

フォトルミネッセンス法による ZnSe/CdSe 単一 量子井戸界面における混晶化の評価

吉原 弘明・竹林 和久・朱 自強・八百 隆文

広島大学工学部 724 東広島市鏡山 1-4-1

(1992 年 12 月 28 日受付, 1993 年 1 月 8 日掲載決定)

Characterization of Interfacial Alloy Formation in ZnSe/CdSe Quantum-Well Heterostructures by Photoluminescence Spectroscopy

Hiroteru YOSHIHARA, Kazuhisa TAKEBAYASHI, Ziqiang ZHU and Takafumi YAO

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University,
1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724

(Received December 28, 1992; Accepted January 8, 1993)

The interface in a binary single quantum-well (SQW) structure of ZnSe/CdSe, where CdSe less than one monolayer is sandwiched by ZnSe layers (submonolayer SQW), is characterized by means of photoluminescence spectroscopy. The dependence of the energy, linewidth and intensity of excitonic emission from the submonolayer SQWs on the well thickness of CdSe is extensively investigated. The characteristics of the excitonic emission are interpreted in terms of alloy formation at the interface. It is clarified that the ZnCdSe alloy is formed at the interface in ZnSe/CdSe quantum well heterostructure.

1. はじめに

近年, ZnSe 系ヘテロ構造を用いた青緑色半導体レーザーおよび青色発光ダイオードが報告されている^{1,2)}。この活性層には今まで主に ZnSe/ZnCdSe あるいは ZnCdSe/ZnSSe 量子井戸構造が用いられている¹⁻⁵⁾。量子井戸ヘテロ構造の作製に関する最も重要な問題としてヘテロ界面における構造的なゆらぎがある。界面の凹凸, 混晶化を含んだゆらぎはデバイス特性に影響を与える⁶⁾。フォトルミネッセンス (PL) 法では, ヘテロ構造界面における凹凸は量子井戸からの励起子発光を観測することにより評価できる。これは発光半値幅が界面の凹凸と密接に関連しているからである。界面の凹凸によりポテンシャルのゆらぎが生じ, 励起子発光の半値幅は界面内の島や谷の確率分布によって広がる。界面の凹凸による励起子スペクトルの発光線の広がりや III-V 化合物の量子井戸ヘテロ構造において報告されている¹⁸⁾。

ZnSe/ZnS 単一量子井戸 (SQW) の場合においては, 井戸幅が 3 ML 以上のときに 15~30 meV の半値幅をもつ鋭い励起子発光が観察されているが, 井戸幅が 2 ML 以下のとき 100 meV の半値幅をもつブロードな励起子発光の観察が報告されている¹⁶⁾。このことは井戸幅が 1, 2 ML の場合, 半値幅の広がりの原因は成長方向の量子閉じ込め効果だけでなく界面における島や谷による "quantum slabs" の横方向の量子閉じ込め効果によるものと考えられる。

われわれは $\text{ZnSe}/(\text{CdSe})_n/\text{ZnSe}$ ($n \leq 6$ ML) SQW 構造を分子線エピタキシー (MBE) 法により作製した。ZnSe 表面上に CdSe が堆積した場合つぎの三つの場合が考えられる。(i) ZnSe 表面の凹凸による CdSe の島の形成, (ii) Zn および Cd 原子の横方向の相互拡散による ZnCdSe 混晶の形成, (iii) 島と混晶の共存。ZnSe/CdSe SQW 構造においては, (i) と (iii) の場合, 界面で CdSe の島が形成され, 低次元の量子効果による発光が期待さ

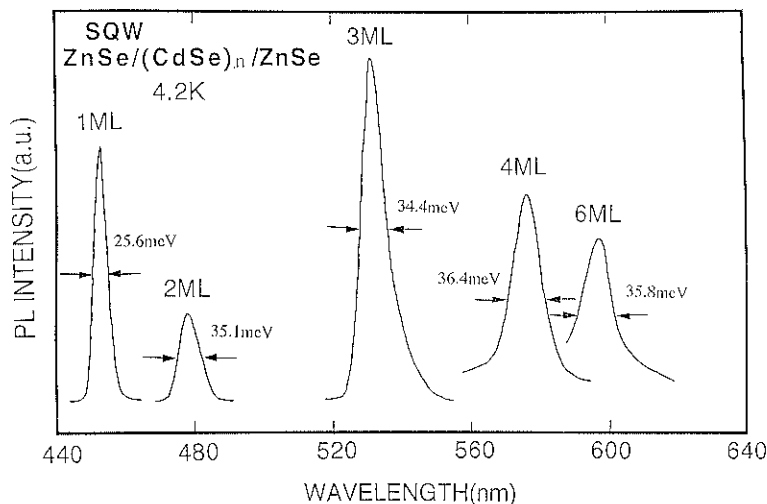


Fig. 1 Photoluminescence spectra of $\text{ZnSe}/(\text{CdSe})_n/\text{ZnSe}$ ($n=1\sim4,6$) SQWs at 4.2 K.

れる。この場合、島の大きさが確率分布することによる励起子発光の広がりが見られることが期待される。励起子による発光線の広がり量子井戸幅の減少と共に顕著に現れる。したがって、井戸幅が薄いほうが厚い量子井戸構造と比較してヘテロ界面を評価するのに好ましいと考えられる。

本論文では、PL 法による 2 元系の ZnSe/CdSe SQW 構造における界面の混晶化の評価について検討する。

2. 実験の手順

ZnSe/CdSe SQW 構造のヘテロ界面の評価に用いた試料は以下のように作製した。まず、(100) GaAs 基板上に MBE 法によって $2\mu\text{m}$ の ZnSe バッファ層を成長した。最適成長条件下においては、 ZnSe 表面の凹凸は $1\sim2\text{ ML}$ の範囲であると予想される。 ZnSe 表面上に CdSe を堆積した後、 ZnSe を $0.1\mu\text{m}$ 成長し、 ZnSe/CdSe submonolayer SQW を形成した。PL 測定に際しては励起光源として He-Cd laser の $3250\text{ \AA}$ 発光線を用いた。

3. フォトルミネッセンス測定

3.1 ZnSe/CdSe SQW の PL スペクトル

Fig. 1 に $\text{ZnSe}/(\text{CdSe})_n/\text{ZnSe}$ ($n=1\sim4,6\text{ ML}$) SQW 構造からの発光スペクトルを示す。このときの成長条件は、基板温度 280°C 、Zn, Se, Cd セルの温度はおおの $373, 170, 190^\circ\text{C}$ であった。 $n=1\sim6$ の量子井戸から強い励起子発光が観測された。励起子発光のエネルギーは井戸幅の減少と共に増加する。半値幅は井戸幅が $2\sim6\text{ ML}$ の場合約 40 meV 、 1 ML の場合には約 26 meV であ

る。このような井戸幅に対する励起子発光の半値幅依存性は ZnS/ZnSe SQW の場合と対照的であり、界面凹凸によるポテンシャルのゆらぎによって説明できない。これは界面における Zn と Cd の相互拡散による ZnCdSe 混晶が形成していることを強く示唆している。歪量子井戸構造においては、界面の混晶化によりエントロピーが増加し、これが界面自由エネルギーを減少させているものと考えられる。

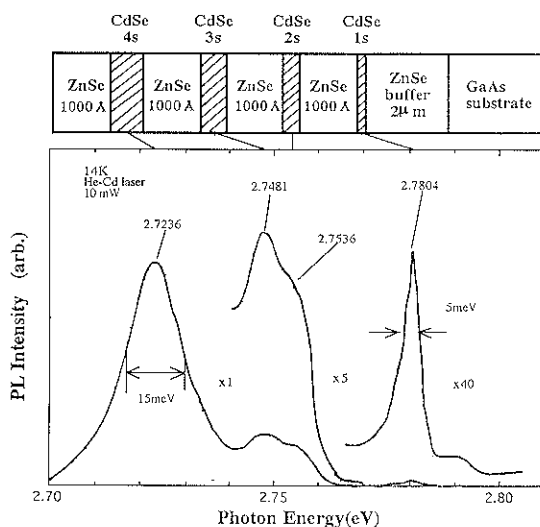


Fig. 2 Photoluminescence spectra of ZnSe/CdSe submonolayer SQWs. The schematic of the sample structure is shown in the upper part of the figure. Four peaks of excitonic emission from the four submonolayer SQWs appear.

Fig. 2 に 14 K における四つの $\text{ZnSe}/(\text{CdSe})_n/\text{ZnSe}$ ($n=1/4, 1/2, 3/4, 1$) submonolayer SQW からの PL スペクトルを示す。試料の構造図は Fig. 2 の上部に示している。CdSe 井戸層の堆積時間はそれぞれ 1, 2, 3, 4 秒であり, CdSe 堆積量の $1/4, 1/2, 3/4, 1 \text{ ML}$ に相当する。ZnSe 障壁層は $0.1 \mu\text{m}$ であり, 各量子井戸を分離できる十分な厚さである。基板温度は 280°C で, Zn, Se, Cd セルの温度はおおの 373, 170, 190°C であった。Fig. 2 に示すように四つの励起子による発光が現れ, これらの発光は自由励起子の放射性再結合によるものと考えられる。発光エネルギーは CdSe の井戸幅の減少と共に増加している。発光ピークの半値幅は CdSe の井戸幅が 1 から $1/4 \text{ ML}$ に減少するにつれて 15 から 5 meV へと減少している。submonolayer 量子井戸からのこれらの発光の特徴を界面の凹凸による島および谷の横方向における確率分布によって理解できないことは明らかである。

3.2 PL スペクトルの温度依存性

Fig. 3 に井戸幅 $1/2 \text{ ML}$ の ZnSe/CdSe SQW 構造における PL スペクトルの温度依存性を示す。 2.78 eV 付近に強い発光線が現れ, 温度の増加と共に, 低エネルギー

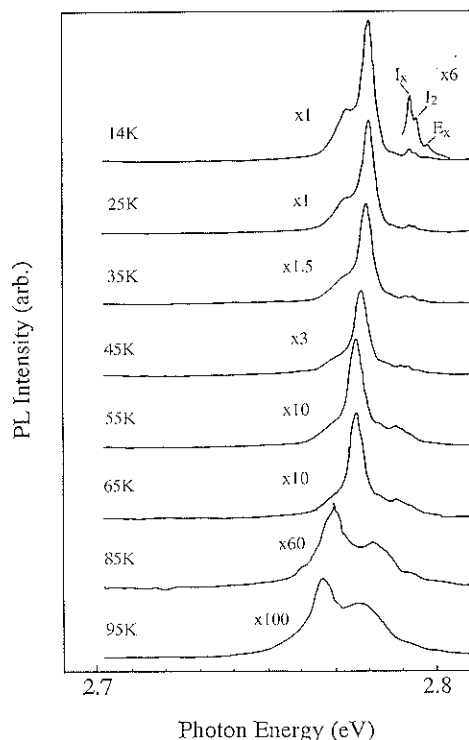


Fig. 3 Temperature dependence of photoluminescence spectra of ZnSe/CdSe submonolayer SQW with well thickness of $1/2 \text{ ML}$.

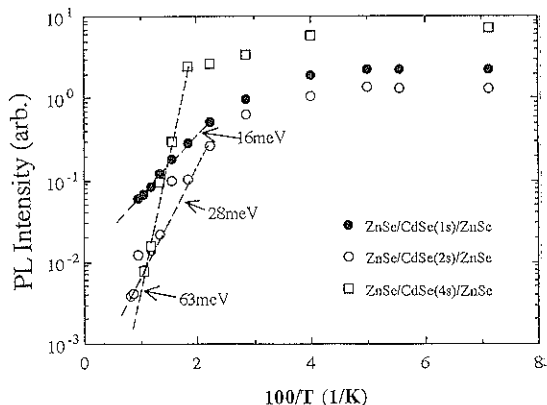


Fig. 4 Temperature dependence of excitonic emission intensity from three ZnSe/CdSe submonolayer SQWs with the well thicknesses of $1, 1/2$ and $1/4 \text{ ML}$. The activation energies are estimated as 63, 28 and 16 meV for well thicknesses of $1, 1/2$ and $1/4$, respectively.

ギー側にシフトする。これは CdSe 量子井戸での励起子再結合による発光と思われる。このことは量子井戸による強い量子閉じ込め効果を示唆している。 2.79 eV 付近には, 三つの弱い発光ピークが観察される。これらは ZnSe からの発光であり, おおの束縛励起子 (I_1 と I_2) および自由励起子 (E_x) による発光である。Fig. 4 に井戸幅 $1, 1/2, 1/4 \text{ ML}$, 三つの submonolayer SQW からの励起子発光強度の温度依存性を示す。励起子の発光エネルギーは Fig. 2 で示す四つの submonolayer SQW からのものとほぼ等しい。Fig. 4 から見積った熱活性化エネルギーは井戸幅の減少と共に減少し, 井戸幅が $1, 1/2, 1/4 \text{ ML}$ の submonolayer SQW に対しておのおの $63, 28, 16 \text{ meV}$ である。これらの値は量子井戸における電子または正孔が ZnSe 障壁層へ移動するときの活性化エネルギーに対応していると考えられる。

4. モデル計算と実験結果との比較

4.1 混晶化モデル

以上のような ZnSe/CdSe submonolayer SQW の PL 特性を理解するために, 界面における Zn と Cd 原子の横方向の相互拡散による ZnCdSe 混晶の形成を考慮し, モデル計算を行った。量子井戸領域が閃亜鉛鉱型の均一な混晶 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ からなるものと仮定する。1 原子層の凹凸を有する ZnSe 表面上に 1 原子層以下の CdSe が堆積すると, CdSe の島や谷が 2 ML 以下形成する。よって井戸幅を 1 または 2 ML と仮定する。単一量子井戸内に閉じ込められた電子と重い正孔の基底状態間の遷移エネルギー ($E_{e1}^{\text{QW}} = E_{e1} - E_{hh1}$) について単一箱型ポテンシャルモデルを用いて計算を行った。ZnCdSe

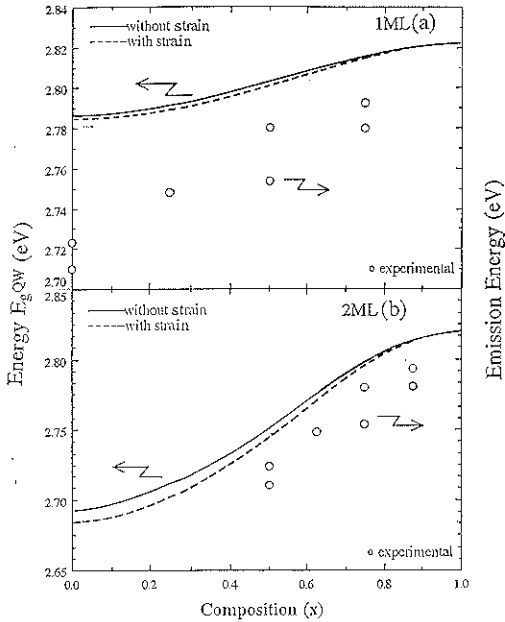


Fig. 5 Zn composition dependence of transition energy (E_g^{QW}) in $\text{ZnSe}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ SQWs with well thicknesses of 1ML(a) and 2ML(b). The circles represent the experimental data obtained from Fig. 3.

の有効質量, 格子定数, バンドギャップなどの数値は ZnSe と CdSe の対応する値を線形補間することによって見積った。価電子帯および伝導帯バンドオフセットは Harrison's LCAO 法¹⁷⁾をもとに決定した。

4.2 遷移エネルギー

Fig. 5 に 1ML(a) と 2ML(b) の井戸幅をもつ $\text{ZnSe}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ SQW における電子と重い正孔の基底状態間の遷移エネルギー (E_g^{QW}) の Zn 組成比(x)依存性を示す。破線および実線は ZnSe と $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ の間の格子不整合による歪を考慮する場合と考慮しない場合の計算結果をおのおの示している。実験で得られた発光エネルギーの値を白丸で示す。 Cd の組成比($1-x$)は井戸層に含まれる Cd によって見積った。Fig. 5 に示すように, ZnSe/CdSe submonolayer SQW の界面において 2ML の混晶化を考慮すると, 計算結果は実験結果を説明できる。ここで注意すべきことは, Fig. 5 に示している計算値には励起子の束縛エネルギーが計算に含まれていないため, 計算結果は実験結果より約 25 meV 大きくになっているということである。

4.3 熱活性化エネルギー

発光強度の温度依存性から見積った活性化エネルギーは井戸から障壁層への電子または正孔の遷移過程を反映している。Fig. 6 に 2ML の井戸幅をもつ ZnSe/Zn_x

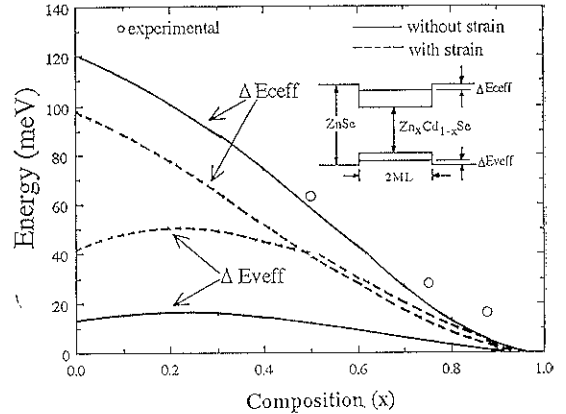


Fig. 6 Calculated dependence of the thermal activation energies of electron (ΔE_{eff}^e) and hole (ΔE_{eff}^h) on Zn composition for $\text{ZnSe}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ SQWs with well thickness of 2 ML. Circles represent the experimental data obtained from Fig. 4.

Cd_{1-x}Se SQW での Zn の組成比(x)に対する井戸層における電子 (ΔE_{eff}^e) および正孔 (ΔE_{eff}^h) に関する熱活性化エネルギーの依存性を示す。ここで活性化エネルギーは図中に示すように基底状態と障壁間のエネルギー差に対応する。白丸は Fig. 2 で得た実験値を示している。 Cd の組成の減少に伴って活性化エネルギーが減少し, 定性的に実験結果を説明できる。

4.4 励起子発光半値幅

励起子発光の半値幅を Singh と Bajaj の理論に基づいて検討を行った⁹⁾。励起子発光は井戸層における Zn と Cd の不均一分布により広がりを生ずる。 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 混晶において組成比のゆらぎは統計力学的な確率分布に従うとすると, Zn の組成比 (C_{zn}) の確率は以下のように表わされる⁹⁾。

$$P(C_{zn}, R_{ex}) = \exp [R_{ex}^3 / r_c^3 \{ C_{zn} \ln(C_{zn}/x) + (1-C_{zn}) \ln \{ (1-C_{zn}) / (1-x) \}] \quad (1)$$

ここで, R_{ex} は励起子の半径, r_c は Zn イオンの半径, x は Zn の平均的な組成比である。組成比のゆらぎによる励起子発光エネルギー変化 ΔQ_w は

$$\Delta Q_w = \delta E^{eh} / \delta C_{zn} |_x \quad (2)$$

$$E^{eh} = E^e - E^h + E_g^w - E_b \quad (3)$$

で表わされる。ここで, E^{eh} , E^e , E^h , E_g^w , E_b はおのおの励起子発光エネルギー, 量子井戸における電子および正孔の量子準位, 井戸層のバンドギャップ, 励起子束縛エネルギーである。励起子発光の半値幅 σ^w を (1) ~ (3) 式から求めると, 次式のようになる。

$$\sigma^w = 2 \{ x(1-x) r_c^3 1.4 / R_{ex}^3 \}^{1/2} \Delta Q_w \quad (4)$$

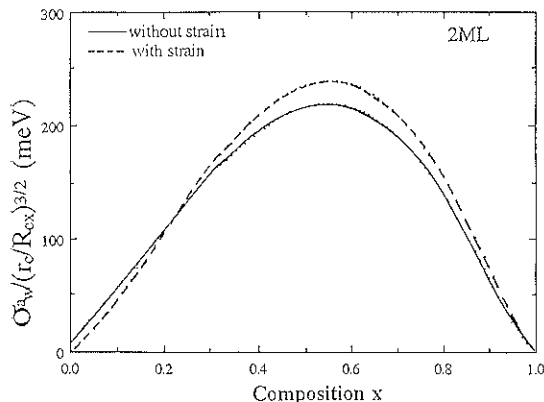


Fig. 7 Calculated linewidth of excitonic emission as a function of Zn composition for ZnSe/Zn_xCd_{1-x}Se SQW with well thickness of 2 ML. σ_w is the linewidth, r_e the radius associated with the volume per cation ($\sim 3 \text{ \AA}$), and R_{ex} the exciton radius of Zn_xCd_{1-x}Se.

Fig. 7に(4)式を用いて ZnSe/Zn_xCd_{1-x}Se SQWにおける Zn の組成比(x)に対する半値幅依存性を示す。このときの井戸幅を 2 ML として計算している。半値幅は組成比に強く依存し、組成比が 0.5 に近づくと半値幅は急速に広がる。Zn_xCd_{1-x}Se の励起子の半径 (R_{ex}) の値に ZnSe のそれ (28 Å) を用いると見積った半値幅は $x=0.5$ および $x=0.875$ で約 10 meV と 4 meV である。この値は Fig. 2 で示した実験値と近い。実験値は $x=0.5$ のとき 15 meV で、 $x=0.875$ のとき 5 meV である。こうした結果は前に述べたように、Fig. 5 の結果と矛盾しない。

5. 結 論

われわれは ZnSe/CdSe submonolayer 単一量子井戸を作製し、PL 法を用い ZnSe/CdSe 量子井戸ヘテロ界面における混晶化を評価した。単一量子井戸幅に対する励起子発光エネルギー、発光強度および半値幅の依存性を詳細に調べた。ヘテロ界面での混晶化を考慮したモデルによりこれらの PL 特性を説明できることを示した。よって、ZnSe/CdSe 量子井戸ヘテロ界面で 2 ML 程度の ZnCdSe 混晶が形成されていることが明らかになった。

文 献

- 1) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett. **59**, 1272 (1991).
- 2) H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi and R. L. Gunshor: Appl. Phys. Lett. **59**, 3619 (1991).
- 3) J. Ding, H. Jeon, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth and J. K. Furdyna: Appl. Phys. Lett. **29**, 2756 (1990).
- 4) J. Ren, K. A. Bower, R. P. Vaudo, J. W. Cook and J. F. Schetzina: J. Cryst. Growth **117**, 520 (1992).
- 5) S. Hayashi, A. Tsujimura, S. Yoshii, K. Ohkawa and T. Mitsuyu: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1478 (1992).
- 6) C. R. Leavens and R. Taylor, Eds.: "Quantum Wells and Superlattices" (Plenum, New York, 1988).
- 7) D. Bimberg, J. Christen, T. Fukunaga, H. Nakashima, D. E. Mars and J. N. Miller: J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1191 (1987).
- 8) R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. A. Nordland, Jr. and A. C. Gossard: Phys. Rev. **B22**, 863 (1980).
- 9) J. Singh and K. K. Bajaj: J. Appl. Phys. **57**, 5433 (1985).
- 10) R. C. Miller and R. Bhat: J. Appl. Phys. **64**, 3647 (1988).
- 11) M. A. Herman, D. Bimberg and J. Christen: J. Appl. Phys. **70**, R1 (1991).
- 12) A. Ourmazd, W. T. Tsang, J. A. Reuschler and D. W. Taylor: Appl. Phys. Lett. **50**, 1417 (1987).
- 13) T. Nakamura, M. Ikeda, S. Muto and I. Umebu: Appl. Phys. Lett. **55**, 379 (1987).
- 14) A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. Cunningham and C. W. Tu: Phys. Rev. Lett. **62**, 933 (1989).
- 15) J. Singh, K. K. Bajaj and S. Chaudhuri: Appl. Phys. Lett. **44**, 805 (1984).
- 16) T. Yao, M. Fujimoto, S. K. Chang and H. Tanino: J. Cryst. Growth **111**, 823 (1991).
- 17) W. A. Harrison: J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1016 (1977).
- 18) D. F. Welch, G. W. Wicks and L. F. Eastman: Appl. Phys. Lett. **46**, 991 (1985).
- 19) I. M. Lifshitz: Adv. Phys. **13**, 483 (1965).