

113-119
④

II — VI 族稀磁半导体 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格光学性质的研究*

李海涛¹⁾ 陈辰嘉¹⁾ 王学忠¹⁾ 刘继周¹⁾ 孙允希¹⁾

凌震²⁾ 王迅²⁾ 吕少哲³⁾ 孔祥贵³⁾

¹⁾北京大学物理系, 北京, 100871,

²⁾复旦大学应用表面物理实验室, 上海, 200433,

³⁾中国科学院激发态物理开放实验室, 吉林, 长春, 130021)

TN304.22
0472.3

摘要 在 11K—80K 温度范围内研究了用 MBE 生长的 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格样品的光致发光光谱、光调制反射谱和拉曼散射谱. 在考虑了样品中晶格失配所致的应力效应后对激子能级进行了理论计算, 并讨论了导带偏移 Q 和平均晶格常数的取值对计算结果的影响, 还研究了 x 值对轻、重空穴激子能级位置的影响. 在拉曼散射实验结果中不仅观测到高阶声子(6 阶), 还观测到全中和阱垒间光学声子的组合模.

关键词 光调制反射, 光致发光, 拉曼散射, 应力效应.

超晶格光学性质
稀磁半导体
砷碲

引言

稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors—DMS)是指 II—VI, IV—VI 或 III—V 族化合物中, 由磁性过渡族金属离子或稀土金属离子部分地代替非磁性阳离子所形成的一类新型半导体材料. DMS 材料具有一系列新的物理现象, 如可以通过改变组分浓度使材料的能隙和晶格常数发生变化, 且具有极大的 g 因子, 巨法拉第效应等^[1]. 由于分子束 MBE 技术使生长高质量的 DMS 超晶格量子阱成为现实. 近年来 DMS 的超晶格量子阱的研究工作有了迅速的发展. 超晶格量子阱材料的光电性质与体材料有很大不同, 如在 CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe 超晶格中可以观测到比体材料强一千倍的荧光, 其法拉第旋转效应亦比体材料大两个量级^[2], 在光电器件方面有广阔的应用前景. 目前研究较多的是 CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe, 而对 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 的报道还比较少^[3-5].

本文报道 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格样品的光致发光谱, 光调制反射谱和拉曼散射谱实验结果. 根据包络函数模型对每块样品中的激子跃迁能级分别进行了理论计算. 由于 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格样品中势垒和势阱之间晶格常数的差异, 存在应力效应. 因而在计算电子和空穴子能级时必须考虑应力的影响. 在理论计算的过程中对 Q 和平均晶格常数的不同取值方法进行了讨论. 并从理论和实验的角度研究了势垒层中 Mn 的组分 x 对重、轻

* 国家自然科学基金(编号 19574004)资助项目
稿件收到日期 1998-02-27, 修改稿收到日期 1998-07-07

空穴激子能级位置的影响.

1 理论

由于生长超晶格所用的 ZnTe 和 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 的晶格常数不同,样品中存在着应力^[6].在应力的作用下,两种材料的晶格常数同时发生变化.当样品每层的厚度不太大的时候,在生长方向上形成一致的晶格常数 a_1 ,则应力张量在生长平面内的分量 ϵ_{11} 表示为

$$\epsilon_{11} = \frac{a_1}{a_0} - 1, \quad (1)$$

式(1)中 a_0 为无应力下的晶格常数, ϵ 为应力张量.

应力可分为两部分,即由平行于样品生长面方向晶格畸变所引起的剪应力和由垂直于样品生长面方向晶格畸变所引起的流体静压力.两者虽然是同时产生的,但是它们对半导体能带所产生的作用却并不相同.其中,流体静压力使半导体导带底、价带顶的位置发生移动.而剪应力的作用则是使原来简并的能级分裂.

导带和重、轻空穴价带在应力下的移动分别为^[3]

$$\Delta E_c = 2a_c \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{11}, \quad (2a)$$

$$\Delta E_{v_h} = \left(2a_v \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \epsilon_{11}, \quad (2b)$$

$$\Delta E_{v_l} = \left(2a_v \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \epsilon_{11}; \quad (2c)$$

式(2)中, a_v 为价带流体静压力形变势参数, b 为剪应力形变势参数, C_{11} 和 C_{12} 为弹性参量.

对于电子和空穴能级的计算采用包络模型^[7].

$$\frac{a^2 - b^2}{2ab} \sinh(aL_b) \sin(bL_w) + \cosh(aL_b) \cos(bL_w) = \cos(k \cdot D) \quad (3)$$

式(3)中 $a^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2}(V - E)$, $b^2 = \frac{2m_w E}{\hbar^2}$; L_w, L_b 分别为势阱(ZnTe)和势垒($Zn_{1-x}Mn_xTe$)层的厚度; m_w, m_b 分别为势阱和势垒层的电子或空穴有效质量; V 为势阱深度.

2 实验

实验中所采用的样品均采用 MBE 工艺生长而成;衬底为(001)方向的 GaAs;缓冲层材料为 ZnTe,缓冲层厚度约为 600nm.样品周期为 20.样品先用丙酮超声清洗,再用 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ 为 1 : 1 : 5 的标准溶液腐蚀以除去表面氧化层.样品生长前将衬底在较高温度下进行预处理.生长过程中衬底温度保持在 230°C.通过控制源压比以控制 Mn 的组分 x 值.经 X 射线衍射 XRD 测量,典型样品的结构参数见表 1.

光致发光谱实验采用 YAG 激光器(355nm)或 He-Cd 激光器(325nm)作为激发光源,由 SPEX-1403 机控双光栅和探测系统进行分光测量,样品温度由 DX-202 氮循环制冷器控制,对于光调制反射谱的实验采用 He-Cd 激光器(325nm)作为调制光,样品装在低温杜瓦

中. 通过探测器的直流和交流部分分别由 7151 多用电位计和锁相放大器测定 R 和 ΔR , 最后由计算给出 $\Delta R/R$. 拉曼散射实验采用背散射方式, 实验温度从 11K 到 80K, 激发光源采用氩离子激光器的 488.0nm 或 514.5nm 谱线.

表 1 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格样品参数Table 1 Parameters for ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe superlattice samples

样品	x 值	阱宽/ \AA	垒宽/ \AA	周期
1	0.125	50	100	20
2	0.25	110	150	20
3	1	40	60	20

3 结果和讨论

3.1 光致发光谱和光调制反射谱

图 1 给出样品 1 和 2 的光致发光谱. 图 1 中观测的激子能级结构, 激子能级位置在图中以箭头标明, 11H 和 11L 分别代表导带电子第一子能级到价带重空穴和轻空穴第一子能级的激子跃迁.

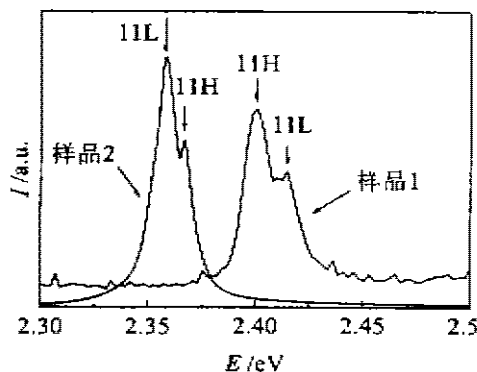


图 1 样品 1 和样品 2 的光致发光谱
Fig. 1 Photoluminescence
spectrums of samples 1 and 2

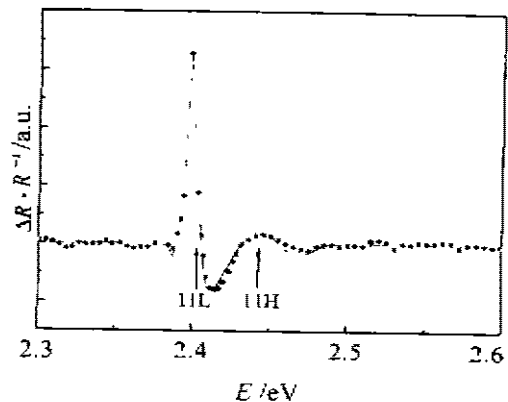


图 2 样品 3 在 80K 下的光调制反射谱
Fig. 2 Photoreflectance spectrum
of sample 3 at 80K

样品 1 的光致发光谱曲线是在 80K 下测量的, 激发光源为 He-Cd 激光器(325nm), 实线为测量值. 图中两个能级结构位于 2.401eV 和 2.405eV, 根据计算分别指认为 11H 重空穴和 11L 轻空穴激子跃迁结构.

样品 2 的光致发光谱曲线是在 28K 下测量的, 激发光源采用 YAG 激光器(355nm), 实线为测量值. 谱线上观测到两个激子能级, 分别位于 2.367eV 和 2.379eV, 根据理论计算指认为 11L 轻空穴激子和 11H 重空穴激子.

以 He-Cd 激光器 325nm 谱线为激发光源, 样品 3 在 2K 下的光致发光谱中仅能观测到轻空穴的激子能级, 而观测不到重空穴激子能级, 因此对这个样品进行了光调制反射谱的测量.

光调制反射谱是利用调制光激发产生电子、空穴对, 并且通过由此产生的空间电荷电场对介电函数产生微扰, 从而使反射率发生变化, 这种变化作为能量的函数在半导体能带结构

的临界点上表现最为明显. 调制光谱是一种微分结构谱, 因此可以有效地消除背景效应, 以及测量中光源涨落所引起的误差, 其灵敏度高达 10^{-5} , 可以较容易观察到一些其它测量手段所不易观察到的现象, 如稀磁半导体中由于晶格畸变而弛豫的某些为晶格对称性所禁戒的跃迁, 超晶格中的多能激子跃迁和垒中的束缚激子跃迁等.

调制反射率 $\Delta R/R$ 的线形可以表示为^[6]:

$$\Delta R/R \propto \text{Re} \left[\sum_j A_j e^{i\theta_j} (E - E_{g_j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right], \quad (4)$$

式(4)中 j 代表第 j 个能级跃迁, A_j 为第 j 个结构的振幅, θ_j 代表位相, E 为光子能量, E_{g_j} 为跃迁能量, Γ_j 为线宽, m_j 代表临界点类型, 其值依赖于微扰类型. 对于量子阱中的激子跃迁, 取 $m=2$.

图 2 为样品 3 在 80K 下的光调制反射谱. 调制光采用 He-Cd 激光器 (325nm), 图 2 中点为测量值, 实线为拟合结果, 拟合得到的结构位置由箭头标出.

在 80K 温度下, ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 材料的能隙 E_g 和电子、轻重空穴的有效质量为^[3,6]:

$$E_g = 2.365 + 0.635x, \quad (5)$$

$$\begin{cases} m_e^* = 0.130 + 0.061x, \\ m_{lh}^* = 0.170 + 0.161x, \\ m_{hh}^* = 0.450 + 0.460x; \end{cases} \quad (6)$$

弹性参量 C_{11} 和 C_{12} 取值为: $C_{11}=0.706$, $C_{12}=0.391$.

计算中 Q_c 取 0.72^[6], $a_c = -5.83$, $a_v = 0.79$, $b_v = -1.32$. 激子结构能取 20meV. 利用以上参数理论计算结果与实验值见表 2.

表 2 理论值与实验值比较

Table 2 Comparison of theoretical and experimental values

样品	样品 1		样品 2		样品 3	
	$E_{h1}^*(\text{eV})$	$E_{h2}^*(\text{eV})$	$E_{h1}^*(\text{eV})$	$E_{h2}^*(\text{eV})$	$E_{h1}^*(\text{eV})$	$E_{h2}^*(\text{eV})$
实验值	2.401	2.415	2.367	2.358	2.444	2.402
理论值	2.401	2.415	2.375	2.351	2.451	2.405

理论计算过程中发现, 平均晶格常数的取值对计算结果的影响很大. 在文献[3]中所测量的 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 样品的衬底为 GaSb, 缓冲层为 ZnTe, 势垒层中 Mn 的组分值均为 0.07. 衬底与缓冲层的晶格常数匹配较好. 由于 x 值较低, 阱垒之间晶格常数相差不大, 缓冲层对晶格常数起决定作用. 采用缓冲层晶格常数作为平均晶格常数, 此时应力效应全部集中在垒中. 我们实验中采用的样品 1 的 x 值较小 (0.125), 衬底为 GaAs, 但由于 ZnTe 缓冲层比较厚 (~600nm), 有效地释放了衬底和缓冲层之间的应力. 计算时平均晶格常数取缓冲层 (ZnTe) 晶格常数作为近似值. 这样选取以后的计算结果与实验符合较好 (见表 2). 而在样品 2 和 3 中由于 x 值较大, 阱垒材料晶格常数间存在较大差异. 我们认为此时阱垒晶格常数

将同时改变以达到一致的晶格常数. 所以在计算时对这两块样品的阱垒晶格常数采用平均晶格常数近似^[6], 这时阱垒中同时存在应力效应. 实验与理论计算结果符合较好(见表 2).

计算中我们选取从磁光反射谱实验决定的 Q_c 值^[4](0.72 ± 0.04). 在计算过程中发现当 x 值较小时, 例如样品 1 和 2, 分别取 $Q_c = 0.72$ 和 0.85 时, 激子能量仅相差 $1 \sim 2 \text{meV}$. 计算表明当 x 值小时, 对 Q_c 变化不敏感. 然而对样品 3, $x = 1$, 如分别取以上不同 Q_c 值计算, 激子能量值相差高达 $5 \sim 10 \text{meV}$. 我们的计算与实验结果表明 $Q_c = 0.72$ 是较好的.

对 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 样品在阱垒宽度固定的情况下对不同的 x 值进行计算, 结果表明在 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格量子阱中随 x 值增加激子跃迁能级并非单调变化. x 值主要从两个方面影响激子能级. 一方面是 x 值的增加使势垒高度增加, 从而激子能级增加. 另一方面 x 值增加则阱垒间晶格常数差异增大, 从而使得应力效应增大, 在 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格中应力的作用效果是激子能级减小, 这一效应对轻空穴影响更为明显. 在当 x 值较小时, 应力作用不明显, 所以激子能级随 x 增加而增加, 此时重空穴激子能级低于轻空穴. 当 x 较大时, 应力效应占主导地位, 激子能级随 x 值增加而减小, 并且轻空穴激子能级低于重空穴, 而且随 x 值增加, 轻重空穴激子能量差逐渐增大. 在我们所研究的三块样品中, 只有样品 1 ($x = 0.15$) 的谱线中 11H 出现在 11L 前面, 另外两块样品 2 ($x = 0.25$) 和样品 3 ($x = 1$) 的 11L 能级均低于 11H, 在样品 3 ($x = 1$) 中轻重空穴激子能级差达到 42meV , 这与我们的计算结果完全符合.

3.2 拉曼散射实验

稀磁半导体 Zn_{1-x}Mn_xTe 的光学声子拉曼谱的行为与通常 Cd_{1-x}Mn_xTe 的双模行为有很大的区别, 这是由于 Cd 和 Mn 的质量相差很大, Cd_{1-x}Mn_xTe 的低频横向光学声子 TO₂ 和纵向光学声子 LO₂ 组成类 CdTe 模, 而高频横向光学声子 TO₁ 和纵向光学声子 LO₁ 组成类 MnTe 模. 在 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 中由于 Zn 与 Mn 的质量相差不大, 光学声子显示出介于单模和双模间的混模行为. 当 x 值趋于 0 时, 光学声子由 ZnTe 的 TO 和 LO 模以及频率介于其间的带模 ZnTe:Mn 组成; 随着 x 值的增大, 带模发展为 LO₂ 和 TO₁, ZnTe 的 LO 和 TO 声子则分别演变为 LO₁ 和 TO₂; 当 x 趋近 1 时, LO₁ 发展为 MnTe 的 LO, 带模的 TO₁ 发展为 MnTe 的 TO, 而带模的 LO₂ 与 TO₁ 则形成 MnTe:Zn 模.

与体材料相比, ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格由于阱垒层晶格失配而产生的应力将使阱垒中的光学声子产生频移. 文献[9]给出 $\delta\omega_{LO} = -0.7 \text{cm}^{-1}$, $\delta\omega_{LO_1} = 3.2 \text{cm}^{-1}$. 对一般超晶格, 由于界面非绝对完整, 实验还观测到宏观界面模及其双声子过程^[9].

图 3 为样品 1 在 77K 下的 Raman 光谱. 图 3 中看到的全部是势垒层中的光学声子及其倍频模和组合模. 位于 217cm^{-1} 和 196cm^{-1} 处的拉曼散射峰分别对应于 LO₁ 和 LO₂. 在 410cm^{-1} 和 430cm^{-1} 处的两个峰由双声子过程产生, 分别为 LO₁+LO₂ 组合模和 2LO₁ 倍频模. 在 640cm^{-1} 位置上的散射峰是 3LO₁. 在该样品的更低温度(11K)拉曼散射实验中我们还可以观察到 6 阶声子.

我们曾经报道过样品 2 在 80K 下的拉曼谱^[9]. 有氩离子激光器 514.5nm 线激发, 可以实现近共振激发, 因而获得较窄的峰. 可以观测到势阱层的 LO 和势垒层中 LO₁ 声子的组合模 LO+LO₁. 这说明声子是整个晶格的振动行为, 并非完全局限在势阱或势垒层中, 因而出现阱垒声子的组合模.

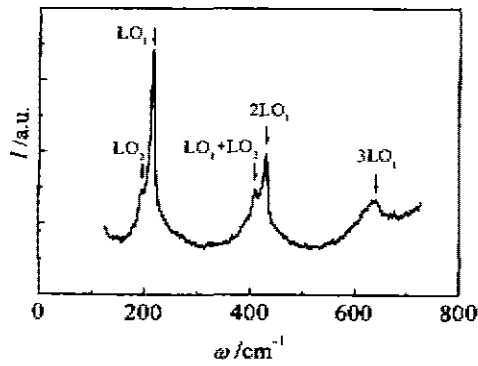


图3 样品1在77K下的拉曼谱
Fig. 3 Raman spectrum of sample 1 at 77K

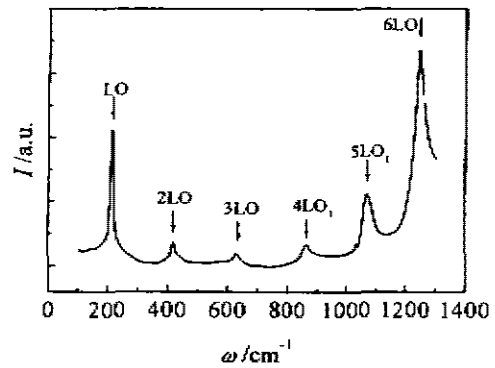


图4 样品3在11K下的拉曼谱
Fig. 4 Raman spectrum of sample 3 at 11K

图4为样品3在11K下的拉曼谱. 激发光源 $\lambda_{ex}=488\text{nm}$. 谱线上可以清晰地观测到阱或垒中直至6阶光学声子: LO (210cm^{-1}), 2LO (420cm^{-1}), 3LO (630cm^{-1}), 4LO₁ (865cm^{-1}), 5LO₁ (1075cm^{-1}), 6LO (1260cm^{-1}). 在该样品中观察到的是阱或垒中的光学声子及高阶模, 而没有出现组合模.

我们在不同 x 值范围内观测到 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 中的多声子过程, 包括势阱和势垒中光学声子多达6阶模, 6LO、6LO₁, 以及阱垒间和垒内光学声子的组合模: LO+LO₁、LO+LO₂. 阱垒间组合模的观测与实现近共振激发条件关系密切. 例如对样品2, 近共振激发可以获得较窄的峰和共振增强效应. 如用 $\lambda=488.0\text{nm}$ 谱线在13-300K范围内对此样品的非共振拉曼光谱实验表明拉曼散射峰较宽且观测不到LO和LO₁声子的组合模以及LO₁声子的倍频模. 说明实现近共振增强效应的重要性. 此外组合模可能还与样品的结构参数如阱垒宽度等有关, 这方面工作有待进一步研究.

4 结语

从不同 x 值(直至 $x=1$) ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 的光致发光和光调制反射谱观测到重轻空穴11H和11L子能级, 计及晶格失配的应力效应后对其激子子能级进行了理论计算, 讨论了 Q_c 和平均晶格常数的选取, 与实验结果相比较表明: 选择 $Q_c=0.72$ 是较好的; 当 x 值较小时 ($x=0.125$), ZnTe 晶格常数是个较好的近似, 应力集中于垒中, 但当 x 值较大时 ($x=0.25, 1$), 应力分别作用于阱垒中, 必须取阱垒中平均晶格常数值作为近似. 由于应力效应, x 值较小时, 激子能量随 x 增加而增加, 重空穴能量低于轻空穴; 当 x 较大时, 应力效应使激子能量随 x 值增加而减小, 对轻空穴影响更为明显, 使得轻空穴能量低于重空穴. 实验结果与理论计算结果相符合. 从 ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 拉曼实验中观测到光学声子直到6阶的多声子过程以及光学声子垒内和阱垒间的组合模.

REFERENCES

- 1 Furdyna J K. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.* 1988, **64**:R29
- 2 Buss C, Frey R, et al. Excitonic Faraday rotation in CdTe-Cd_{1-x}Mn_xTe quantum wells. *Solid State Communication*, 1995, **94**:543

- 3 Klar P J, Townsley C M, *et al.* Photomodulated reflectivity of Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnTe multiple-quantum wells with below-bandgap excitation. *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, **10**:1568
- 4 Klar P J, Wolverson D, *et al.* Comparison of Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnTe multiple-quantum well and quantum dots by below-bandgap photomodulated reflectivity. *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, **11**:1863
- 5 CHENG H H, Nicholas R J, *et al.* Magneto-optical studies of the type I/type II crossover and band offset in ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe superlattices in magnetic field up to 45 T. *Phys. Rev.*, 1995, **B52**:5269
- 6 Chris G, Van de Wale. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:1871
- 7 Bastard G. Superlattice band structure in the envelope-function approximation. *Phys. Rev.*, 1981, **B24**:5693
- 8 Chen C J, Cao W, *et al.* Photoreflectance study of GaAs/Al_xGa_{1-x}As single quantum well and strained In_xGa_{1-x}As/GaAs superlattices. In: Stella A *et al* eds. *Semiconductor Superlattices and Interfaces*. Italy: North-Holland Press, 1993, 333
- 9 CHEN Xi, LI Xiao-Li, *et al.* Raman Scattering of ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe superlattices, *J. Infrared Millim. Waves* (陈 曦, 李晓莅等, ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe 超晶格的拉曼散射, 红外毫米波学报), 1997, **16**(2):102

OPTICAL PROPERTIES OF I - VI DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe SUPERLATTICES*

LI Hai-Tao CHEN Chen-Jia WANG Xue-Zhong LIU Ji-Zhou SUN Yun-Xi

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

Laboratory of Excited State Process, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

LING Zhen WANG Xun

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

LU Shao-Zhe KONG Xiang-Gui

(Laboratory of Excited State Process, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract The photoluminescence, photoreflectance and Raman spectra of ZnTe/Zn_{1-x}Mn_xTe superlattice samples grown by MBE technique were studied from 11 to 80K. Excitonic subband energy levels were calculated, in which the strain effects due to lattice mismatch were taken into account. The effects of conduction band offset ratio $Q_{c,x}$ value and average lattice constant on the excitonic energy levels were discussed. Multi-phonon spectra up to six-order phonon overtone and the combination modes of optical phonons between wells and barriers and in barriers were observed by Raman spectra.

Key words photoreflectance, photoluminescence, Raman scattering, strain effect.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China,
Received 1998-02-27, revised 1998-07-07