

$[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p - \text{ZnSe}$ 多量子阱中的多声子散射

韩和相 汪兆平 刘振先 覃文涛

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

彭中灵 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 100083)

摘要 对用原子层外延方法, 在[001]晶向 GaAs 衬底上生长的 $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p - \text{ZnSe}$ 应变量子阱结构, 在 10~300K 温度范围内测量了喇曼散射光谱, 观察到两种类 ZnSe LO 声子限制模. 利用改变样品温度和入射光能量实现了共振喇曼散射, 观察到高达 7 阶的类 ZnSe LO 声子模. 并讨论了多声子喇曼散射和热荧光过程的区别.

关键词 CdTe/ZnSe, 多量子阱, 多声子散射.

引言

以 ZnSe 为基的 I - VI 族化合物应变量子阱结构, 由于其在蓝-绿光范围内的发光及在光电器件方面的潜在应用前景, 近年来引起了人们的广泛兴趣. 然而, 由于两种组分材料的晶格失配, 不发生应变弛豫的临界层厚度只有几个单层, 对于 CdSe/ZnSe 异质结构, 其晶格失配大到 7%, 临界厚度仅为 4~5 个单层^[1,2]. 这样, 器件有源区厚度就十分有限, 从而影响了器件性能. 有人利用 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 三元混晶代替 CdSe 作为阱层, 减少晶格失配, 可适当增大临界厚度, 并利用其发光峰向短波长方向的蓝移实现蓝光受激发射^[3,4], 但限于大的 x 值, 光谱调整范围仍很有限. 在由袁诗鑫小组新近研制的 I - VI 族化合物超晶格量子阱结构中, 用 $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p$ 超短周期超晶格夹在厚的 ZnSe 势垒层之间作阱层, 大大扩展了有源区的厚度, 超晶格层总厚度可达几百个 Å, 而不发生应变弛豫效应, 从而具有较高的发光效率^[5].

本文报道了 $\{[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p - (\text{ZnSe})_s\}$ 应变超晶格量子阱中多声子光散射的研究工作. 我们观察到了两种类 ZnSe LO 声子模的多声子喇曼散射, 这两种声子模分别为局域在超短周期超晶格的 ZnSe 层和厚 ZnSe 势垒层中的类 ZnSe LO 声子限制模. 还讨论了多

声子喇曼散射不同于热荧光过程的特性,测量了反斯托克斯喇曼散射谱,认为反斯托克斯喇曼散射测量可提供多声子喇曼散射不同于热荧光过程的又一特征.

1 样品和实验

用于实验的 $\{[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p-(\text{ZnSe})_k\}_l$ 超短周期超晶格量子阱结构样品是用沈阳科学仪器厂生产的 FW-111 分子束外延系统生长的. 在 $[001]$ 晶向的 GaAs 衬底上用分子束外延方法先生长 $1\mu\text{m}$ 厚的 ZnSe 缓冲层,然后用原子层外延方法交替生长 $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p$ 超短周期超晶格和 $(\text{ZnSe})_k$ 厚势垒层. 详细的生长条件参见文献[5]. 所用样品的单层数分别为 $m=1, n=3$ 和 $k=130$, 重复周期数分别为 $p=14, l=5$. 在 $10\sim 300\text{K}$ 温度范围和背散射配置下用 JY T800 激光喇曼光谱仪测量了喇曼散射光谱和光致发光光谱. 喇曼散射实验的激发源是 SP-165 型 Ar 离子激光器的紫光、蓝光和绿光谱线,光致发光实验的激发光源是 CR-100 型 Kr 离子激光器的紫光谱线. 采用柱面透镜把入射光聚集在样品表面上,以避免样品的激光加热效应. 喇曼散射测量采用 $Z(X'X')\bar{Z}$ 偏振配置和 $Z(X'Y')\bar{Z}$ 退偏振散射配置,其中 $X' // [\bar{1}10], Y' // [110], Z // [001]$. 把样品装在 CSA-202A 密闭循环制冷系统中调节样品温度,以调谐样品中的电子能级或改变激发光波长的方法实现共振喇曼散射.

2 实验结果和讨论

图 1 表示在 11K 低温下用 Kr 离子激光器 4131\AA 线激发的光致发光谱. 图中 E_b 峰能量为 2.797eV , 低于 ZnSe 体材料在低温下的约 20meV 的带隙能量,其差值十分接近 ZnSe 体材料的激子束缚能. 因此,我们指认 E_b 峰为厚 ZnSe 势垒层的激子跃迁光致发光. 迭加在 E_b 峰上的 A 峰和 B 峰宽很窄,只有几个 cm^{-1} . E_b 峰的位置随温度升高而红移,但 A 峰和 B 峰的位置都不随温度而变,而且离 4131\AA 激发光的相对位置分别为 ZnSe 体材料纵光学声子的 6 倍和 7 倍. 所以,我们把 A 峰和 B 峰指认为 6LO_b 和 7LO_b , LO_b 为 ZnSe 厚势垒层的纵光学声子. E_{11a} 峰的能量介于低温下 CdSe 和 ZnSe 体材料带隙之间,与已报道的工作比较^[5,6],我们指认 E_{11a} 峰为超短周期超晶格势阱层中第一导带子能带和第一重空穴子能带间的激子跃迁发光.

测定 E_{11a} 峰和 E_b 峰的位置及其温度关系,有利于我们用调节样品温度和选择适当的激发光能量实现共振喇曼散射. 图 2(a)和(b)分别表示用 Ar 离子激光器 4880\AA 线(2.541eV)和 4545\AA 线(2.728eV)激发样品的室温喇曼光谱. 图中我们观察到两类不同的类 ZnSe 纵光学声子模 LO_a 和 LO_b , 其能量相差 2cm^{-1} , 分别为 251cm^{-1} 和 253cm^{-1} . LO_a 和 LO_b 的能量均高于 CdSe 体材料的纵光学声子模的能量,却十分接近或几乎与 ZnSe 体材料的纵光声子模相同,所以只能是类 ZnSe 纵光学声子模. 4880\AA 激发光的能量远低于 ZnSe 厚势垒层的室温带隙能量,却略高于并十分接近超短周期超晶格层的室温 E_{11a} 值. 实际上,此时的喇曼散射处于与 E_{11a} 共振或近共振的出射共振状态. 由于共振增强效应,我们观察到高达 4 阶的 LO_a 声子模,并把 LO_a 指认为是局域于超短周期超晶格中 ZnSe 层的纵光学声子模,其能量

低于 ZnSe 体材料的纵光学声子模约 2cm^{-1} . 有两个原因可能导致这种差别, 即超晶格结构中的应变效应和光学声子的限制效应. 然而, 由于超晶格的周期小于临界厚度时不发生应变弛豫, 这种应变仅发生在 CdSe 层中, 而在 ZnSe 层中没有应变, 所以上述能量差是由于超晶格中光学声子的限制效应所致. 4545Å 激发线的能量略高并十分接近 E_b 的室温值, 却远高于 E_{11A} 的室温值. 实际上, 此时的喇曼散射处于与 E_b 的共振状态, 是出射共振. 由于共振增强效应观察到了高达三阶的 LO_b 模, 所以我们将 LO_b 指认为局域在 ZnSe 厚势垒层中的纵光学声子模. 因为该层厚达 130 个单层, 因超晶格中光学声子限制效应导致的频移几乎为 0, 所以 LO_b 的能量几乎与 ZnSe 体材料的纵光声子模相同. 另外, 我们确认 LO_b 为 ZnSe 厚势垒层的纵光学声子模, 也从侧面证明 E_b 为 ZnSe 厚势垒层的激子跃迁峰. 这就是说, 以上 E_b 和 LO_b 的指认为是一致的.

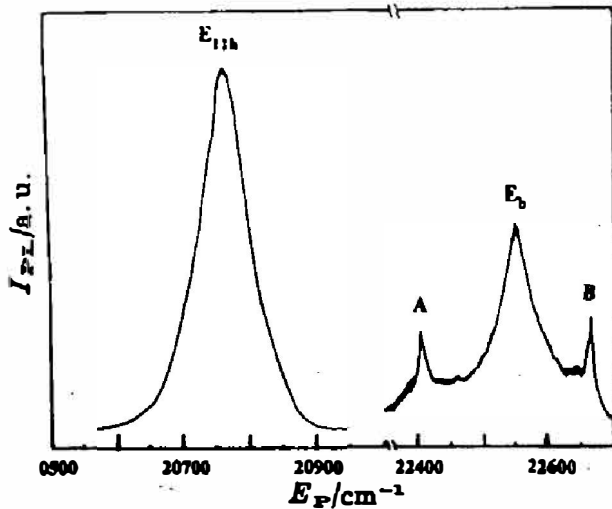


图 1 11K 低温下用 Kr 离子激光器的 4131Å 线激发的光致发光谱

Fig. 1 Photoluminescence spectra excited by 4131Å line of Kr^+ laser at 11K

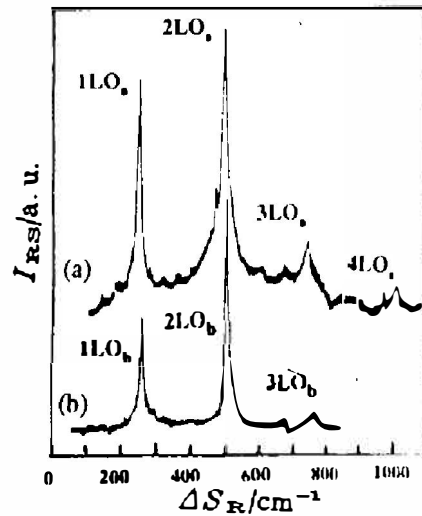


图 2 (a)用 4880Å 和 (b) 4545Å 激光谱线激发的室温喇曼光谱

Fig. 2 Room-temperature Raman spectra excited by 4880Å line (a) and 4545Å line (b)

下面着重讨论超短周期超晶格层(即势阱层)晶格振动的喇曼散射. 图 3 给出在 11K 低温下用 4765Å 激光线激发的喇曼光谱. 对于 4765Å (2.602eV) 的激发线, ZnSe 厚势垒区是透明的, 然而, 如图 3 所示, 此时喇曼散射峰几乎迭加在 E_{11A} 峰顶上, 其强度也可与 E_b 相仿, 是处于严格的出射共振状态. 由于共振增强效应, 除势阱层中的类 ZnSe 纵光学声子模 LO_b 外, 还观察到两个弱的散射峰 C 和 D. D 峰可能是无序激活的势阱层的类 ZnSe TO 声子限制模, 或者是类 CdSe 纵光学声子限制模. 据报道, ZnSe 体材料的 $\text{TO}(\Gamma)$ 频率约为 207cm^{-1} ^[9], 而闪锌矿结构 CdSe 体材料的 $\text{LO}(\Gamma)$ 为 201cm^{-1} ^[9] 或 213cm^{-1} ^[10]. C 峰的能量介于 ZnSe 体材料的 LO 和 TO 之间, 可能与 ZnSe 界面模有关, 对它们的指认有待于进一步研究.

图 4 给出在 11K 低温下用 4545Å 激光线激发样品的多声子喇曼散射的偏振谱和退偏振谱. 此时, 激发光的能量低于 E_b 低温值, 厚 ZnSe 势垒区对于 4545Å 激光线是透明的, 所以, 声子模是 LO_b 及其高阶模, E_{11A} 为势阱层中的发光峰. 由于与 E_{11A} 激子能级共振而导致的共振增强效应观察到高达 5 阶的 LO_b 多声子喇曼散射峰, 电子态的能量随温度而变化的特

性也可提供在固定激发波长情况下实现共振喇曼散射的条件. 图 5 给出激发光的波长仍为 4545 Å、但样品温度升高到 120K 情况下的多声子喇曼散射偏振谱和退偏振谱. 与图 4 相比, 由于 E_{11b} 峰随升温而红移, 比图 4 更高阶的 LO_s 模处于出射共振状态, 从而清楚地表示出高达 7 阶的 LO_s 多声子喇曼散射峰. 以上结果表明在较大范围内改变样品温度不仅可实现共振喇曼散射, 也对认识电子能态的特征提供了有用的信息.

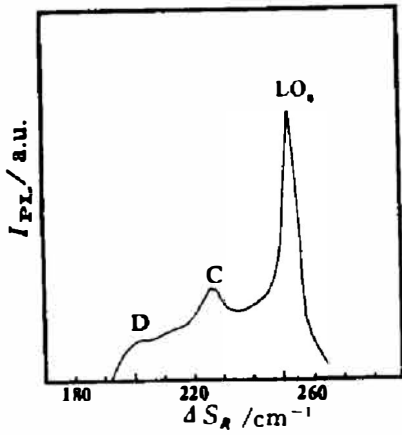


图 3 在 11K 低温下用 4765 Å 激光线激发的一阶喇曼散射光谱
Fig. 3 The first-order Raman spectra excited by 4765 Å line at 11K

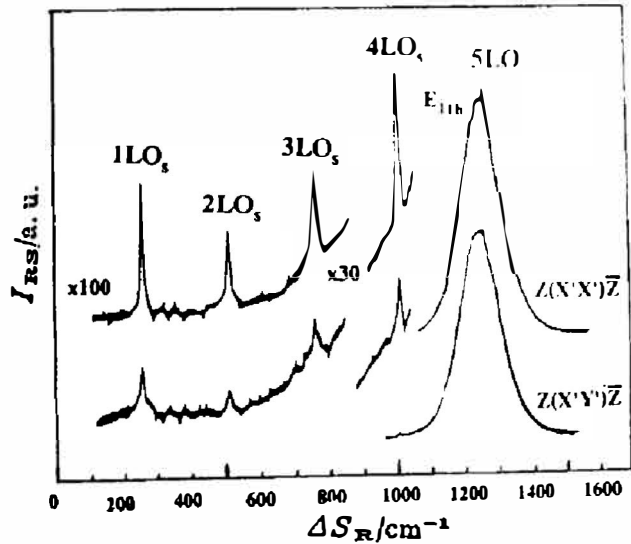


图 4 在 11K 的低温下用 4545 Å 激光线激发的喇曼散射光谱
Fig. 4 Raman scattering spectra excited by 4545 Å line at 11K

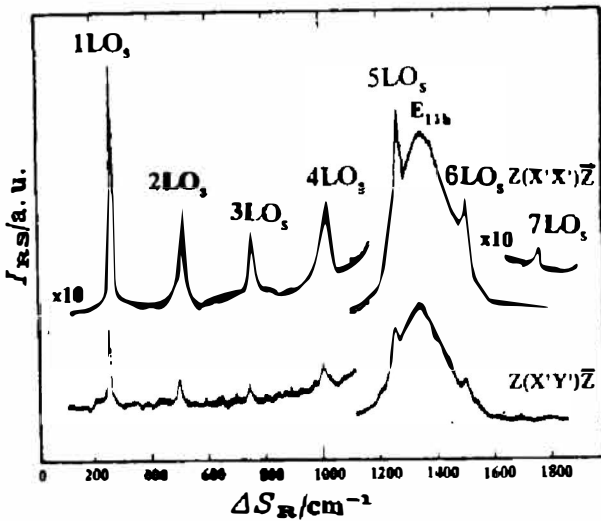


图 5 在 120K 温度下用 4545 Å 激光线激发的喇曼散射光谱.
Fig. 5 Raman scattering spectra excited by 4545 Å line at 120K

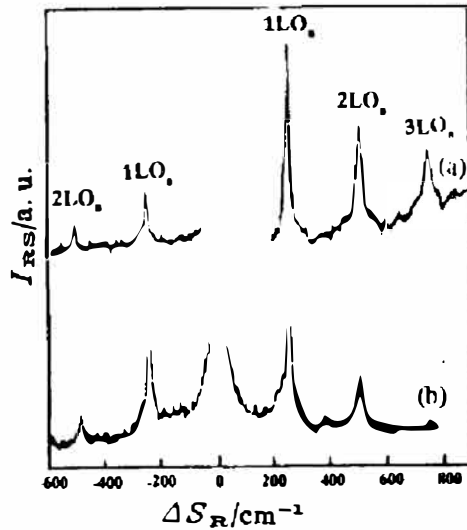


图 6 在室温下用 4765 Å 和 5017 Å 激光线激发样品的斯托克斯和反斯托克斯喇曼散射光谱
Fig. 6 The Stokes and anti-Stokes Raman scattering spectra excited by 4765 Å line and 5017 Å line at room temperature

值得注意的是,当入射光能量和散射光能量都大于带间跃迁能量时,多声子喇曼散射和热荧光过程都有可能发生,但这两种物理过程是有区别的.在喇曼散射过程中,光激发的电子跳到一个虚的中间态(在严格共振条件下为实态),并吸收或发射声子后跳回基态;而在热荧光过程中,光激发的电子跳到导带内的一电子态后,通过级联发射 LO 声子阶跃式地跳到下面的电子态到达带边附近后通过辐射复合跳回基态,而且在级联发射 LO 声子的每一级跳跃过程中都以一定的几率通过辐射复合跳回基态^[11].所以,热荧光过程是与电子态的分布特征紧密相关的.另外,喇曼散射光是相干光并保持偏振特性,而热荧光是非相关的,在级联发射 LO 声子的过程中逐渐失去偏振特性^[12].实验上,虽然在多声子喇曼散射和热荧光实验中都能看到多声子发射峰,但其声子模的频率、声子模半高宽,及其温度关系和共振增强效应,都显示出不同的特征^[13].在我们的喇曼光谱测量结果(参见图 4 和 5)中,各高阶模频率都非常接近 LO₁ 的整数倍,其偏差小于 1%;各阶模的半高宽都很窄,一阶 LO₁ 为 6cm^{-1} ,即使是 7LO₁ 模的半高宽度也只比一阶 LO₁ 展宽很小,且各阶模随温度升高,展宽也很小;各阶模之间强度关系明显表示出共振增强效应;在 $E_{11.6}$ 的低能一侧也可以清楚地看到高阶 LO₁ 模,既便是在高阶 LO₁ 模,其偏振特性仍与低阶 LO₁ 模一样.以上特征都与热荧光过程的 LO 声子级联发射峰形成了明显的对照,从而说明我们的实验结果是多声子喇曼散射,而不是热荧光.图 6 给出了室温下用 4765\AA 和 5017\AA 激发样品的斯托克斯和反斯托克斯喇曼散射谱.除了 2~3 阶 LO₁ 斯托克斯散射峰外,还可以清楚地看到 LO₁ 反斯托克斯喇曼散射峰.对于热荧光过程而言,一般观察不到吸收一阶或多阶 LO 声子的反斯托克斯散射峰.由图 6 看到,以激发光为中心左右对称的反斯托克斯和斯托克斯 LO 声子散射峰是喇曼散射固有特征,反斯托克斯喇曼散射峰的出现也可验证我们上述实验结果是多声子喇曼散射,而不是热荧光.

参考文献

- 1 Parbrook P J, Henderson B, O'Donnell K P, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**:492
- 2 O'Donnell K P, Parbrook P J, Yang F, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**:497
- 3 Ding J, Pelekanos N, Nurmikko A V, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:2885
- 4 Jeon H, Ding J, Nurmikko A V, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1293
- 5 Peng Z L, Li J, Yao W H, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**:L1583
- 6 Faschinger W, Juza P, Ferrira S, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1993, **128**:622
- 7 Olego D J. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:12743
- 8 Nowak C, Zahn D R T, Rossow U, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**:2066
- 9 Jin Ying. *Ph. D thesis, Peking University*, 1992
- 10 Alonso R G, Suh E K, Ramdas A K, *et al.* *Phys. Rev.*, 1989, **B40**:3720
- 11 Martin R M, Varma C M. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**:1242
- 12 Shen Y R. *Phys. Rev.*, 1974, **B9**:622
- 13 Mowbray D J, Cardona M, Ploog K. *Phys. Rev.*, 1992, **B43**:11815

MULTIPHONON SCATTERING IN $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p\text{-ZnSe}$ MULTIQUANTUM WELLS*

Han Hexiang Wang Zhaoping Liu Zhenxian Qin Wentao

*(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of sciences, Beijing 100083, China)*

Peng Zhongling Yuan Shixin

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083 China)

Abstract The sample of $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p\text{-ZnSe}$ strained multiquantum well structures, which were composed of $[(\text{CdSe})_m(\text{ZnSe})_n]_p$ ultra thin layer superlattice (as the well layer) and thick ZnSe (as the barrier layer), was deposited on a $[001]$ -oriented GaAs substrate by atomic layer epitaxy. Its Raman and photoluminescence spectra were measured at 10-300K. Two kinds of ZnSe-like LO phonon confined modes were observed. Resonant Raman scattering was accomplished by changing the sample temperature and the incident photon energy. As a result, up to 7 orders of ZnSe-like LO modes were observed. The difference between the multiphonon Raman scattering and the hot luminescence was discussed.

Key words CdSe/ZnSe, multi-quantum well, multi-phonon scattering.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China