

CdSe/ZnSe 异质结构中 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛(点) 的显微荧光光谱和显微拉曼光谱研究*

王防震 陈张海[†] 柏利慧 黄少华 沈学础

(复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

(2005 年 3 月 15 日收到 2005 年 9 月 29 日收到修改稿)

利用显微荧光和显微拉曼光谱,研究了分子束外延生长的 CdSe/ZnSe 异质结构中,由两种不同机理形成的两类具有不同尺寸和组分的 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛. 4.2 K 时的显微荧光光谱表明,当 CdSe 淀积厚度由 1.8 ML 增加到 2.3 ML 时, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的激子荧光峰有 166 meV 的较大红移,这是量子岛尺寸改变引起的量子限制势能变化所不能完全解释的. 经过对样品的显微荧光和显微拉曼光谱的对比分析,发现还存在另外两种引起量子岛荧光峰较大红移的机理:一方面是因为随着 CdSe 淀积厚度的增加,具有更低能态的大岛密度的增加,并逐渐取代小岛而主导 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的荧光性质;另一方面是由于 CdSe/ZnSe 量子结构中的两类量子岛的 Cd 组分浓度也会随 CdSe 淀积厚度的增加而增加,从而引起量子岛荧光峰的较大红移.

关键词: CdSe, 荧光, Raman

PACC: 7865K, 7855E, 7830

1. 引 言

分子束外延生长的半导体量子岛(或者称为量子点),因其载流子在三个维度上受到量子限制而具有独特的物理性质,比如有类似于 δ 函数的态密度与超窄的均匀展宽^[1],因而成为关注的焦点之一. 量子点有望取代量子阱作为许多光学和光电子学器件的激活层,成为新一代光电子器件的优选材料,如低功耗的光发射二极管,低阈值电流高临界温度的激光器,以及高灵敏度的光电探测器等. 人们对于 InAs/GaAs, InGaAs/GaAs 等 III-V 族纳米体系的量子点,已经有了广泛而深入的研究^[2-5]. 对于 CdSe/ZnSe 等 II-VI 族量子点体系,目前研究的较少,但由于它们具有可应用于蓝绿光波段的宽的带隙,以及较大的激子束缚能,因而可在更高温度下实现激子辐射复合,这使得人们的注意力开始转向这一领域^[6-9]. 尽管 CdSe/ZnSe 体系的晶格失配($\sim 7\%$)类似于 InAs/GaAs, Ge/Si 等高晶格失配体系,但因其材料本身的质地比较软,在制备过程中较强的 Zn/Cd 相互扩散,以及 Cd 的偏析和团聚等现象难以避

免^[10,11],加之应力的不均匀分布以及生长过程中的不平衡条件,都会加速 CdSe/ZnSe 界面 Zn 和 Cd 的相互扩散与 Cd 原子的偏析,使得 CdSe/ZnSe 量子点的形成机理复杂化. 所以在 ZnCdSe 二维层中形成的量子点,通常不完全等同于 Stranski-Krastanov(SK)生长模式,即不发生由二维层状生长到三维岛状生长的明显突变. 当 CdSe 淀积层厚度大于 ~ 1.8 ML 时,在 CdSe/ZnSe 异质超薄结构中即可形成两类共存的量子点,即小岛和大岛,关于这两类岛的详细报道可参看文献[12]. 研究表明,侧向局域较弱的小岛在 CdSe 淀积厚度为亚分子层时即可形成^[13]. 同时 Kim 等人发现,这种盘状的小岛不但可以与大岛共存,并可逐渐演化成侧向局域较强的大岛^[14]. 由于 CdSe/ZnSe 量子体系结构本身的复杂性,有必要对这一体系进行更深入的研究,其中显微荧光和显微拉曼散射光谱为研究这一体系提供了可能.

我们利用显微荧光和显微拉曼光谱,研究了三种不同 CdSe 淀积厚度条件下, CdSe/ZnSe 异质结构中的 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子点的结构和光学特性. 当 CdSe 淀积厚度由 1.8 ML 增加到 2.3 ML 时,激子荧光峰存在 166 meV 的较大红移. 如果仅仅考虑量子岛尺

* 国家自然科学基金(批准号 90401015, 10374018 和 10321003)和上海市科委重大基础研究基金(批准号 03DJ14001)资助的课题.

[†] E-mail: zhanghai@fudan.edu.cn

寸改变所引起的限制势能的变化,无法解释这么大的红移.通过对谱线的强度、线形、峰位以及拉曼频移的分析研究后发现,还有两种重要机理可以导致这一较大的红移.一方面低温下的显微荧光光谱研究揭示随着 CdSe 淀积厚度的增加,具有更低能态和更深激子局域化的大岛密度增大,并逐渐取代小岛主导 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的荧光性质;另一方面,室温条件下的共振显微拉曼散射光谱证实,在 CdSe/ZnSe 量子结构的生长过程中, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛中的 Cd 组分浓度随着 CdSe 淀积层厚度的增加有所增加,这是其荧光峰位存在较大红移的另一个物理根源.

2. 实 验

本实验所采用的 CdSe/ZnSe 量子结构由以下方法制备:首先是在 GaAs(001)衬底上,由分子束外延生长 50 nm 的 ZnSe 缓冲层,然后生长 1.8 ML(2.0 ML, 2.3 ML)的 CdSe 淀积层,经过几秒钟的停顿后,最后外延生长 20 nm 的 ZnSe 覆盖层,详细的制备过程可参考文献[15].显微荧光光谱实验是在低温下进行,样品置于液氦循环变温杜瓦中,并以 GaN 半导体激光器的 405 nm 线激发.显微拉曼散射光谱的测量是在背散射配置和室温条件下,以 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线为激发光源(到达样品表面的最大激发功率为 ~ 4 mW),聚焦在样品表面的激发光光斑的直径小于 $2 \mu m$,激发光功率密度通过中性密度滤光片来加以改变.

3. 结果和讨论

图 1 是不同 CdSe 淀积厚度时, CdSe/ZnSe 异质结构中的 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛在 4.2 K 时的显微荧光光谱.从图中可以看出,当 CdSe 淀积厚度由 1.8 ML 增加到 2.3 ML 时,激子发光峰位由 2.549 eV 红移到的 2.383 eV,即存在 166 meV 的较大红移.尽管量子岛的尺寸会随着淀积厚度的增加而有几个纳米的增大,但是由此引起的量子限制势能的变化通常只有几十个毫电子伏^[16,17],不足以解释这么大的红移,这必然还存在其他的红移机理.比较不同厚度 CdSe 淀积层时量子点的荧光强度(1.8 ML 和 2.0 ML 时的荧光信号已分别被放大了 10 倍和 4 倍),我们发现,其发光强度随着 CdSe 淀积层厚度的增加有数倍的

增加,这与更多发光效率较高的大岛的出现并主导荧光峰密切相关.在 1.8 ML 时,激子发光峰呈现近对称高斯分布,从其能量位置以及较少的毛刺(毛刺是来自单个局域化量子岛的荧光信号,其强弱说明激子局域化的程度),可以判断来自小岛中的激子复合主导这一荧光峰.随着 CdSe 淀积厚度的增加(2.0 ML 时),发光峰相对于 1.8 ML 时的激子发光峰红移,而且不再是对称的高斯分布,即在低能方向出现明显带尾,主要是因为大岛的激子辐射复合这时开始凸现,低能方向的明显毛刺和高斯双峰拟合的结果(图中点线为高斯拟合结果)也充分说明了这点.因而可以认为,这一发光峰是由来自低能带边的大岛激子峰与高能带边的小岛荧光信号叠加而成.从双峰高斯拟合的结果,可以得知这两类岛之间的能量间隔是 ~ 50 meV.随着 CdSe 淀积层厚度的进一步增加(2.3 ML 时),发光峰位进一步红移,激子的发光线形又回到近对称的高斯分布.这表明具有较低激子复合跃迁能量和较强激子局域化的大岛密度,会随着 CdSe 淀积厚度的增加相对于小岛密度显著增加,并开始主导荧光信号,这是造成量子岛荧光峰位较大红移的重要机理之一.

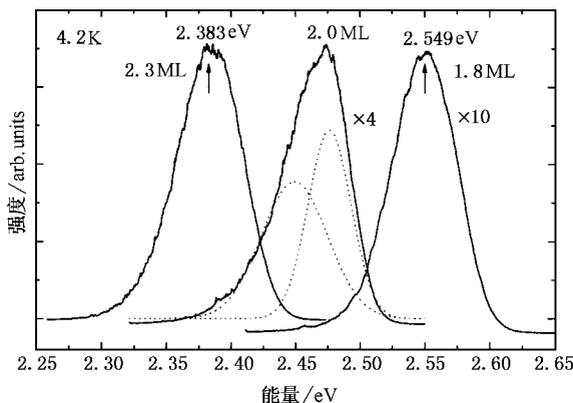


图 1 CdSe 淀积层厚度分别为 1.8 ML, 2.0 ML 和 2.3 ML 的条件下, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛在 4.2 K 时的显微荧光光谱(其中 1.8 ML 和 2.0 ML 时的荧光强度已分别被放大 10 倍和 4 倍,点线为高斯双峰拟合曲线,激发光波长为 405 nm)

图 2 给出了当 CdSe 淀积厚度分别为 2.0 ML 和 2.3 ML 时, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛在室温下的显微荧光光谱.目前就 CdSe/ZnSe 量子点的研究表明,当温度高于 150 K 时,热激发会导致小岛中大量空态的存在,并且小岛中的激子也会热跳跃到大岛中辐射复合^[12],因此室温下难以观测到小岛的激子发光峰.而这两块样品在室温下所表现出的较强的激子荧光

特性说明,图 2 的激子发光峰是来自较少缺陷和较高光学品质的大岛.从图中可以看出,2.3 ML 样品的激子发光强度比 2.0 ML 样品的发光强度高出一个数量级(2.0 ML 的样品荧光信号已经被放大了 12 倍).因此可以认为,随着 CdSe 淀积厚度增加,大岛的密度也会随之增加,这为利用此量子结构进行室温器件的开发创造了有利的条件.而对 CdSe 淀积厚度为 1.8 ML 时的 CdSe/ZnSe 量子结构而言,激子局域化较大的大岛密度低于小岛密度一到两个数量级^[12],所以此时在室温下观察不到 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的荧光信号,这从另一侧面说明大岛密度相对于小岛密度的增加是产生量子岛激子发光峰位较大红移的重要原因.

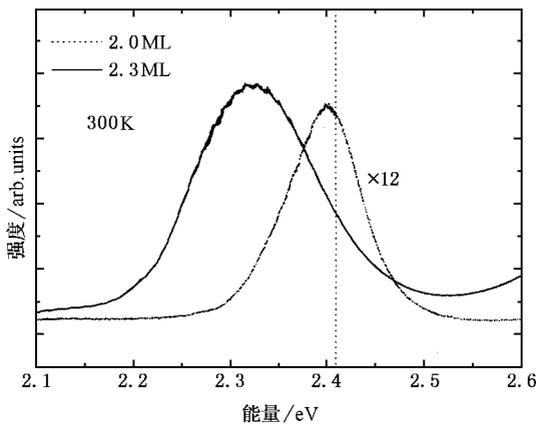


图 2 不同 CdSe 淀积厚度时, CdSe/ZnSe 量子结构在室温下的显微荧光光谱(激发光波长为 405 nm. 虚线表示拉曼散射实验时激光的能量位置)

图 3(a)首先给出了 1.8 ML 的 CdSe 淀积厚度和背散射配置情况下,来自样品背面(即 GaAs 衬底)的非共振拉曼散射光谱.不难发现这两个声子峰分别为 GaAs 的 TO 声子峰(269 cm^{-1})和 LO 声子峰(292 cm^{-1}).图 3(b)和(c)是不同激发强度和背散射配置下,从样品正面得到的显微拉曼散射光谱,与图 3(a)对比发现,除了看到来自 GaAs 衬底的两类声子峰外,还可以清楚的观察到与 ZnSe 的 LO 声子散射对应的较强声子峰(254 cm^{-1}).值得注意的是,随着激发光功率密度的增加,在 $\sim 228\text{ cm}^{-1}$ 处有一个较弱的拉曼峰,我们认为它与 ZnCdSe 二维层或者 ZnCdSe 量子岛的 LO 声子有关.参考 Alonso 等人的计算结果^[18],由此拉曼频移可以得出相应的 Cd 浓度约为 60%,这对应于 CdSe/ZnSe 量子结构中大岛的 Cd 组分浓度,因而似可认为是来自大岛的 LO 声

子散射峰.这个拉曼峰之所以比较弱,一方面是因为来自 ZnSe 的强的散射信号部分掩盖了量子岛的声子峰;另一方面是由于 CdSe 淀积层在这一样品结构中只占很少的体积比例,所以在 CdSe/ZnSe 量子体系的研究中,很难直接观察到对应于量子岛的声子峰.但是由于光激发能量与大岛中的激子跃迁能量近共振激发,我们观察到了来自大岛的 LO 声子峰,这从另一个角度证明此时大岛已经形成并与小岛共存.

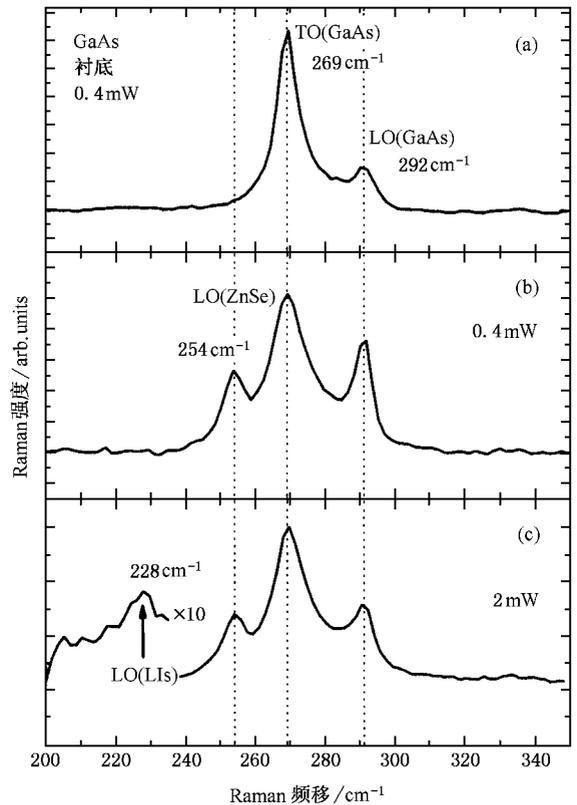


图 3 当 CdSe 淀积厚度为 1.8 ML 时, CdSe/ZnSe 量子结构在室温下的显微拉曼光谱 (a) 从 GaAs 衬底激发 (b) 激发功率为 0.4 mW (c) 激发功率为 2 mW 并与大岛激子跃迁能量近共振激发

图 4(a)和(b)分别给出了 CdSe 淀积层厚度为 2.0 ML 和 2.3 ML 条件下与小岛激子跃迁能量近共振激发时的显微拉曼散射光谱.由于此时激发光能量与 CdSe/ZnSe 量子结构中 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 小岛的激子峰位近共振激发,使得在此条件下,样品 Raman 散射特性发生了变化:在图 3(b)中看到的三种声子散射峰已经不再能被观察到,而在原来 ZnSe LO 声子散射峰的低频移方向,出现了叠加在很强发光背景上的可能与 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 小岛 LO 声子相关的散射峰(由于小岛的激子发光峰极值在 2.0 ML 时略高于激

发光子能量位置,在 2.3 ML 时略低于激发光子能量,所以图 4(a)的荧光背景随频移的增大而减弱(由于光谱仪中陷波滤波片(notch filter)在激光激发谱线附近的吸收,所以在 $\sim 175\text{ cm}^{-1}$ 有一个陡峭的上升),而图 4(b)的荧光背景随频移的增大而加强,拉曼频移分别为 245 cm^{-1} (2.0 ML) 和 243 cm^{-1} (2.3 ML) 相对于 ZnSe LO 声子的频移分别减小了 9 cm^{-1} 和 11 cm^{-1} . 由此可以得出对应的 Cd 组分浓度分别为 $\sim 27\%$ 和 $\sim 31\%$, 这似说明此拉曼信号的确来自小岛中的 LO 声子散射,而不是来自 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 二维层(Cd 组分小于 20%). 从图 4 还可以看到,在较强的光激发密度下,拉曼信号和荧光背景都

会更强. 图 2 中的虚线示出了拉曼散射实验所用激发光子的能量位置(2.41 eV),正如前面指出的,两类量子岛激子发光峰的能量间隔约 50 meV, 不难看出,激发光子能量在 2.0 ML(2.3 ML)时略低(高)于小岛的激子峰中心能量位置,使得叠加在此荧光背景上的拉曼信号向低(高)频移方向有微小的移动. 另外,局域应力和限制效应也会影响声子的频率,但是它们的影响不但很小,而且具有相反的符号^[18], 因此可以忽略. 以上结果表明,包含在 $ZnCdSe$ 二维层中的量子岛 Cd 组分浓度,也会随着 CdSe 淀积层厚度增加有较大的提高,这是激子发光峰位存在较大红移的又一个重要机理.

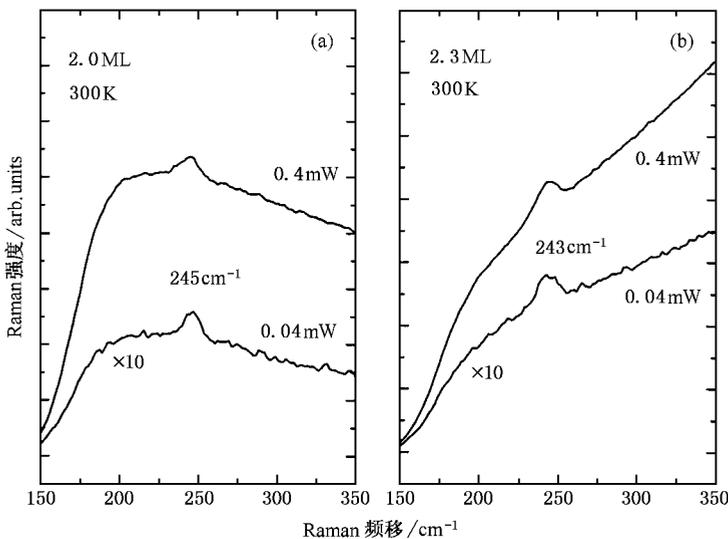


图 4 当 CdSe 淀积厚度为(a) 2.0 ML (b) 2.3 ML 时, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛在不同激发强度下(0.04 mW 时的拉曼信号已被放大了 10 倍)的近共振(与小岛的激子跃迁能量共振)显微拉曼光谱(测量温度为室温)

4. 结 论

低温下的显微荧光光谱表明,当 CdSe 淀积厚度由 1.8 ML 增加到 2.3 ML 时, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的激子荧光峰出现了 166 meV 的较大红移. 如果仅仅考虑量子岛尺寸改变导致的量子限制势能变化,由此引起的峰位变化不足以解释这么大的红移. 通过

对不同 CdSe 淀积厚度条件下 CdSe/ZnSe 异质结构中两类量子岛的显微荧光和共振显微拉曼光谱的研究,我们得出了另外两种非常重要的机理:其一是因为随着 CdSe 淀积厚度的增加,具有更低能态的大岛密度随之增加,并逐渐取代小岛而主导 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛的荧光性质;其二是因为 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 量子岛中 Cd 的组分浓度的增加.

- [1] Shen X C 2002 *Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductors* (Beijing : Science Press) p697 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质(北京 科学出版社) 第 697 页]
- [2] Sanguinetti S , Henini M , Grassi A M , Capizzi M , Frigeri P , Franchi S 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8276
- [3] Walther T , Cullis A G , Norris D J , Hopkinson M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2381
- [4] Tang N Y , Chen X S , Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2277 (in Chinese) [汤乃云、陈效双、陆 卫 2005 物理学报 **54** 2277]
- [5] Guo R H , Shi H Y , Sun X D 2004 *Chin. Phys.* **13** 2141
- [6] Patton B , Langbein W , Woggon U 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125316
- [7] Meulenberg R W , Strouse G F 2002 *Phys. Rev. B* **66** 35317
- [8] Besombes L , Kheng K , Marsal L , Mariette H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155307
- [9] Jin H , Zhang L G , Zheng Z H , Kong X G , An L N , Shen D Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3211 (in Chinese) [金 华、张立功、郑著宏、孔祥贵、安立楠、申德振 2004 物理学报 **53** 3211]
- [10] Litvinov D , Rosenauer A , Gerthsen D , Ledentsov N N 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16819
- [11] Peranio N , Rosenauer A , Gerthsen D , Sorokin S V , Sedova I V , Ivanov S V 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16015
- [12] Wang F Z , Chen Z H , Liu Y , Huang S H , Bai L H , Shen X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 434 (in Chinese) [王防震、陈张海、柳毅、黄少华、柏利慧、沈学础 2005 物理学报 **54** 434]
- [13] Schikora D , Schwedhelm S , As D J , Lischka K , Litvinov D , Rosenauer A , Gerthsen D , Strassburg M , Hoffmann A , Bimberg D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 418
- [14] Kim C S , Kim M , Furdyna J K , Dobrowolska M , Lee S , Rho H , Smith L M , Jachson H E , James E M , Xin Y , Browning N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1124
- [15] Kurtz E , Schmidt M , Baldauf M , Wachter S , Grun M , Litvinov D , Hong S K , Shen J X , Yao T , Gerthsen D , Kalt H , Klingshim C 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 712
- [16] Lippens P E , Lannoo M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 6079
- [17] Wang L W , Zunger A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9579
- [18] Alonso R G , Suh E K , Ramdas A K , Samarth N , Luo H , Furdyna J K 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3720

The micro-photoluminescence and micro-Raman study of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ quantum islands (dots) in CdSe/ZnSe heterostructure *

Wang Fang-Zhen Chen Zhang-Hai[†] Bai Li-Hui Huang Shao-Hua Shen Xue-Chu
(State Key Laboratory of Surface Physics , Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 29 September 2005)

Abstract

We have investigated two types of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ quantum islands in CdSe/ZnSe heterostructure with different size and Cd composition using micro-photoluminescence and micro-Raman spectroscopy. The micro-photoluminescence spectra at 4.2 K indicate that the photoluminescence peaks of the islands have a large red-shift of 166 meV when the thickness of CdSe deposition layer increased from 1.8 ML to 2.3 ML , which can't be explained by considering the change of quantum confinement potential only. We also found two other important mechanisms which may lead to the large red-shift by comparing the micro-photoluminescence and micro-Raman spectra. First , the sheet density of large $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ islands which have lower exciton ground state energy will increase and the large islands will dominant gradually the photoluminescence properties of the samples with increasing thickness of the CdSe layer. Second , the increase of Cd composition in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ quantum islands contributes to the large red-shift as well. This is verified by resonant Raman scattering spectra of the samples.

Keywords : CdSe , photoluminescence , Raman

PACC : 7865K , 7855E , 7830

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90401015 , 10374018 and 10321003) and by the Scientific Committee of Shanghai (Grant No. 03DJ14001).

[†] E-mail : zhanghai@fudan.edu.cn