

分子束外延生长 ZnSe 自组织量子点光、电行为研究*

卢励吾[†] 王占国

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

C. L. Yang J. Wang Z. H. Ma I. K. Sou Weikun Ge

(香港科技大学物理系, 香港九龙清水湾)

(2001 年 5 月 30 日收到, 2001 年 8 月 28 日收到修改稿)

分别应用光致发光、电容-电压和深能级瞬态傅里叶谱技术详细研究 ZnSe 自组织量子点样品的光学和电学行为. 光致发光温度关系表明 ZnSe 量子点的光致发光热猝火过程机理. 两步猝火过程的理论较好模拟和解释了相关的实验数据. 电容-电压测量表明样品表面载流子积累峰出现的深度(样品表面下约 100nm 处)大约是 ZnSe 量子点层的位置. 深能级瞬态傅里叶谱获得的 ZnSe 量子点电子基态能级位置为 ZnSe 导带下的 0.11eV, 这与 ZnSe 量子点光致发光热猝火模型得到的结果一致.

关键词: II-VI 半导体, 自组织量子点, 光、电特性

PACC: 6170T, 7155, 7280E, 7360

1 引 言

由于 ZnSe 自组织量子阱的进展, 人们已成功制备出蓝、绿色光发射二极管(LEDs)和激光二极管(LDs)^[1-3]. 多年来人们对量子限制系统的兴趣日益增加以及宽禁带材料的蓝移量子限制能级在短波长器件中的应用潜力, 促进 ZnSe 量子点相关工作得到较大的发展. 但到目前为止, 只有少量 ZnSe 量子点研究工作发表^[4-8], 且局限于 ZnSe 量子点生长, 对其光学和电学特性的了解较少. 本工作我们应用光致发光(PL)、电容-电压($C-V$)和深能级瞬态傅里叶谱(DLTS)技术研究分子束外延生长埋嵌在 ZnS 里的 ZnSe 量子点结构的光学、电学特性. 低温(10K)PL 测量观察到位于 3.21eV 能量位置的光致发光峰, 其强度随温度(高于 60K)的快速淬火行为. 由 $C-V$ 获得表面载流子(电子)浓度积累峰(样品表面下 100nm 处)与样品 ZnSe 量子点层的位置一致. DLTS 测量(在反向偏压 6.0V 下)获得的样品 ZnSe 量子点电子基态能级位置为 ZnSe 导带下的 0.11eV.

2 实 验

本工作所用的 ZnSe 自组织量子点结构样品是利用 VG V80H MBE 生长系统在 Si-GaP 衬底上生长的. 有关样品 ZnSe 量子点生长和表面形貌在相关文献中已详细论述^[8]. 用于 PL 测量样品 A 的结构如下: 先在 Si-GaP 衬底上生长 49nm ZnS 过渡层, 然后生长 3.2ML ZnSe, 紧接着 3min 生长间断. 在生长间断期间, 使用反射高能电子衍射(RHEED)技术在样品表面观察到由条纹状到斑点变化的 RHEED 图样, 表明生长间断时间对 ZnSe QD 形成是非常必要的. 最后, 将生长时间大约为 10s 的 ZnS 淀积在样品的顶端作为盖层. 对于电学测量的样品 B, 先在 Si-GaP 衬底上生长 300nm n^+ -ZnS(Al: $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)过渡层, 然后生长 100nm n^- -ZnS(Al: $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)垒层和 3.2ML ZnSe 层, 最后再生长 n^- -ZnS(Al: $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)垒层. 样品 B 的 ZnSe 量子点密度大约为 $2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, ZnSe 量子点平均高为 $2 \times 10 \text{nm}$, ZnSe 量子点平均直径 $8.0 \times 10 \text{nm}$, ZnSe 量子点直径与高度比为 4.0^[8]. 把钢球做在经腐蚀露出的 n^+ -ZnS(Al: $1 \times$

* 国家自然科学基金(批准号: 60076008), 国家重点基础研究发展项目(批准号: G2000683)和香港科技大学(批准号: HKUST6135/97P)资助的课题.

[†]E-mail: jwlu@red.semi.ac.cn

10^{19} cm^{-3}) 过渡层上作为欧姆接触和面积为 0.5 mm^2 的金点淀积在样品表面 (n^- -ZnS: Al: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 作为肖特基接触用于 C - V 和 DLTS 测量. PL 测量是在低温下使用 He-Cd 激光器 325 nm 波长的激光作为激发光源. 激光器最大输出功率为 5 mW , 光斑直径大约为 0.1 mm . PL 测量的单色仪为 Spex 500M, 探测器为光电倍增管 R406. C - V 和 DLTS 测量是在具有高灵敏度 [$10^{-7}(N_D - N_A) < N_T < 10^{-5}(N_D - N_A)$] 的 Bio-Rad DL8000 系统上完成的. C - V 测量的信号频率为 1 MHz , 施加的微分电压为 30 mA . DLTS 技术首先由 Weiss 和 Kassing^[9] 提出. 它是利用温度函数的电容瞬态进行傅里叶分析的 DLTS 技术. 同传统的率窗和锁相技术相比, 具有较高的灵敏度和能量分辨率. DLTS 测量温度范围为 77 到 300 K . 测量期间施加到样品上的反向偏压分别为 2.0 和 6.0 V , 而填充陷阱的周期性正向脉冲电压则为 0 V .

3 结果和讨论

图 1 为样品 A 在不同温度下典型的 PL 谱. 由图可见在 11 K 时有一很强的 PL 发射峰, 其能级位置在 3.21 eV . 当温度为 20 — 60 K 时该 PL 峰强度减弱缓慢. 若温度升高到 100 K 以上, 3.2 eV PL 峰强度迅速地被淬灭, 并伴随有一个大的红移出现. 在室温 (300 K) 时, 红移后的 PL 峰 (3.12 eV) 比 11 K 的 3.21 eV PL 峰强度要低 10^3 左右. 图 1 的插图为 3.21 eV PL 峰在 11 K 时积分强度和激发功率之间的依赖关系. 由图可观察到明显的线性关系. 这表明低温 (11 K) PL 峰主要是来自自由激子的发射^[10]. 人们已经把广泛研究的 PL 发射和温度关系用于解释量子阱^[11, 12] PL 淬灭机理, 且发现 PL 热淬灭主要与非辐射载流子从阱到缺陷中心或垒的损失有关. 样品 A PL 积分强度与温度关系如图 2 所示. 由于低温区 PL 发射的

$$K(t) = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp(-E_a^1/KT) + A_2 \exp(-E_a^2/KT)} \quad (1)$$

淬灭与高温区明显不同, 我们应用二步热化过程^[4] 来模拟实验数值. 这里 E_a^i 是热激活能, 而 A_i 是量子点里激子寿命和从量子点到非辐射中心或垒的有效散射时间的比值. 用于模拟实验数据的激活能在图 2 里已标出. 两个非辐射载流子损失通道可用于不同温区里的 PL 淬灭. 决定低温区淬灭过程损失通

道的激活能 $E_a^1 = 40 \text{ meV}$. 而 ZnSe/ZnS 界面态 ZnS 垒区里的缺陷态则是影响 ZnSe QDs 小的热激活能的主要因素. 决定高温非辐射载流子损失通道的激活能大约是 $E_a^2 = 130 \text{ meV}$. 通常大多数量子阱的激活能接近于量子阱 PL 峰能量和垒禁带宽度差. 而事实上 ZnSe/ZnS 系统并不遵守这个普遍的规律. 因为 PL 峰能量和 ZnS 禁带宽之间的差 (560 meV) 明显大于上面所获得的激活能. 高温热淬灭通道形式可能有三种: 电子-空穴对被热离化到较高缺陷态或电子 (空穴) 被热发射到垒的导 (价) 带. 这里我们忽略了 ZnSe 和 ZnS 小的导带不连续量. 可以认为应该是电子而不是电子-空穴对 (或激子) 被热发射出量子阱. 热激活能 E_a^2 是相应于量子点里电子基态能级和垒层导带顶的差. 下面样品的 DLTS 测量也证明了是电子被激发到 ZnS 垒层导带的. 如果是电子-空穴对被热离化到较高缺陷态, DLTS 将不会给出相应的讯号.

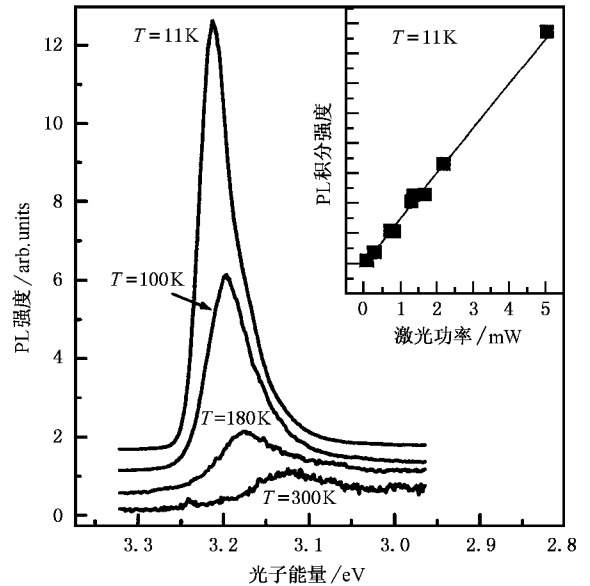


图 1 样品 A 在不同温度下的 PL 谱 (其中 100 , 180 和 300 K 下 PL 强度分别放大 5 , 30 和 500 倍, 插图为 11 K 时 PL 积分强度与激光功率关系)

文献 [4] 和 [13] 证明当量子阱阱宽从 4 ML 减少到 3 ML 或更小时, PL 激子峰线宽将急剧增加, 表明跃迁从二维结构到强局域态零维结构. 图 3 为激子线宽与温度的关系. Toyozawa 激子线形理论给出了如下激子线宽的方程式^[14, 15]:

$$Y = \frac{A}{e^{B/KT} - 1} + C \quad (2)$$

在这里, C 是低温时固定的线宽. 除去 20 — 50 K 温度

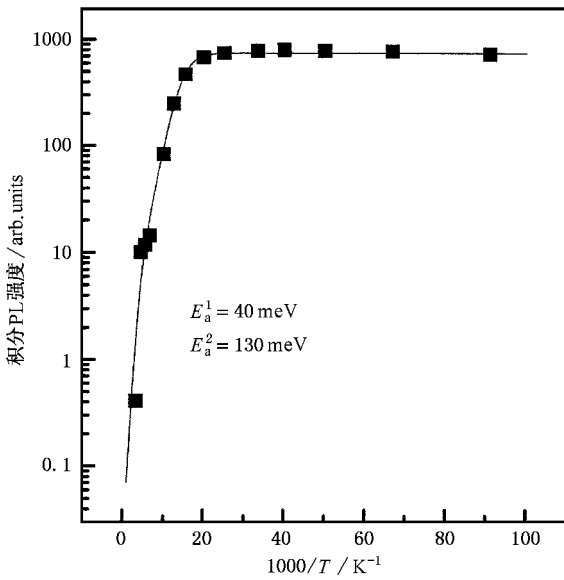


图2 样品 A PL 积分强度与温度关系(黑方块)的 Arrhenius plot 图(利用二步热淬火过程模拟获得 $E_a^1 = 40\text{meV}$ 和 $E_a^2 = 130\text{meV}$)

范围,我们用 11K 时观察获得的 46meV 线宽代替 C,可得到很好的拟合. B 是淬火过程中声子参与的平均能量,29meV 计算值非常接近于 ZnSe 31meV LO 声子能量.

我们也注意到在 25—50K 温度范围里半高宽 (FWHM)减少了几个 meV.这个现象在 II-VI^[4]和 III-V^[16]半导体量子点结构中也观察到. Wu^[4]认为这是由量子点大小与激活能相应关系决定的.即在某一温度,PL 峰高能边淬火要比低能边要快,导致发射峰变窄.当温度从 50 到 150K 增加时, Xu^[6]观察到 InAs 量子点明显的 FWHM 变窄现象.他认为低温宽的线宽主要是由 InAs 岛大小波动引起的量子点局部能量极小值分布决定的.随温度增加,热化的载流子能够弛豫一个较长距离,并找到局部能量极小值,导致线宽的收缩.温度进一步上升,电-声子散射和热分布将成为主要的,结果 FWHM 随温度增加而变宽.考虑到温度低于 60K 的 PL 淬火过程,我们认为热化过程是 FWHM 变窄的主要原因,高能边 PL 峰淬火相对于低能边要快,导致发射峰变窄.

用于电学特性测量样品 B(具有 100nm ZnS 盖层)典型的 PL 谱如图 4 所示.由图可见,ZnSe 量子点发射峰 (~3.11eV)叠加在 ZnS 盖层中与深能级有关的宽发射峰 (~3.0eV)上.虽然 3.11eV ZnSe 量子点发射峰强度随温度增加快速降低,大约在 100K 时淹没在 ZnS 中与深能级有关的发射峰里.但 ZnSe 量子点发射峰位置则几乎没有变化.正是因为它们不

同的温度依赖关系,我们可以把它们区别开.具有 100nm ZnS 盖层样品 B 的 ZnSe 量子点发射峰相对于 1nm ZnS 盖层样品 A 有大约 100meV 红移.这可能与样品结构上的变化或者厚的盖层引起的限制势差别造成的.

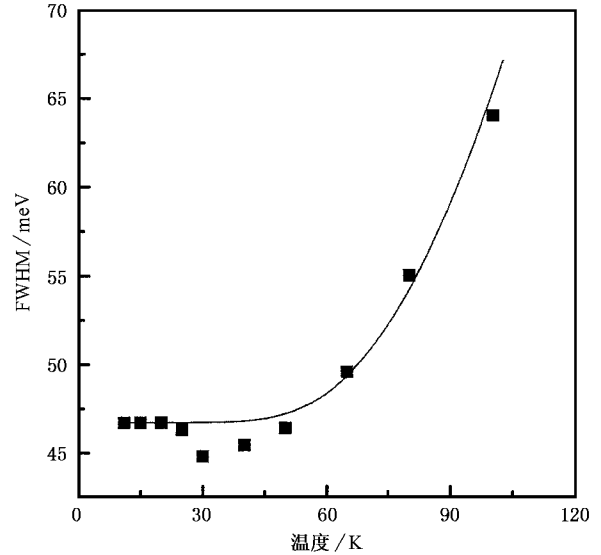


图3 样品 A 的半高宽与温度的关系曲线(实线为应用(2)式模拟的结果)

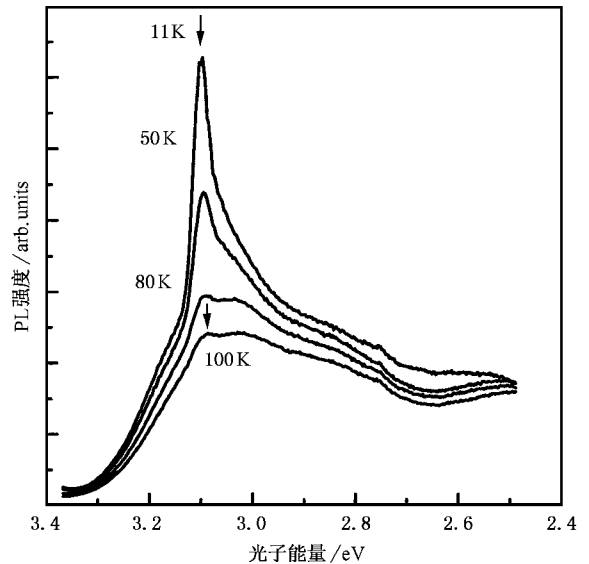


图4 不同温度下样品 B 的 PL 谱(箭头所示为来自量子点层的发射,而较宽的峰为来自 ZnS 层)

有关研究工作表明,在 ZnSe 生长过程中虽然其表面能够生长 Se^[17]或 SeO₂^[18]纳米团,但 Se 纳米团的 PL 发射峰位置在 1.69—1.91eV 之间.ZnSe 氧化对 SeO₂ 形成的影响也可以忽略,这是因为样品 A 和

B 的 ZnSe 量子点层均是由 ZnS 盖层保护的,因此不存在形成 Se 或 SeO_2 纳米团代替 ZnSe 量子点的可能性.

虽然 PL 谱可以决定量子点中激子和电子-空穴对跃迁能量,但它不能提供关于相对于基体材料带隙结构的量子点能级信息.我们通过选择适当的 n 型肖特基二极管结构,利用 Bio-Rad DL8000 系统进行 $C-V$ ^[19]和 DLTS^[20]测量研究 ZnSe 量子点的电子结构.样品表面纵向深度的表观载流子浓度(N_{CV})分布可由(3)式获得^[21]

$$N_{CV}(W) = \frac{2}{A^2 \cdot e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \left[\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

式中 W 为空间电荷层厚度, A 为样品结面积, e 是电子电荷, ϵ 和 ϵ_0 分别为介质和真空的介电系数.而空间电荷层厚度 W 则可从(4)式获得

$$W(V) = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{\alpha(V)}. \quad (4)$$

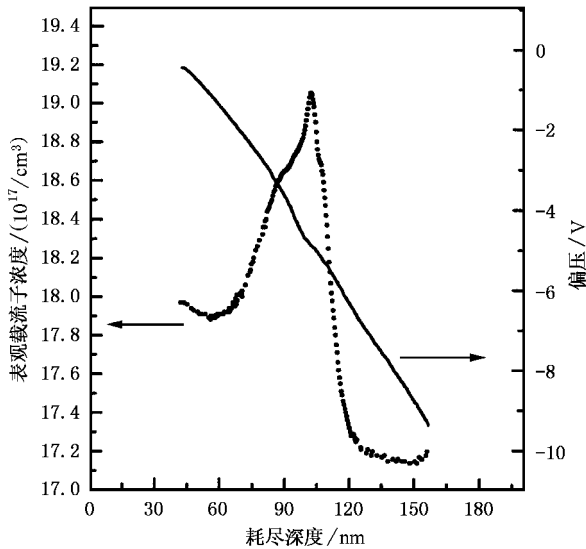


图5 样品 B 表观载流子浓度分布和反向偏压与耗尽层深度关系曲线(当反向偏压 4.5V ZnSe 量子点落在耗尽层里)

图5为 ZnS/ZnSe 量子点结构的肖特基二极管样品 B 上施加的反向偏压(实线)和表观载流子浓度分布(虚线)与耗尽层深度关系曲线.它清楚表明样品表观载流子积累峰出现在样品表面下约 100nm 处,而这正是 ZnSe 量子点层的位置.由图还可看到反向偏压大约为 4.5V 时,耗尽层深度为 ZnSe 量子点层位置.通过改变施加在样品上反向偏压(小于和大于 4.5V),应用 DLTS 技术,可研究没有 ZnSe 量

子点层和包含有 ZnSe 量子点层的信息.典型的 ZnS/ZnSe 量子点结构肖特基二极管的 DLTS 谱如图 6 所示.在样品上施加的反向偏压分别为 2 和 6V.当反向偏压为 2V 时,仅能探测到来自 ZnS :Al 盖层的信息.可观察到两个电子陷阱 E_1 和 E_2 .由 Arrhenius plots 获得的电子陷阱的激活能分别为导带下的 0.21 和 0.39eV.我们的工作^[22]已表明, E_1 和 E_2 分别与 ZnS 中铝掺杂有关.当样品施加反向偏压为 6V,由图 5 可知,其耗尽层将包括 ZnSe 量子点层.反向偏压 6V 的 DLTS 谱中除 E_1 和 E_2 电子陷阱外,在 90K 附近明显可观察到一个附加的电子发射峰,其激活能为 0.11eV.它就是 ZnSe 量子点的电子发射峰,即电子从 ZnSe 量子点导带中的基态发射到 ZnS 垒层导带.因此 ZnSe 量子点导带中基态能级位置大约是 ZnS 垒层导带下的 0.11eV 处.这与 PL 强度热淬灭模型计算的结果接近.

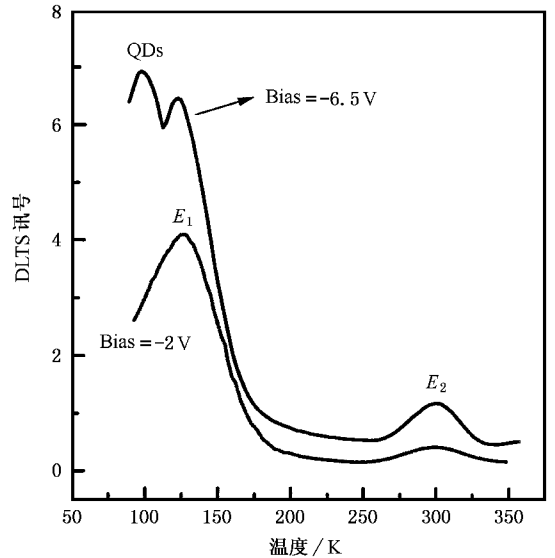


图6 样品 B 的 DLTS 谱,当反向偏压为 6.5V 时,相应于 ZnSe 量子点层的附加的电子发射峰出现

4 结 论

应用光学和电学方法研究 3.2ML ZnSe 量子点性质.低温时自由激子发射能量位置为 3.21eV.由 DLTS 测量确定的 ZnSe 量子点基态电子能级为 ZnS 导带下的 0.11eV,它与模拟 PL 发射淬灭过程得到的热激活能非常接近.

- [1] Gunshor R L and Nurmikko A V 1995 *Mater. Res. Bull.* **15** 298
- [2] Haase M A , Qui J , Depuydt J M and Cheng H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1272
- [3] Jeon H , Ding J , Patterson W , Nurmikko A , Xie W , Grillo D , Kobayashi M and Gunshor R L 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3619
- [4] Wu Yi-hong , Arai Kenta , Yao Takafumi 1996 *Phys. Rev.* **B53** R10485
- [5] Harris Liao M C , Chang Y H , Chen Y F , Hsu J W , Lin J M and Chou W C 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2256
- [6] Smith C A , Lee H W H , Leppr V J and Risbud S H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1688
- [7] Takehiko Tawara , Satoru Tanaka , Hidekazu Kumano and Ikuo Sue-mune 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 235
- [8] Ma Z H , Sun W D , Sou I K and Wong G K L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1340
- [9] Weiss S and Kassing R 1988 *Solid Electron.* **31** 1733
- [10] Fouquet J E and Siegman A E 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 280
- [11] Vening M and Dunstan D J 1993 *Phys. Rev.* **B48** 2412
- [12] Tourmie E , Morhain C , Lerous M , Ongaretto C and Faurie J P 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 103
- [13] Yao T , Fujimoto M , Chang S K and Tanino H 1991 *J. Cryst. Growth* **111** 823
- [14] Toyozawa Y 1958 *Prog. Theor. Phys.* **20** 53
- [15] Toyozawa Y 1962 *Prog. Theor. Phys.* **27** 89
- [16] Xu Z Y , Lu Z D , Yang X P , Yuan Z L , Zheng B Z , Xu J Z , Ge W K , Wang Y , Wang J and Chang L L 1996 *Phys. Rev.* **B54** 11528
- [17] Zhang X B and Hark S K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3857
- [18] Smathers J B , Kneedler E , Bennett B R and Jonker B T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1238
- [19] Medeiros-Ribeiro G , Leonard D and Petroff P M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1767
- [20] Anand S , Carisson N , Pistol M E , Samuelson L and Seifert W 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3016
- [21] Bloud P and Orton J W 1992 *The electrical Characterization of Semiconductors :Majority Carrier and Electron States* (Academic ,London) pp220 ,295
- [22] Lu Liwu , Ge Weikun , Sou I K , Wang Y , Wang J , Ma Z H , Chen W S and Wong G K L 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4412

Optical and electrical characterizations of ZnSe self-organized quantum dots grown by molecular beam epitaxy^{*}

Lu Li-Wu Wang Zhan-Guo

(Laboratory of Semiconductor Materials Science , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

C. L. Yang J. Wang Z. H. Ma I. K. Sou Weikun Ge

(Department of Physics , The Hong Kong University of Science and Technology , Kowloon , Hong Kong , China)

(Received 30 May 2001 ; revised manuscript received 28 August 2001)

Abstract

Optical and electrical properties of ZnSe self-organized quantum dots were investigated using photoluminescence , capacitance-voltage and deep level transient Fourier spectroscopy techniques. The temperature dependence of photoluminescence was employed to clarify the mechanism of photoluminescence thermal quenching processes in ZnSe quantum dots. A theoretic fit on considering a two-step quenching processes well explained the experimental data. The apparent carrier concentration profile obtained from capacitance-voltage measurements exhibits an accumulation peak at the depth of about 100nm below the sample surface , which is in good agreement with the location of the quantum dot layer. The electronic ground state of ZnSe quantum dots is determined to be about 0.11eV below the conduction band of ZnS , which is similar to that obtained by simulating the thermal quenching of ZnSe photoluminescence.

Keywords : II - VI semiconductor , self-organized quantum dots , optical and electrical properties

PACC : 6170T , 7155 , 7280E , 7360

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60076008) , State Key Program for Basic Research and Development of China (Grant No. G20000683) and the Hong Kong University of Science and Technology (Grant No. HKUST6135/97P).