

静压下 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n - \text{ZnSe}$ 超短周期超晶格量子阱的共振喇曼散射研究

张江泉 刘振先 汪兆平 韩和相 李国华

(中国科学院半导体研究所,超晶格微结构国家重点实验室,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,200083)

A 摘要 在静压和液氮温度下观察到 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ 超短周期超晶格中重空穴激子的复合发光和多达4阶的类 ZnSe LO多声子喇曼散射,并观察到厚 ZnSe 势垒层的带边发光和限制在厚势垒层中的类 ZnSe LO声子散射.结果表明,加压后 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ 超短周期超晶格中的类 ZnSe 的1LO和2LO声子模频率分别以3.76和7.11 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 的速率向高频方向移动,超晶格阱层光致发光峰的压力系数为59.8 meV/GPa .与 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ 超短周期超晶格共振时的类 ZnSe 1LO声子模频率比与 ZnSe 势垒层共振时的类 ZnSe 1LO声子模频率低2.0 cm^{-1} ,反映了 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ 超短周期超晶格中LO声子的限制效应.

关键词 量子阱,喇曼散射,光致发光,静压.

引言

CdSe/ZnSe 的半导体超晶格材料的发光波长在蓝绿光范围内,因而在光电器件方面有着广阔的应用前景^[1-3].但 CdSe/ZnSe 超晶格具有很大的应变,很容易弛豫而引起晶体质量的发光性能下降.据研究, CdSe/ZnSe 超晶格的临界厚度不超过4个单分子层^[4,5].为此,中科院上海技术物理研究所袁诗鑫小组提出了一种新的超晶格量子阱结构^[6].在这种结构中,以 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ 超短周期超晶格作为量子阱,以 ZnSe 作为厚势垒层,形成一种多量子阱结构.它可以大大增加 CdSe/ZnSe 异质生长的有源区厚度,提高样品的发光性能.

静压下的光致发光是研究半导体超晶格量子阱光学特性的有效工具,对 ZnSe 体材料的压力光谱已有许多研究^[7-9],但对 CdSe/ZnSe 超晶格量子阱静压下的光谱行为的研究还很少报道,最近Hwang等^[10]报道了1~4个单层的 CdSe/ZnSe 单量子阱结构的静压光致发光研究.喇曼散射是研究晶体晶格振动特性的重要手段.通常用改变激发光的能量(波长)来实现共振条件,我们采用加静压的方法来改变光学带隙,而保持激发波长不变,也实现了共振条件.

本文报道了在77K和0~7GPa静压范围内对 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n - \text{ZnSe}$ 多量子阱结构的光致发光和共振喇曼散射研究.观察到超短周期超晶格中的重空穴激子的复合发光和两种类 ZnSe LO声子的喇曼散射,测量到它们的压力系数.

1 样品制备和实验

实验样品结构为 $\{[(\text{CdSe})_1(\text{ZnSe})_3]_{14}(\text{ZnSe})_{130}\} \times 5$, 用沈阳科仪厂 FW-Ⅲ型 MBE 设备生长. 先用 MBE 方法在(001)晶向的 GaAs 衬底上生长厚度超过 $2\mu\text{m}$ 的 ZnSe 缓冲层, 然后用原子层外延技术生长多量子阱结构, 这种技术的优点是能进行外延层厚度的精确控制, 可以得到平整的异质结界面, 提高界面质量. 具体的生长步骤见文献[6]. 样品从背面机械减薄至约 $20\mu\text{m}$, 切成约 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的小片, 装入金刚石对顶砧压室中, 同时装入红宝石和 GaAs 用作压力定标. 用氩作为传压媒质, 将压头浸入液氮中进行测量.

实验用自建压力光谱系统进行. 激发光为氩离子激光器 457.9nm 线和氦离子激光器 413.1nm 线, 激发功率密度约 $1\text{kW}/\text{cm}^2$. 用 Jobin-Yvon 公司 BH-2 型显微光路和 HRD-1 型双光栅单色仪分光, RCA C31034A 光电倍增管接收, PAR1140A 型光子计数系统采集.

2 实验结果与讨论

图 1 给出 77K 不同压力下用氩离子激光器 457.9nm 线激发所测得的谱线. 457.9nm 线的能量为 2.708eV , 小于 ZnSe 势垒的带隙 2.81eV , 因而全是透明的, 此时观察到的是 CdSe/ZnSe 超短周期超晶格(势阱)中的发光和喇曼散射. 我们指认图中的发光峰为势阱中导带第一子带到重空穴子带的复合发光, 喇曼散射峰为局域在 CdSe/ZnSe 薄 ZnSe 势垒层中的类 ZnSe LO 限制模. 图 2 给出了势阱发光峰的能量位置随压力的变化关系, 图中直线是根据

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

对实验数据进行最小二乘法拟合的结果, 式(1)中 $E(0)$ 是常压下的峰值能量, α 为一阶压力系数(因系数误差较大, 所以这里未考虑二阶压力系数). 拟合得到发光峰的压力系数为 $59.8\text{meV}/\text{GPa}$, 介于体 ZnSe ($64.8\text{meV}/\text{GPa}$)^[7] 和六角结构的 CdSe ($58\text{meV}/\text{GPa}$)^[11] 的压力系数之间, 与报道的 CdSe/ZnSe 单量子阱的测量结果一致^[10].

由式(1)拟合得到的 $E(0)$, 即在常压及 77K 温度下, 样品势阱的发光峰能量为 2.574eV (20760cm^{-1}), 457.9nm 激发线的能量为 2.708eV (21839cm^{-1}), 两者相差 1079cm^{-1} , 与类 ZnSe LO 模频率(体 ZnSe 为 256.6cm^{-1})^[12] 的 4 倍很接近. 因此, 在常压下, 散射峰与 4LO 声子峰共振, 4LO 得到极大的共振增强. 随着压力增加, 势阱的发光峰向激发线方向移动, 依次与 3LO、2LO 及 1LO 声子峰共振. 与此同时, 高阶声子峰强度迅速减弱, 图 1 给出的散射谱所选择的几个压力值分别显示了与势阱发光峰共振而得到增强的 4LO、3LO、2LO、1LO 线.

图 3 是 1LO 和 2LO 喇曼散射峰的峰值强度随压力的变化. 由于 3LO 和 4LO 声子的数据较少, 图中未给出. 从图 3 可知, 随着压力增加, 各阶喇曼峰都经历了由弱到强、再由强到弱的变化过程, 显示了由于压力的增加, 势阱发光峰蓝移而依次与各阶喇曼峰共振的过程. 从图中可以看出, 当 $P=1.17$ 和 1.70GPa 时, 2LO 和 1LO 的散射峰分别达到最强. 在这两个压力下, 势阱发光峰的位置正好等于激发线与 2LO 和 1LO 的能量差. 这表明当喇曼峰与发光峰位置重合时, 喇曼散射峰得到最大的共振增强. 由于喇曼峰与发光峰重合, 所以这里

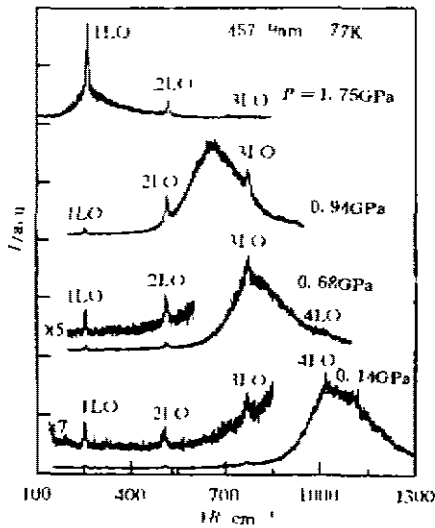


图 1 457.9nm 激发下 [(CdSe)₁₁(ZnSe)₃]₁₄-(ZnSe)₁₃₀ 的共振喇曼谱
Fig. 1 Resonant Raman spectra in [(CdSe)₁₁(ZnSe)₃]₁₄-(ZnSe)₁₃₀ excited by 457.9nm line

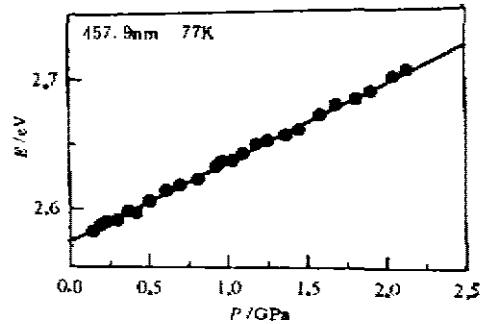


图 2 势阱发光峰的能量位置随压力的变化
Fig. 2 Dependence of PL energy in the quantum well on pressure

测得的是出射共振. 此外, 从散射峰的位置、窄的半高宽和各阶喇曼峰的明显的共振增强特性等可以判定, 这里测得的是 CdSe/ZnSe 超晶格量子阱中类 ZnSe LO 声子的多声子散射谱, 而不是热发光谱.

图 4 给出了 1LO 和 2LO 声子的频率随压力的变化, 可以看到, 在所测压力范围内, 声子的振动频率基本上随着压力的增加而线性增加. 图中直线是根据实验点由最小二乘法拟合得出的, 拟合公式为

$$\omega(P) = \omega(0) + \alpha P, \quad (2)$$

其中 $\omega(0)$ 为常压下的声子频率, α 为一阶压力系数 (由于系统误差较大, 这里未考虑二阶压力系数). 表 1 给出拟合压力系数, 还列出有关文献的 ZnSe 体材料 1LO 声子的压力系数.

图 5 为 $P = 2.32 \text{ GPa}$ 时, 用氦离子激光器 413.1nm 线激发的喇曼光谱图. 图中标明了各喇曼峰的峰值波数和发光峰的能量位置. 从图可知, 1LO 和 2LO 声子频率分别为 265 和 533 cm^{-1} . 由式 (2) 推算, 在 $P = 2.32 \text{ GPa}$ 时, 1LO 和 2LO 声子的频率应分别为 262.7 和 523.2 cm^{-1} . 可见在用 413.1nm 线激发时, 声子频率有所增加. 根据 ZnSe 体材料带隙的压力系数 (64.8 meV/GPa), 可以算得 $P = 2.32 \text{ GPa}$ 时, 厚 ZnSe 势垒的带隙为 2.95eV, 正好为图中发光峰的能量位置. 因而此发光峰可以被指认为厚 ZnSe 势垒层的带边发光, 得到共振增强的是势垒层的声子, 因而此时所测得的应为厚 ZnSe 势垒层的 LO 声子振动模.

为了进一步研究厚 ZnSe 势垒层的 LO 声子与 CdSe/ZnSe 超晶格中类 ZnSe LO 声子在压力下的不同行为, 我们用 413.1nm 线激发, 得到图 6 所示的类 ZnSe 1LO 声子的频率随压力的变化关系. 从图可知, 随着压力的增加, 类 ZnSe LO 声子的频率并不是线性增加, 而是

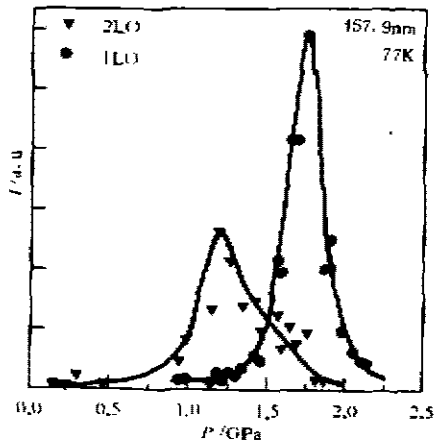


图3 457.9nm 激发下各阶喇曼散射峰的峰值强度随压力的变化
Fig. 3 Dependence of Raman peak intensity on pressure excited by 457.9nm line

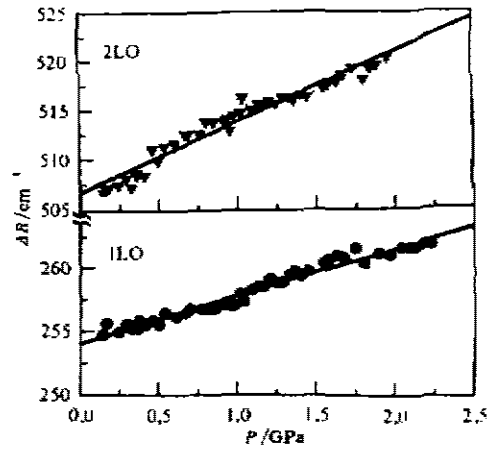


图4 457.9nm 激发下声子频率随压力的变化
Fig. 4 Dependence of phonon frequency on pressure excited by 457.9nm line

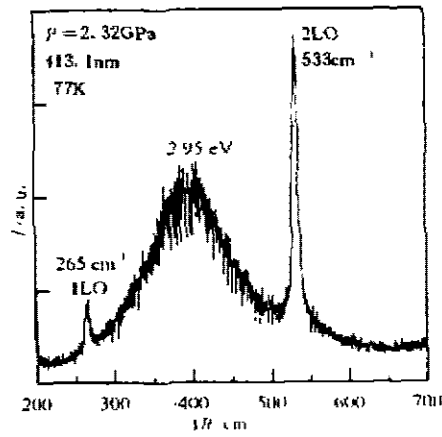


图5 413.1nm 激发下的共振喇曼散射谱 ($P=2.32\text{GPa}$)
Fig. 5 Resonant Raman spectrum excited by 413.1nm line ($P=2.32\text{GPa}$)

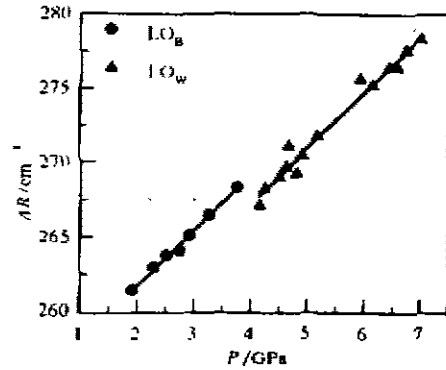


图6 413.1nm 激发下类 ZnSe 1LO 模声子频率随压力的变化
Fig. 6 Dependence of CdSe/ZnSe 1LO phonon frequency on pressure excited by 413.1nm line

以 $P=4\text{GPa}$ 为界,分布在两条平行的直线附近.当压力 $P < 4\text{GPa}$ 时,厚 ZnSe 势垒层的带隙低于或近似于激发线的能量,喇曼峰与势垒的发光峰处于共振或近共振状态,因而可以认为在 4GPa 压力以下,所测得的喇曼峰为势垒层的类 ZnSe LO 声子振动,以 LO_B 表示.当 $P > 4\text{GPa}$ 时,势垒的带隙高于激发能量,而超晶格势阱层发光峰的能量却低于激发能量,与 457.9nm 激发的情况类似,此时垒是透明材料,因而所测得的是 CdSe/ZnSe 超短周期超晶格中局域在薄 ZnSe 层中的类 ZnSe LO 限制模,以 LO_W 表示.图中的两条直线是根据实验点用最小二乘法由式(2)拟合得到的,分别对应于 $P < 4\text{GPa}$ 和 $P > 4\text{GPa}$ 的实验点.

根据拟合结果, LO_B 和 LO_W 的压力系数分别为 3.72 和 $3.75\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$,在实验误差范

表 1 457.9nm 线激发下局域在 CdSe/ZnSe 超短周期超晶格薄 ZnSe 势垒层中的类 ZnSe LO 模及 ZnSe 体材料 LO 模常压下的声子频率 $\omega(0)$ 和压力系数 α
 Table 1 Frequencies $\omega(0)$ at atmosphere of ZnSe -like LO phonon mode coefficient in thin ZnSe layer of CdSe/ZnSe superlattices and pressure coefficients α

样品	声子	$\omega(0)$ (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
多量子阱	1LO	254.0	3.76
	2LO	506.7	7.11
ZnSe 体材料	1LO	256.6 ^[12]	3.78 ^[9]

图可以认为是相等的, 但是两条直线的截距, 即 LO_B 和 LO_w 外推到常压下的频率却不相同, 后者比前者低 2.0cm^{-1} . 我们曾观察到在常压和室温下, 同一样品中限制在薄和厚 ZnSe 势垒层中的 LO 声子频率分别为 251 和 253cm^{-1} , 相差 2cm^{-1} ^[13]. 势阱层类 ZnSe 声子模频率的降低可能由两种因素引起: 一种是应变效应, 另一种是短周期超晶格中 LO 声子的限制效应. 由于样品中 CdSe 只有一个单层厚, 未发生晶格弛豫, 因此可以认为, 应变发生在 CdSe 层中, ZnSe 层不发生应变, 所以 ZnSe 声子模的频率也不受影响. 因而势阱中 LO 声子模频率的降低反映了短周期超晶格中 LO 声子的限制效应, 李国华等^[4]在 $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n\text{-ZnTe}$ 多量子阱结构中也看到了类似的现象.

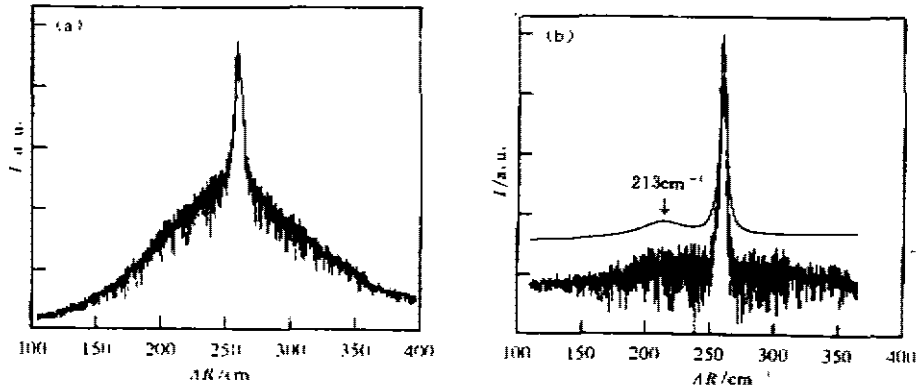


图 7 (a) 在 1.75GPa 下用 457.9nm 激发的共振喇曼谱, (b) 减去发光峰背景以后的喇曼峰, 上部光滑曲线为洛伦兹线型拟合结果

Fig. 7 (a) Raman spectrum excited by 457.9nm under the pressure of 1.75GPa , (b) Raman peak with the PL background subtracted, the upper curve is the fitting result by Lorentzian lineshape

在所测得的喇曼谱中, 我们只看到了类 ZnSe LO 声子的喇曼峰, 未明显观察到类 CdSe 声子模的共振峰, 这可能是由于 CdSe 层厚度较小, 其散射截面也较小的缘故. 图 7(a) 给出了在 $P=1.75\text{GPa}$ 压力下用 457.9nm 激发的喇曼谱. 此时势阱发光峰与类 ZnSe 1LO 声子模共振, 在类 ZnSe 1LO 声子峰的左侧有一小的肩峰. 经过傅里叶变换减去发光峰背景后, 得到图 7(b) 所示的喇曼峰结构, 其左侧的肩峰有可能是类 CdSe 模的散射峰. 经洛伦兹线型拟合, 得此峰的频率位置为 213cm^{-1} 左右, 与 CdSe 体材料 1LO 声子模频率 (5K , 212.6cm^{-1} ^[12]; 300K , 210cm^{-1} ^[15]) 很接近, 这个峰有可能是类 CdSe 声子峰.

参考文献

- 1 Haase M A, Qiu J, Depuydt J M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1272
- 2 Jeon H, Ding J, Patterson W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:3619
- 3 Pelekanos N T, Ding J, Hegerott M, et al. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**:6037
- 4 Zajicek H, Juza P, Abramof E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**:717
- 5 Parbrook P J, Henderson B, O'Donnell K P, et al. *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**:492
- 6 Peng Z L, Li J, Yao W H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**:L1583
- 7 Rockwell B, Chandrasekhar H R, Chandrasekhar M, et al. *Phys. Rev.*, 1991, **B44**:11307
- 8 Shan W, Hays J M, Yang X H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**:736
- 9 Cui L J, Venkateswarn U D, Weinstein B A, et al. *Phys. Rev.*, 1991, **B44**:10949
- 10 Hwang S J, Shan W, Song J J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:2267
- 11 Mei J R, Lemos V. *Solid State Commun.*, 1984, **52**:785
- 12 Alonso R G, Suh E K, Ramdas A K, et al. *Phys. Rev.*, 1989, **B40**:3720
- 13 Wang Z P, Han H X, Liu Z X, et al. *In Growth, Processing and Characterization of Semiconductor Hetrostructures*, ed. by G. Gumbs et al. Pittsburgh: MRS, 1994: **425**
- 14 李国华, 韩和相, 汪兆平, 等. *半导体学报*, 1993, **14**:199
- 15 Beserman R, Balkanski M. *Phys. Rev.*, 1970, **B1**:608

**STUDY OF RESONANT RAMAN SCATTERING
FROM $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ -ZnSe QUANTUM WELLS
UNDER HYDROSTATIC PRESSURE**

Zhang Jiangquan Liu Zhenxian Wang Zhaoping Han Hexiang Li Guohua

(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 Photoluminescence and Raman scattering of a new $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ -ZnSe multiple quantum wells structure consisting of $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ short period superlattices as well layer and thick ZnSe as barrier layer are reported. The thickness of active range in CdSe/ZnSe hetero-epitaxy can be increased in this structure. The recombination luminescence of heavy hole exciton and up to fourth-order ZnSe-like LO multiple-phonon Raman scattering from short period superlattices, as well as the band edge luminescence and ZnSe-like LO phonon scattering confined in the thick barrier layer were observed. The study shows that the frequencies of ZnSe-like 1LO and 2LO phonons in the short period superlattices have a blue shift under hydrostatic pressure with the rate of 3.76 and 7.11 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively, and the PL peak energy in the superlattice wells has a pressure coefficient of 59.8 meV/GPa . The Raman shift of the ZnSe-like 1LO phonon modes in resonance with $(\text{CdSe})_m/(\text{ZnSe})_n$ superlattices is approximately 2.0 cm^{-1} lower than that in resonance with ZnSe barrier, which is attributed to the confinement effect of LO phonons in the short period superlattices.

Key words quantum wells, Raman scattering, photoluminescence, hydrostatic pressure.