多实验工作者所采用^[2,3], 并且与实验符合得很好。在本文的分析和讨论中, 作者将采用这种模型。

在光致发光光谱中, 超晶格激子发光的线宽主要来源于两部分,

$$\Delta H = \Delta H_{\text{本征}} + \Delta H_{\text{非本征}}, \quad (1)$$

在超晶格结构中, 自由激子的本征致宽主要来源于激子-激子, 激子-自由载流子, 激子-声子的散射过程, 以及各元激发态的寿命。另外能带中载流子的能量分布在复合跃迁时将引起光谱的宽化。图 1 为利用 Kronig-Penney 模型计算的电子和空穴子能带随阱宽的变化, 其中势垒 ZnS 层的厚度保持 30 Å。在能带的计算中应力对于 ZnSe 势阱及 ZnS 势垒层的影响没有考虑。

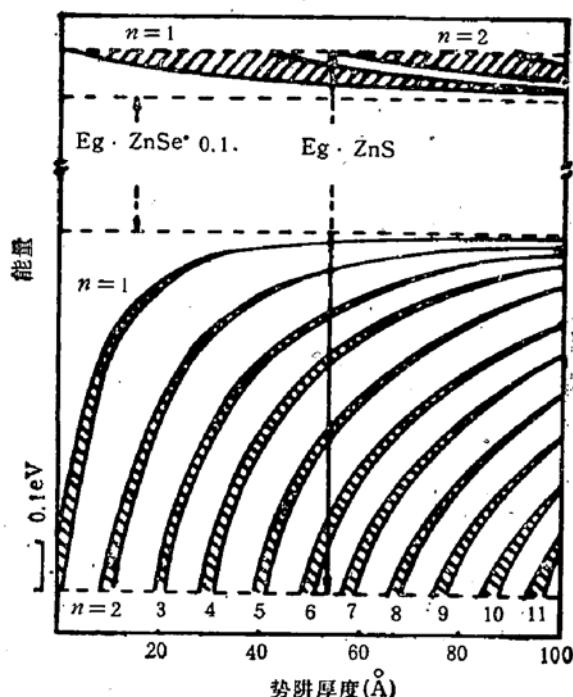


图 1 ZnSe-ZnS 应变超晶格的量子能级, 其中 ZnS 层保持 30 Å, 未考虑应力

从图 1 中看到势阱越窄, 子能带越宽, 尤其是导带中电子能带增宽非常明显。在高密度激发下, 势阱中载流子浓度将大幅度增加, 处于较宽的能带中, 不同能量载流子的复合跃迁必然引起激子发光的线型增宽。这部分线宽的变化, 不仅与势阱, 势垒宽度有关, 同时还依赖于激发光的密度。我们已报道了在 77—250K 范围内当激发密度较低时 ZnSe-ZnS 超晶格的发光峰 E_s 为自电激子受到自由载流子散射的复合发光 (E_s - e)^[6], 该散射过程的光谱线型是与激发密度相联系的。因此较单纯的激子发光的线宽宽很多。在 ZnSe 势阱中这个散射过程的线型由下式来描述^[10]

$$I(E) \propto A(E) \cdot \exp \left[\frac{m_b(E_0 - E)}{2MKT_e} \right] \times \int_0^{\infty} \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} \exp \left[-(\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \left(t + \frac{1}{t} \right) \right] dt \quad (2)$$

式中

$$A(E) = \frac{T_e}{(E_0 - E)^2 + (\pi\gamma/\epsilon)E_0^2} \quad (3)$$

$$\alpha_1 = \frac{\hbar^2}{2MKT_e} \left(\frac{T_e}{T} + \frac{m_h^2}{4m_e M} \right) \quad (4)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_e}{2\hbar^2 KT_e} (E_0 - E)^2 \quad (5)$$

其中 γ 为激子与光子的耦合系数, ϵ 为介电常数, E_0 为晶格温度 T 时的激子基态能量, T_e 为电子有效温度, m_e 、 m_h 、 M 分别为电子、空穴和激子的有效质量。从(2)式看到, 样品的激子线型依赖于电子的有效温度 T_e 。在 $E > E_s$ 区域内, 不断增加的高能量跃迁过程被归结为连续的过热电子的复合发光^[11], 对于热电子在不同能量的跃迁可以按玻尔兹曼分布 $I \propto e^{-\Delta E / KT_e}$ ^[12] 从光谱的高能端求出热电子的有效温度。图 2 为在不同的激发密度下理论与实验曲线的比较。可以看出在激发密度较低时, 理论与实验曲线拟合得很好。随着激发密度的增加实验曲线的峰值能量位置低于计算值, 若假定在高激发密度下存在另一发光过程, 那么这个过程的光谱由曲线 P 表示。在文献[6]中我们证明了高密度下出现的 P 带实际上是激子与激子的散射 ($E_s - E_s$), 它包含着下面四个过程^[13]

- (i) $(E_k^u, E_{k'}^u) \rightarrow (h\nu, e - h)$
- (ii) $(E_k^u, E_{k'}^{2u,2p}) \rightarrow (h\nu, e - h)$
- (iii) $(E_k^u, E_{k'}^u) \rightarrow (h\nu, E_{k''}^u)$
- (iv) $(E_k^u, E_{k'}^u) \rightarrow (h\nu, E_{k''}^{2u,2p})$

上面过程表示两个不同状态的自由激子相互作用产生 $h\nu$ 的光子并散射成另一状态的激子或连续自由载流子 ($e - h$), 该四个过程的能量位置和发光强度分别与激子的束缚能(对应不同阱宽)和激子数(对应不同激发密度)有关。图 3 为不同阱宽的超晶格样品发光半宽 FWHM 与激发强度的关系, 当激发强度由 0.08 MW/cm^2 提高到 3 MW/cm^2 时,

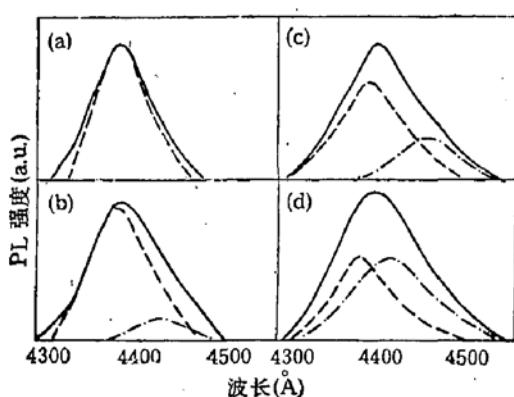


图 2 不同激发密度下, ZnSe (48 Å)-ZnS(15 Å) 样品的实验曲线(——)与 $E_s - e$ 散射曲线(---)的理论值的比较, 曲线 P(-----)为 $E_s - E_s$ 散射, $T = 77 \text{ K}$
 (a) Hg 灯激发 (b) $I = 0.10 \text{ MW/cm}^2$
 (c) $I = 0.48 \text{ MW/cm}^2$ (d) $I = 3 \text{ MW/cm}^2$

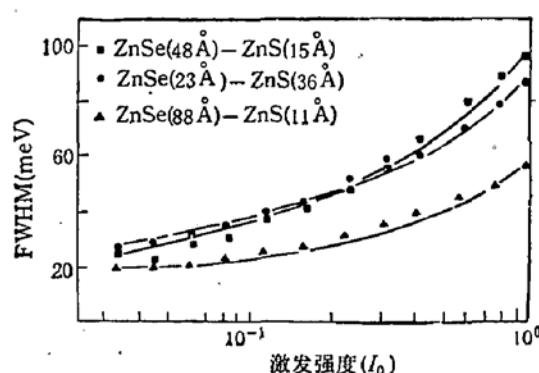


图 3 不同样品光谱半宽 (FWHM) 与激发强度的关系

势阱越窄，半宽度增加越快，对 ZnSe (48 Å)-ZnS (15 Å) 的样品 FWHM 增加了近 60meV。对于 $E_s - E_s$ 散射，当温度较低时，峰值位置分别处于 (i) $E_0^b - E_s^b$ ，(ii) $E_0^b - \frac{1}{4}E_s^b$ ，(iii) E_0^b ，(iv) $E_0^b - \frac{3}{4}E_s^b$ 的能量位置上^[13]，其中 E_0^b 为基态激子能量， E_s^b 为样品的激子束缚能。因此，势阱越窄，激子的束缚能越大，光谱中 $E_s - E_s$ 散射 (P 带) 的峰值距 E_0 越远，因此半宽度增加得越快。在激发密度较低时仅出现 $E_s - e$ 的散射，如图 2 中由低密度的高压汞灯到 0.08MW/cm²，激发密度增加了几个数量级，发光半宽度仅增加 7meV。另外我们还研究了高激发密度下 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 超晶格激子发光峰的半宽度与温度的关系，结果发现在实验的温度范围内 (77—250K) 光谱半宽度几乎没有变化。

在超晶格光致发光的非本征展宽中，利用 Kronig-Penney 模型可计算出阱宽涨落引起的激子跃迁能量变化为

$$\Delta E = (A + B)\Delta L_w \quad (6)$$

其中

$$A = \frac{2E(V_0 - E)}{D} [\alpha(\beta^2 - \alpha^2)\sinh(\beta L_b) \cdot \cos(\alpha L_w) - 2\alpha^2\beta\cosh(\beta L_b) \cdot \sin(\alpha L_w)] \quad (7)$$

$$D = V_0(\alpha^2 + \beta^2)\sinh(\beta L_b) \cdot \sin(\alpha L_w) + [2\alpha\beta^2 L_b E - (\beta^2 - \alpha^2)\alpha L_w(V_0 - E)]\sin(\beta L_b) \cdot \cos(\alpha L_w) + [(\beta^2 - \alpha^2) \cdot L_b \cdot \beta \cdot E + 2\alpha^2 L_w(V_0 - E)\beta]\cos(\beta L_b) \sin(\alpha L_w) \quad (8)$$

其中

$$\alpha = \frac{(2m_1 E)^{1/2}}{\hbar} \quad (9)$$

$$\beta = \frac{[2m_2(V_0 - E)]^{1/2}}{\hbar} \quad (10)$$

m_1, m_2, V_0 分别为导带中势阱，势垒材料电子的有效质量及势垒高度， E 为 $n = 1$ 电子子能级的能量。如果把 A 中的电子有效质量，势垒高度换成空穴有效质量，势垒高度 (价带) 便得到 B 。

A, B 分别来源于导带中电子、价带中空穴 ($n = 1$) 的贡献，对于 ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe 这样的宽禁带超晶格，电子有效质量随能量的变化很小，因此 (7)、(8) 式中忽略了有效质量对能量 E 的一级导数。上式的计算相当复杂，不象无限深势阱情况 $\Delta E \propto \frac{1}{L_w^3}$ 那样简单明了。其中能量与势阱宽度的关系满足 Kronig-Penney 模型中的超越方程^[13]。图 4 中 a、b、c 分别为组分 $x = 1, 0.5, 0.1$ 时，不同阱宽，厚度涨落为一个单分子层 ($\Delta L_w = 2.83 \text{ \AA}$) 时对激子线宽的贡献。我们注意到，在 ZnSe-ZnS 超晶格中，由于势垒高度较大 $\Delta E_e = 200 \text{ meV}, \Delta E_s = 800 \text{ meV}$ ^[14]，因此随着势阱减小线宽很快地增大，并且对不同势垒宽度 L_b ，曲线具有几乎相同的变化趋势。把图 4 中 a ($x = 1$)，及 b ($x = 0.5$) 和 c ($x = 0.1$) 进行比较，当阱宽涨落相同时，ZnSe-ZnS ($x = 1$) 超晶格引起的激子线宽的变化最大，

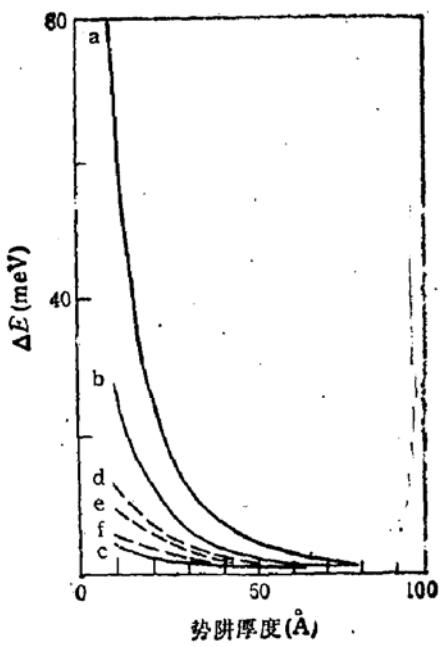


图4 激子能量的变化与势阱涨落(a, $x = 1$; b, $x = 0.5$; c, $x = 0.1$; $\Delta L_w = 2.83 \text{ \AA}$)及组分涨落(d, $x = 1$; e, $x = 0.5$; f, $x = 0.1$, $\Delta x = 0.01$)的关系

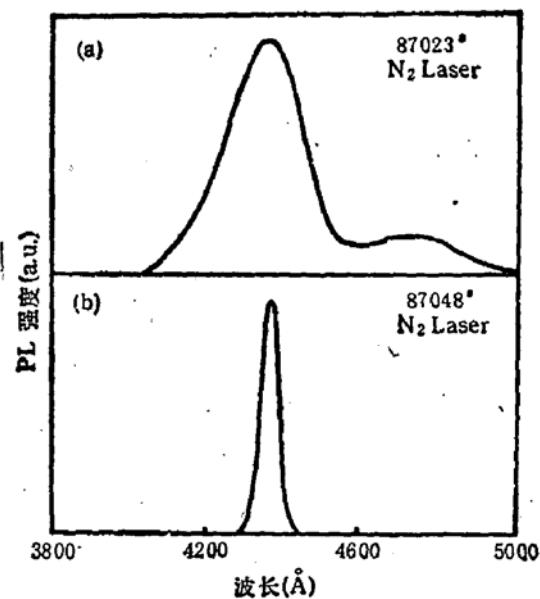


图5 手控(a)与计算机控制(b)生长时间和周期对 ZnSe-ZnS 超晶格 PL 谱的影响

在势阱 $L_w = 10 \text{ \AA}$ 时, 可达 80 meV, 因此 ZnSe-ZnS 超晶格激子线宽往往比 III-V 族超晶格样品宽很多。图 5 为不同控制过程得到的超晶格样品在 77K 的光致发光谱。可以看到手控样品中, 尽管已出现了量子尺寸效应, 但发光峰很宽, 质量较差, 计算机控制生长后, 超晶格的发光峰半宽度减小。由于两个样品的生长条件相同, 因此可以认为其它因素对光谱展宽的影响较小, 手控样品发光峰半宽度增加了 120 meV, 这个结果比计算值大很多。实际上手控中阱宽起伏大于一个分子层, 它包含了很多不同阱的发光过程。

然而对于常压 MOCVD 系统即使严格时间上的周期控制, 在两层材料的交替生长中, 反应管内残留反应气体不可能完全排出, 将在两层材料的交界处生成 ZnSe_{1-x}S_x 混晶。另外在势垒 ZnSe_{1-x}S_x 层中, 由于源温、衬底温度的起伏及 S 含量的不均匀分布都将引起局部势垒涨落, 也会增加激子线宽。对于 ZnSe_{1-x}S_x 层 Zhou 等人^[15]给出下列关系

$$\Delta V(x) = (0.352 + 1.260x)\Delta x \quad (11)$$

可以看到由于界面合金组分的非阶跃变化, 势垒高度的起伏主要发生在界面处, 尤其是 $x = 1$ 的 ZnSe-ZnS 超晶格, 利用 Kronig-Penney 模型计算表明在组分 $x = 1.0, 0.5, 0.1$, $\Delta x = 0.01$ 时所引起的能量变化为图 4 中的 d、e、f, 因此界面处混晶层的影响也是不可忽略的。

由于 ZnSe-ZnS 的失配度达 4.7%, 每一层材料的生长尺度都要受到制约, 当厚度超过相应材料的临界厚度时, 便会产生失配位错, 引起光谱的宽化。按 Matthens 提出的力学平衡模型的观点^[16]计算 ZnSe-ZnS 超晶格每层的临界厚度都应小于 30 Å, 这在实验中得到证实。对于阱宽、垒宽都小于 30 Å 的样品仅有单一的 E_1 峰; 相反, 阵宽、垒宽大于 60 Å 时, 其低密度激发在长波段有深中心的发射。另外由于 ZnSe, ZnS 的高失配在

异质结界面处将存在剩余的悬键密度,这些悬键处于 ZnS 层内,可以捕获电子而留下空穴形成受主中心。若在生长过程中存在非有意掺杂的施主中心,将出现 D-A 对的发光,并在不同的激发密度下使发光光谱具有不同的线型。D-A 对的出现可通过时间分辨光谱加以判别,有关 ZnSe-ZnS 超晶格中 D-A 对的发光已在文献[17]中作了报道,其次杂质与激子相互作用引起的光谱宽化,衬底质量对外延层光谱的影响及应力不均匀产生的展宽将不在这里讨论。

四、结 论

在 77—250K 温度范围内,研究了 $ZnSe_{1-x}S_x$ -ZnSe 应变超晶格的线型变化。在较低的激发密度下光谱中激子与自由载流子的散射起主要作用。当激发密度进一步增加时,激子与激子间的散射对光谱展宽起主导作用,并且随不同势阱而异。势阱越窄,激子间的散射增宽越大。同时还发现在 77—250K 的温度范围内同一激发密度下,发光峰的线宽变化不大。因此在 77K 时, $ZnSe_{1-x}S_x$ -ZnSe 的激子线型强烈地依赖于激发光密度。在非本征展宽中,势阱宽度的涨落对光谱的影响最明显。用不同控制方法得到的能量变化大于 100meV,同时还分析了组分的涨落对激子线宽的贡献。另外还讨论了超晶格的生长层厚度及 D-A 对发光对激子发光的影响。

本工作得到 863 高技术课题及国家自然科学基金的资助。

参 考 文 献

- [1] H. Fujiyasu and K. Mochizuki, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2960 (1985).
- [2] T. Yokogawa, M. Ogura and T. Kajiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1702 (1986).
- [3] A. Taike, N. Teraguchi, M. Konagai and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L989 (1987).
- [4] H. Kuwabara, *J. Cryst. Growth*, **72**, 299 (1985).
- [5] Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki, *J. Cryst. Growth*, **93**, 714 (1988).
- [6] Z. P. Guan, X. W. Fan and G. H. Fan, *J. Lumin.*, **45**, 224 (1990).
- [7] 范广涵、关郑平、江风益、范希武、宋世惠,人工晶体学报, **19**, 10 (1990).
- [8] 方俊鑫、陆栋,固体物理学, P207 (1980).
- [9] G. Bastard, *Phys. Rev.*, **B24**, 5693 (1981).
- [10] C. B. a La. Guillaumé, J. M. Debever and F. Salvan, *Phys. Rev.*, **177**, 567 (1969).
- [11] R. Baltramiejūnas, A. Žukauskas and E. Kuokštis, *Fiz. Tekhn. Poluprovodn.*, **14**, 1799 (1980).
- [12] R. Baltramiejūnas, E. Kuokštis and A. Žukauskas, *Šol. Stat. Commun.*, **44**, 955 (1982).
- [13] T. Moriya and T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 1668 (1976).
- [14] Y. Kawakami, T. Tagushi and A. Hiraki, *Technology Reports of the Osaka University*, **38**, 109 (1988).
- [15] J. Zhou, H. Goto, N. Sawaki and I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103**, 619 (1987).
- [16] J. W. Matthens and A. F. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
- [17] Z. H. Zheng, Z. P. Guan, X. W. Fan, L. C. Cheng and A. H. Yang, to be published in "World Sci. Pub Co", 1990.

Photoluminescence Study of $ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe$ Strained-Layer Superlattice

Guan Zhengping, Fan Guanghan, Song Shihui and Fan Xiwu

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

Photoluminescence (PL) technique is used to diagnose the quality of $ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe$ SLS. The influence of excitation defnsity, fluctuations of well thickness and barrier height on the fluorescence spectra of SLS are discussed. The relation of the fluctuations of well thickness and barrier height to the broadening of $n=1$ exciton energies are calculated using Kronig-Penney model. We have analysed for the first time the relation of exciton lineshape to each growth parameter in the temperature range from 77 K to 250 K for $ZnSe_{1-x}S_x-ZnSe$ SLS.

Key words $ZnSe_{1-x}S_x/ZnSe$ superlattice, Exciton lineshape, Photoluminescence