

MBE 生长 PbSe/PbSrSe 量子阱结构的光致中 红外发光的研究*

蔡春锋¹⁾ 吴惠桢^{1)†} 斯剑霄¹⁾ 孙艳²⁾ 戴宁²⁾

1) 浙江大学物理系, 现代光学国家重点实验室 杭州 310027)

2) 中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2008 年 10 月 1 日收到, 2008 年 11 月 9 日收到修改稿)

研究了分子束外延技术生长的 PbSe/PbSrSe 多量子阱结构的中红外光致荧光现象. 高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 谱观察到了多量子阱所特有的多级卫星峰, 表明量子阱界面陡峭. 变温光致荧光谱测量显示量子阱结构对电子空穴有强的限制效应, 在相同温度下, 量子阱样品的荧光峰峰位相对 PbSe 体材料有一定的蓝移. 发现量子阱样品的荧光强度同温度有关, 温度从 150 K 上升到 230 K 时, 荧光强度逐渐增大, 温度继续升高, 荧光强度缓慢下降, 但在高于室温时, 仍能观察到较强的荧光发射, 这说明该量子阱结构材料具有应用于室温工作的中红外光电子器件的前景.

关键词: PbSe/PbSrSe 多层量子阱 (MQWs), 光致中红外荧光, 高分辨 X 射线衍射 (HRXRD)

PACC: 7850G, 7865P, 7855E

1. 引 言

IV-VI 族半导体材料如 PbSe 和 PbTe 等具有一些独特的物理性质, 如窄的直接带隙 (~0.3 eV), 对称的能带结构, 重空穴带的缺失, 低的俄歇复合率, 以及较大的介电常数等^[1,2], 使其作为红外半导体材料而被人们所关注. PbSe, PbTe 的带间跃迁正好在中红外波段, 如果将 PbSe 或 PbTe 与 Sr 或 Sn 形成三元合金, 则用该系材料制作的中红外激光器或探测器的工作波长可以覆盖 3—30 μm 范围, 中红外激光器在微量气体测量如大气污染检测, 有毒气体探测, 人体疾病诊断等方面有重要应用. 例如低温工作 (液氮温度) 的 IV-VI 族半导体中红外激光器已经开始在医学诊断领域应用^[3]. PbSe/PbSrSe 量子阱结构是 IV-VI 族半导体激光器的关键材料, 深入理解该系量子阱结构的光学跃迁对量子阱光电器件的设计和制造具有重要意义.

PbSe/PbSrSe, PbTe/PbEuTe 等基于 IV-VI 族材料的量子阱、量子点结构由于其量子限制效应以及低维电子态密度的特点能有效改善器件性能, 如降低

阈值电流, 提高器件工作温度等, 因此受到广泛的关注^[4-8]. 徐天宁等人从理论上计算了 PbTe/CdTe 量子阱的光学增益, 发现在相同的光抽运情况下 (激发的载流子浓度为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) PbTe/CdTe 量子阱的增益要比 PbTe 体材料高 10 倍以上^[9], 而且具有更宽的增益区, 这表明用 PbSe, PbTe 量子阱结构制作光电子器件在提高工作温度, 调谐发光波长方面具有一定的潜力. 为了研究量子阱子带间跃迁能, Wu 等利用差分傅里叶变换透射谱观察到了高能级跃迁, 并研究了 PbSe 材料的形变势、能带的非抛物线参数等基本参量^[8]. 通过对荧光谱的研究, 诸如荧光强度、峰位等信息对于了解电子跃迁机理, 跃迁效率等问题有很大的帮助. 但是, 在国内 IV-VI 族材料体系研究比较少, 尤其是 IV-VI 族量子阱结构的中红外发光的研究报道更少.

本文研究分子束外延 (molecular-beam epitaxy) 设备生长的 PbSe/PbSrSe 多量子阱的光致中红外荧光现象, 利用高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 表征 MBE 生长的量子阱的晶体结构和质量, 观察到了多量子阱所特有的多级卫星峰结构. 变温光致荧光谱是研究直接带隙半导体材料的光学跃迁和表征晶体质量

* 国家自然科学基金 (批准号: 10434090) 和教育部博士点基金 (批准号: 20060335035) 资助的课题.

† E-mail: hzhu@zju.edu.cn

的有效工具之一^[10]. 由于半导体带隙一般随温度而变化, 对于 IV-VI 族材料, 其带隙温度系数为正, 即当温度降低时, 荧光峰会产生红移. 我们发现对于量子阱样品, 荧光峰位相对于体材料有较大的蓝移, 说明量子限制效应明显.

2. 实 验

PbSe/PbSrSe 量子阱结构采用超高真空的分子束外延设备制备, 衬底采用新解理的 BaF₂ 的 (111) 解理面, PbSe 生长速率为 1 μm/h, PbSrSe 中 Sr 的组分约为 8%. 详细的生长过程在之前的文章中已有叙述^[11]. 为了保证外延生长的薄膜晶体质量, 生长了较厚的 PbSrSe 缓冲层, 使得 BaF₂ 衬底同 PbSrSe 晶格失配产生的应力得到完全弛豫. 之后生长了 40 个周期的 PbSe/PbSrSe 量子阱结构, 最后生长一层 120 nm 厚的 PbSe 保护层防止 PbSrSe 层中的 Sr 氧化.

光致中红外荧光光谱的测试仪器是 Edinburgh Instruments FLS-920 扩展型荧光光谱仪, 采用光栅色散, 分辨率优于 1 nm, 采用 InSb 探测器, 探测波段为 3000—5500 nm. 实验采用的激发光源为半导体激光器抽运的工作波长在 1064 nm 的钕铝石榴石(YAG) 固体激光器, 抽运激光功率密度为 8.69 W/cm². 抽运光与样品的法线约成 20° 夹角. 中红外荧光发射从样品内部的量子阱出射, 荧光强度的分布总是在样品表面的法线方向最强, 抽运光的入射方向与法线的夹角则影响表面对抽运光的反射率.

3. 结果与讨论

图 1 是 PbSe/PbSrSe 量子阱样品的高分辨率 X 射线衍射图. 衍射晶面是 BaF₂ 的 (222) 衍射面, 在测量过程中采用 BaF₂ (222) 晶面的 Bragg 衍射峰对角度定标. 由于样品量子阱层较薄, 而底下的 PbSrSe 缓冲层较厚, 因此在衍射图中出现了 PbSrSe 缓冲层的衍射峰, 使量子阱卫星峰结构的对称性降低. PbSrSe 的晶格常数比 PbSe 略大, 而量子阱的卫星衍射峰结构是人工周期结构(由 1 个阱层和 1 个垒层组成)的衍射结果, 所以观察到 PbSrSe 的衍射峰在 0 级峰的左侧, 其衍射峰位置恰好和 -1 级卫星峰重叠. 利用 X 射线衍射原理可以计算出 PbSrSe 的晶格常数为 6.135 Å, 根据 Vegard 定理^[10] 计算得到 PbSrSe 中 Sr 的组分为 7.5%. 从衍射图上可以看到

多达 ±4 级的卫星峰. 按照 X 射线衍射的理论, 可以根据卫星峰结构计算量子阱的周期, 然后利用生长参数(束流比和各层的生长时间), 便可以确定出阱层和垒层的厚度:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\Delta\theta\cos\theta_B}, \quad (1)$$

其中 Λ 为量子阱周期, λ 为 X 射线波长, 我们采用的是 Cu 的 K_{α1} 线, 波长为 1.5405 Å. $\Delta\theta$ 为卫星峰的间距, 取各间距的平均值, θ_B 为布拉格衍射角. 利用 (1) 式计算样品量子阱周期为 91 nm, 其中阱层为 31 nm, 垒层为 60 nm.

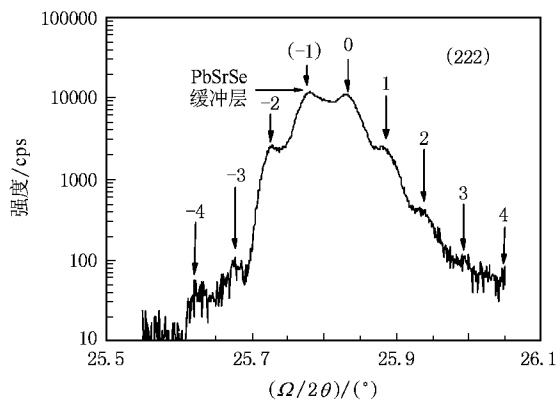


图 1 PbSe/PbSrSe 多量子阱样品的高分辨 X 射线衍射图

图 2 是在 300 K 下测得的 PbSe/PbSrSe 多量子阱样品和 PbSe 体材料的光致荧光光谱. 谱线上在 3192 nm 和 4256 nm 处出现的尖锐的峰分别是 1064 nm 激光器的 3 次和 4 次分频, 这种抽运激光的分频峰值强度会随着级次的增大很快衰减, 这在光栅光谱仪中是一种常见的现象, 并不影响荧光信号的指认和分辨. 由于 PbSe 材料的折射率高、BaF₂ 衬底和空气的折射率低(BaF₂ 折射率为 1.5), PbSe 表面(空气/PbSe) 和 PbSe/BaF₂ 界面形成 Fabry-Perot(F-P) 腔, 加之 PbSe 薄膜厚度与发光波长相近, 因此在该波段出现强烈的 F-P 腔干涉效应, 将荧光宽峰调制成多峰结构, 这增加了对于荧光峰位指认的困难, 所以我们采用高斯拟合来确认荧光峰位, 高斯拟合曲线也在图中用点线画出. 因为我们测量的中红外荧光谱, 是从样品内部通过表面向外发射(不同于透射光谱), 由于光在内表面反射的原因, 荧光强度的分布是在样品表面的法线方向最强. 决定干涉峰频率的因素是 PbSe(或 PbSe/PbSrSe 量子阱)的厚度和其折射率的乘积. 台阶仪测得 PbSe/PbSrSe 量子阱样品薄膜厚度(7.65 μm)比 PbSe 体材料样品(2.51 μm) 厚得

多, 所以其干涉峰比较多, 间距也小.

从图中可以看出, 在 300 K 测量温度下, 对于我们的量子阱样品, 其荧光光子能量要比体材料荧光光子能量高 29 meV. 荧光峰对应的光子能量落在 PbSe 带隙和 PbSrSe 带隙之间, 这说明荧光的产生是阱层中受限电子-空穴复合的结果. 由于量子限制效应, 电子和空穴将分别占据量子阱中的导带和价带 $n = 1$ 子能级, 荧光发射来自 $(1e - 1h)$ 能级的跃迁, 跃迁能要比 PbSe 体材料的带隙大. 对于 IV - VI 族半导体材料体系, 由于介电系数较大, 所以相应的电子 (空穴) 波尔半径也较大 (对于 PbSe, 电子波尔半径在 23 nm 左右), 相对于 II - VI 族和 III - V 族材料更容易产生量子效应. 相对于体材料荧光峰位, 我们的量子阱样品的荧光峰位有明显的蓝移, 因此通过设计不同阱宽, 我们可以裁剪量子阱电子跃迁能量的大小, 这有利于制备不同工作波长的光电器件.

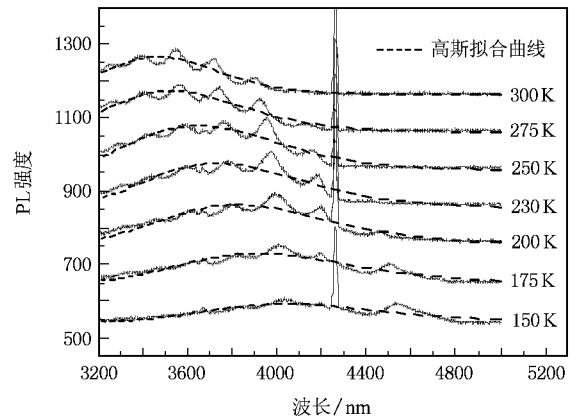


图 3 PbSe/PbSrSe 量子阱样品变温 PL 谱 (纵坐标表示相对强度)

宽, 这可能是由于多个子能级跃迁的总和, 因为窄带隙材料构成的量子阱的子能级很靠近, 激发功率密度较大. 2) 我们使用的抽运光源是红外激光器, 功率密度较大的红外激光照射在样品表面会产生明显的热效应, 尤其对于像 PbSe, BaF₂ 等导热率较低的材料, 因此样品发光区的温度会明显高于热电偶指示温度, 而对于被照射区域的温度的测定也还没有很好办法.

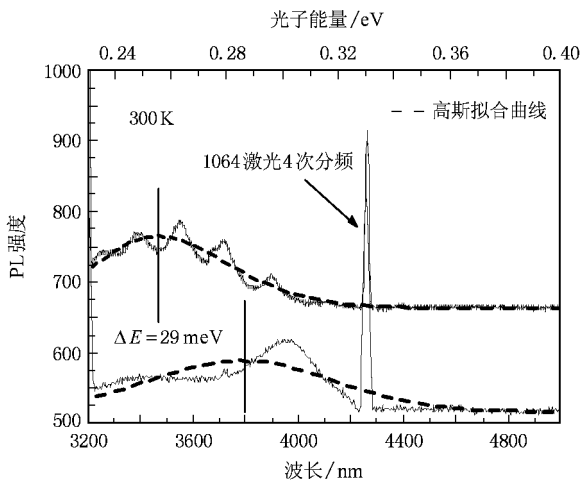


图 2 300 K 温度下 PbSe/PbSrSe MQWs 样品和 PbSe 体材料样品的 PL 谱

图 3 是 PbSe/PbSrSe 多层量子阱样品的变温光致中红外荧光谱, 为了便于分辨不同温度下荧光峰的移动, 我们将各条谱线做了相应的上移处理, 但保持相对强度不变. 很明显随着温度的升高, 荧光峰出现明显的蓝移, 这同 IV - VI 材料具有正的带隙温度系数有关.

我们利用有限深方势阱模型和 PbSe, PbSrSe 体材料的能带结构数据计算了量子阱导带子能级到价带子能级跃迁的能量, 理论计算和实验结果由图 4 所示, 如果用计算的单个能级跃迁 ($n = 1$ 导带电子与 $n = 1$ 价带空穴) 与实验值进行比较, 则符合得不是很好, 其可能的原因是: 1) 测量的样品荧光峰很

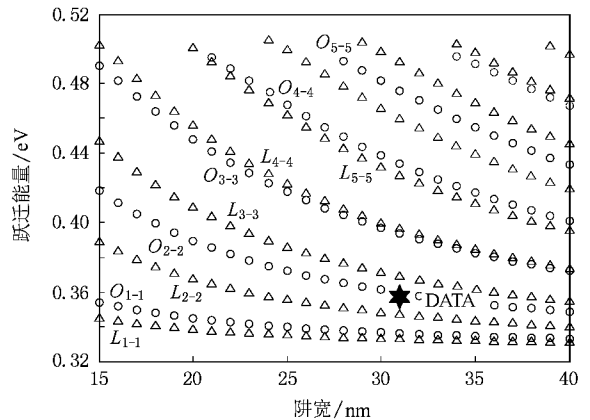


图 4 理论计算 PbSe/PbSrSe 量子阱 300 K 时电子跃迁能量 (三角形 (圆圈线) 表示纵向能谷 (斜能谷) 跃迁, 同一颜色为导带与价带相同子能级间跃迁, 实验数据用大六角形表示)

图 5 给出了荧光峰对应光子能量同温度的关系, 在 300 K 时, 荧光峰位置在 3471 nm, 对应光子能量为 0.357 eV, 当温度降到 200 K 时, 峰位移到了 3818 nm, 对应光子能量为 0.325 eV, 两者能量相差 32 meV. 类似 PbSe 和 PbSrSe 体材料, 量子阱样品的荧光光子能量同温度的关系也具有线性关系. 我们测得的量子阱的跃迁能的温度系数为 $dE/dT = 0.35$ meV/K, 略小于 PbSe 体材料的带隙温度系数 (dE_g/dT)

$dT = 0.51 \text{ meV/K}$)^[12], 但比 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ ($x = 0.075$) 体材料的带隙温度系数大 ($dE_b/dT = 0.23 \text{ meV/K}$)^[10], 其原因是量子阱结构是由这两种材料组成的.

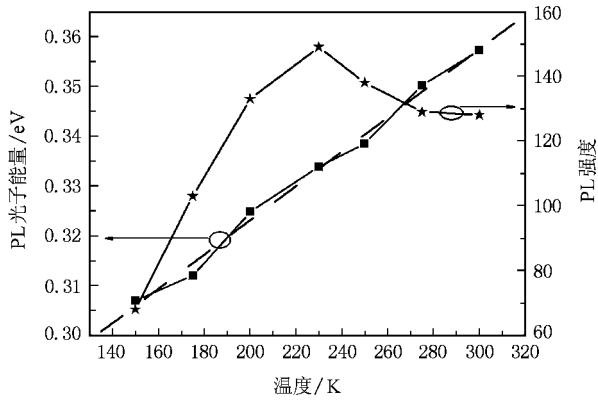


图5 分别给出了荧光峰对应光子能量和荧光强度随温度的变化关系

图5还给出了荧光强度与温度的关系, 我们发现荧光强度在230 K附近达到最大. 在150 K以下, 荧光发射的强度很弱. 随着温度的升高, 荧光逐渐变强, 从图中很明显可以看到在230 K时达到最大, 当温度继续上升, 荧光强度逐渐下降. 在150 K到230 K, 荧光强度随温度升高增强的比较快, 在230—300 K, 荧光强度减弱的比较缓慢. 在300 K时还有较强的荧光发射. 在230 K以下荧光强度迅速减弱这一现象同其他半导体材料有明显区别, 文献[13, 14]中也报道了这一现象, 其原因还不是很清楚. 我们认为该现象是IV-VI族材料体系所特有的性质, 一种可能是当温度从室温下降, PbSe的各条能带(包括 $L_6^- - L_6^+$, $\Gamma_8^- - \Gamma_8^+$, $X_7^- - X_6^-$, $\Sigma_5^- - \Sigma_5^+$)能隙变窄^[15], 这里激发光的波长是 $1.064 \mu\text{m}$, 对应的能量是 1.165 eV , 当其他某2条能带(例如 $\Sigma_5^- - \Sigma_5^+$)的能隙改变到接近 1.165 eV 时, 就会产生很强的共振吸收, 导致中红外荧光发射的 $L_6^- - L_6^+$ 带的光吸收强度降低, 在该带激发的电子空穴对浓度降低, 因此发射的荧光峰强度降低. 而在300 K时仍观测到荧光发射可能和该材料体系具有低的俄歇复合率以及量子阱结构具有很好的量子限制效应有关.

我们注意到干涉峰的峰位随着温度的变化也发生移动, 当温度降低时, 相同级数的干涉峰峰位向长波长移动, 这主要是由于PbSe材料的折射率 n 随温度升高而降低^[12]. 薄膜的总厚度为 $7.65 \mu\text{m}$, 包括 $3.8 \mu\text{m}$ 厚的PbSrSe缓冲层, PbSe的热膨胀系数为 $19.4 \times 10^{-6}/\text{K}$. 根据薄膜干涉的公式, $n =$

$(2d\Delta v)^{-1}$, 其中 d 为薄膜厚度, Δv 为干涉峰的平均间距, 计算得到在300 K时, 折射率 $n = 5.03$. 对于300 K时波长为 3904 nm 的干涉峰, 对应的干涉模 $m = 20$. 到200 K时, 该干涉峰移到了 3994 nm , 利用公式 $2nd = m\lambda$, 得到 $n = 5.15$. 在此温度段内, 折射率同温度有很好的线性关系, 温度系数为 $-1.2 \times 10^{-3}/\text{K}$, $n(T) = 5.40 - 1.2 \times 10^{-3}T$, 如图6所示, 略小于PbSe体材料的折射率(数据来自文献[12]), 这主要是由于薄膜中还存在PbSrSe层, 而PbSrSe带隙比PbSe大, 所以其折射率 n 要比PbSe小, 因此薄膜整体的折射率要比PbSe体材料的折射率小, 这同掺入其他元素如Mn产生的效果类似^[2], 获得的折射率参数对该量子阱材料应用于光电器件设计和研制是有价值的.

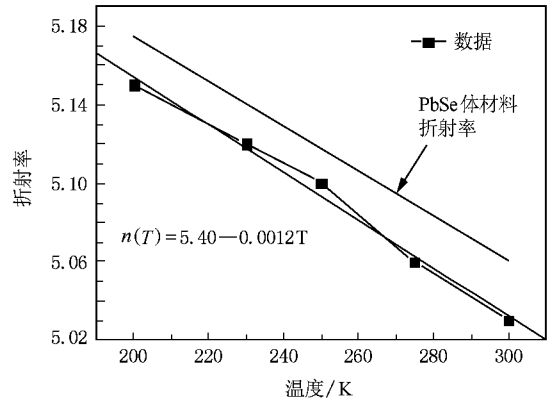


图6 利用F-P干涉峰随温度的移动估算的薄膜折射率随温度的变化关系(符合线性关系)

荧光峰被F-P腔干涉条纹强烈调制说明薄膜表面、PbSrSe/BaF₂界面分别产生强的反射, 主要是由于PbSe折射率比空气大得多, 因此可以用外延生长的方法直接生长出高质量的F-P腔^[16], 这对于激光器件的制备(尤其是垂直腔面激光器VCSEL)是有益的.

4. 结 论

我们用分子束外延技术生长了PbSe/PbSrSe多量子阱结构. 高分辨X射线衍射观察到了多量子阱所特有的多级卫星峰, 表明量子阱界面陡峭. 光致中红外荧光光谱显示量子阱样品的荧光峰相对体材料有明显的蓝移, 表明量子尺寸效应比较明显. 还可以通过改变阱宽来改变量子阱子能级跃迁能的大小. 在变温荧光光谱中, 量子阱样品的荧光峰随温度发生明显移动, 其温度系数为 0.35 meV/K , 在阱层材料

PbSe 和垒层材料 PbSrSe 带隙温度系数之间. 荧光强度也同温度有很强的依赖关系, 强度在 230 K 附近达到最大, 低温端下降得很快, 高温端下降得比较缓

慢, 在高于室温时还有很强的荧光发射, 这表明该量子阱结构材料具有应用于室温工作的中红外光电子器件的前景.

- [1] Cao C F, Wu H Z, Si J X *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2021 (in Chinese) [曹春芳、吴惠桢、斯剑霄等 2006 物理学报 **55** 2021]
- [2] Xia M L, Wu H Z, Si J X, Xu T N, Wang Q L, Dai N, Xie Z S 2007 *Journal of Infrared and Millimeter Waves* **26** 261 (in Chinese) [夏明龙、吴惠桢、斯剑霄、徐天宁、王擎雷、戴宁、谢正生 2007 红外与毫米波学报 **26** 261]
- [3] Namjou K, Roller C B, McCann P J 2006 *IEEE Circuits & Devices* **22** 22
- [4] Xu T N, Wu H Z, Si J X 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155328
- [5] Xu T N, Wu H Z, Si J X 2006 *Chinese Journal of Semiconductors* **27** 87 (in Chinese) [徐天宁、吴惠桢、斯剑霄 2006 半导体学报 **27** 87]
- [6] McCann P J, Namjou J, Fang X M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3608
- [7] Shen W Z, Wang K, Jiang L F, Wang X G, Shen S C, Wu H Z, McCann P J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2579
- [8] Wu H Z, Dai N, McCann P J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 045303
- [9] Xu T N, Li J H, Zhang L, Wu H Z 2008 *Acta Opt. Sin.* **28** 1565 (in Chinese) [徐天宁、李家辉、张磊、吴惠桢 2008 光学学报 **28** 1561]
- [10] Shen W Z, Wu H Z, McCann P J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6
- [11] Si J X, Wu H Z, Xu T N, Cao C F, Huang Z C 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2353
- [12] Preier H 1979 *Appl. Phys.* **20** 189
- [13] Mitsuaki Yano, Isao Makabe, Kazuto Koike 2004 *Physica E* **20** 449
- [14] Zhao F, Lv X, Majumdar A, Shi Z 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 8
- [15] Rabii S 1968 *Phys. Rev.* **167** 801
- [16] Shi Z, Xu G, McCann P J, *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3688

Mid-infrared photoluminescence of PbSe/PbSrSe multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy^{*}

Cai Chun-Feng¹⁾ Wu Hui-Zhen^{1)†} Si Jian-Xiao¹⁾ Sun Yan²⁾ Dai Ning²⁾

¹⁾ Department of Physics, State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentations, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

²⁾ Shanghai Institute of Technical Physics, The State Key Laboratory of Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

(Received 1 October 2008 ; revised manuscript received 9 November 2008)

Abstract

Mid-Infrared photoluminescence of PbSe/PbSrSe multiple quantum wells (MQWs) grown by molecular beam epitaxy is studied. High-order satellite peaks are observed by high resolution X-ray diffraction, which indicates the quantum well structure has sharp interfaces. Temperature dependence of photoluminescence spectra shows that the MQWs make good confinement of electrons and holes. At the same measurement temperature, the photoluminescence peaks of the MQW sample show a clear blue shift compared with that of the bulk PbSe material. We find that the intensity of photoluminescence is dependent on the measurement temperature. When temperature increases from 150 K to 230 K, the PL intensity reaches its maximum at 230 K, and with further increasing the intensity decreases slowly. We can still observe strong PL intensity above room temperature, which indicates MQWs have the potential to be used in room-temperature-operating mid-infrared optoelectronic devices.

Keywords : PbSe/PbSrSe multiple quantum wells, mid-infrared photoluminescence, high resolution X-ray diffraction

PACC : 7850G, 7865P, 7855E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10434090) and the Doctorate Foundation of Education Ministry of China (Grant No. 20060335035).

[†] E-mail: hzhu@zju.edu.cn