

II-VI 族化合物半导体量子结构材料和器件的研究与发展

Development of II-VI Semiconductor Quantum Structure Materials and Devices

郝建伟¹, 查钢强², 介万奇²

(1 北京航空航天大学, 北京 100191; 2 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

HAO Jian wei¹, ZHA Gang-qiang², JIE Wan qi²

(1 Beihang University, Beijing 100191, China; 2 School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 简要介绍了量子结构材料与器件中的基本概念, 重点介绍了量子结构的定义和量子尺寸效应的能带裁剪工程。以 II-VI 族化合物半导体为例, 介绍了量子尺寸效应对激子束缚能的影响。以此为基础, 综述了 II-VI 族化合物半导体量子阱、量子点等量子结构材料以及量子结构器件在光电探测、发光器件与太阳能电池领域的研究现状, 并总结了 II-VI 族化合物半导体量子结构材料与器件的发展趋势。

关键词: II-VI 族化合物半导体; 量子结构; 激子效应; 量子尺寸效应

中图分类号: TN304.2+5; O472 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)06-0087-06

Abstract: The basic concepts of quantum structure materials and devices were summarized, and the definition of quantum structure and the quantum size effect were introduced. Take example for the II-VI compound semiconductor, the effect of the quantum size effect upon exciton binding energy was introduced. Therefore, the II-VI compound semiconductor quantum structure materials such as quantum wells and quantum dots, and the application development of which in photoelectric detection devices, light emitting devices and solar cell field were analyzed generally.

Key words: II-VI compound semiconductor; quantum structure; exciton effect; quantum size effect

量子结构材料与器件是近年来光电信息功能材料与器件研制的一个前沿, 它的迅速发展是由信息技术等应用需求和材料制备技术发展所决定的。当体系的尺度可以与电子波长相比拟时, 就会产生量子效应, 由此引发了量子结构材料与器件的发展^[1-5]。此外, 随着在纳米精度上的材料与器件的制备技术的发展, 尤其是分子束外延技术(MBE)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术被广泛地用于人工半导体微结构制作, 实际可控特征尺寸已精确到了生长方向上的单个原子层, 这些先进的材料制作技术极大地推动了量子结构材料与器件的发展。本工作拟以 II-VI 族化合物半导体为例, 分析半导体量子结构材料与器件的相关原理、研究现状及发展趋势。

1 量子结构材料与器件的基础

当材料某一维度的尺寸小到可与电子的德布洛

意波长或激子玻尔半径相当时, 电子和空穴在该方向上的运动受到限制, 与体材相比, 电子失去该方向上的自由度, 这样的体系称为低维体系, 由于这些低维体系呈现出量子化的特征, 被称为量子结构。图 1 示意画出了体材料和低维材料的结构及其态密度分布图。低维体系包括 2 维、1 维和 0 维体系, 分别在一个方向、两个方向和三个方向上对电子进行限制, 由此衍生出超晶格和量子阱、量子线、量子点等低维结构。在低维体系中, 电子的局域性和相干性增强, 宏观固体的准连续能带消失了, 出现分立的能带或能级, 这使得低维体系的光、热、电、磁等物理性质与体材料不同。许多新奇的物理性质在这些体系中被不断的揭示出来, 因此近年来低维体系的研究越来越受到重视。

量子尺寸效应(Quantum Size Effect)是指微结构材料的三维尺度中至少有一个与电子的德布罗意波长或激子玻尔半径相当时, 与体材相比, 电子失去该方

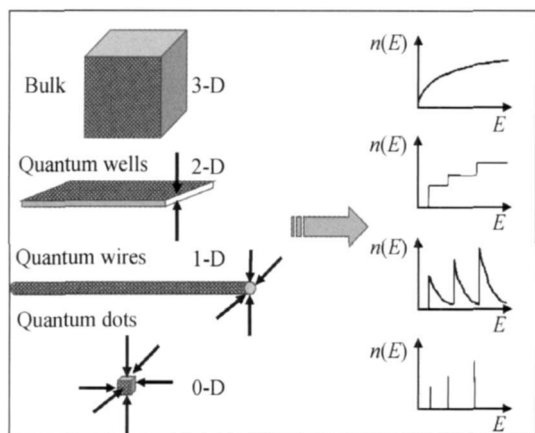


图 1 具有不同维度材料的结构及其态密度分布图

Fig. 1 The structure and the electron density of states for different dimensional materials

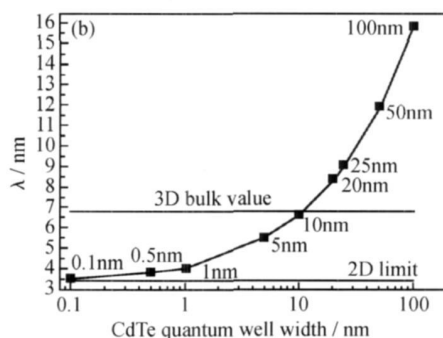
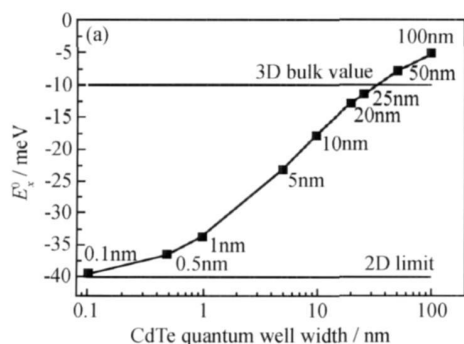


图 2 不同阱宽的 CdTe 量子阱结构中激子束缚能(a)和激子波尔半径(b)的理论计算结果

Fig. 2 Results of exciton binding energy in an infinitely deep quantum well (a) and exciton Bohr radius energy in an infinitely deep quantum well (b)

2 II-VI 族化合物半导体量子结构材料与器件

II-VI 族化合物半导体主要是指由 IIB 族元素 Zn, Cd, Hg 和 VI 族元素 O, S, Se, Te 组成的二元和三元化合物半导体。常见的 II-VI 半导体包括 ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe, CdSe, CdTe, CdS, HgSe, HgTe, HgS, ZnCdSe, ZnSSe, HgCdTe, CdZnTe, 它们通常具有立方闪锌矿结构和六方纤锌矿结构。带隙范围可从微小的负值到达约 3.9 eV (ZnS); 由于这些材料大多都能实现直接带隙, 且通过能带工程几乎能实现任何指定的能隙值, 能隙覆盖了从远红外到紫外的光谱范围, 这就注定了该类材料会表现出丰富的光学和电子学性质, 在未来以光电子、光子为基础的信息时代并定会得到更广泛的研究和应用。也有将 IFA 族元素: Mg, Ca, Sr, Ba 与 VI 族元素组成化合物称为 II-VI 族化合物, 诸如 MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe 等。

II-VI 族化合物半导体是一类重要的半导体, 由于其具有较宽的带隙和较大的激子束缚能, 被公众推为

向上的自由度, 电子态呈现量子化分布, 表现出费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者能隙变宽的现象。下面以量子阱结构中 CdTe 激子特性为例, 简单说明量子尺寸效应。图 2 给出了不同阱宽的 CdTe 量子阱结构中激子束缚能和激子波尔半径的理论计算结果。可看出随着无限深势阱宽度的减小, 量子尺寸效应逐渐明显, 激子束缚能增大, 激子波尔半径减小。当阱宽小于 5 nm 时, 激子束缚能将大于室温电离能 (26 meV)。除了激子效应存在明显的量子尺寸效应外, 半导体的禁带宽度也随着材料的尺寸减小而增大。由于量子效应的引入, 量子结构的磁、光、声、热、电及超导特性都会受到量子尺寸效应的不同影响^[6]。

短波长光发射及激光器件的理想候选材料。尤其是三元化合物半导体, 如 CdZnTe, CdZnS 和 CdZnSe 等, 随着组分的调整, 其发光可以覆盖整个可见光谱范围, 甚至达到紫外和红外区。较大的(与室温对应的 26 meV 可比拟)激子束缚能可以使材料的激子特性一直延续室温以上, 为常温工作的器件奠定基础, 宽带 II-VI 半导体被认为是短波长激光器的最重要候选材料之一。

表 1 给出典型 II-VI 族化合物半导体与其他常见半导体材料的激子束缚能与禁带宽度的数值, 由表 1 可以看出 II-VI 族化合物半导体通常具有更大的禁带宽度和更高的激子束缚能。由于 II-VI 族半导体材料一般都具有较大的激子束缚能, 尤其是量子阱结构的二维量子尺寸效应可使激子束缚能增加 2~4 倍, 导致激子特性可一直持续到室温。而且由于 II-VI 族化合物半导体的量子阱结构激子光学非线性比通常相应的半导体材料大几个数量级, 且激子非线性响应时间在 ps~fs 量级, 为快速开关器件的设计提供了基础, 所以在光学非线性方面的研究也受到了人们的广泛重视。

表 1 常见半导体的禁带宽度与激子束缚能及电子迁移率

Table 1 Band gap, exciton binding energy and electron mobility for common semiconductors

Material	Band gap/eV	Exciton binding energy/meV	Electron mobility/($\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$)
Si	1.22	14.7	1450
Ge	0.66	3.84.4	3800
InSb	0.18	0.4	500000
InP	1.34	4.0	5000
GaN	3.44	28	900
GaAs	1.42	4.2	8000
ZnTe	2.28	10	330
CdTe	1.49	10	60
ZnSe	2.70	21	400-600
CdSe	1.75	15	450-900
CdS	2.50	29	300
ZnS	3.68	37	165
ZnO	3.40	60	200

2.1 II-VI 族化合物半导体量子阱

量子阱结构的器件中主要包括量子阱红外探测器和量子阱激光器。红外探测器是一种把红外辐射变成电子信号的转换器。分为热探测器和光子探测器两种。前者是根据入射辐射的热效应引起器件与温度有关参数的变化来进行探测的。而在光子探测器中,吸收的红外辐射会引发载流子的带间或带内跃迁。与 HgCdTe 窄禁带半导体探测器不同的是在量子阱探测器里,宽禁带的半导体材料由于量子限制效应在导带和价带中形成了许多子能级。对红外辐射响应的就是这些子能级间载流子的跃迁。比起 HgCdTe 探测器,量子阱探测器的优点是材料的均匀性好、器件制作工艺成熟、抗辐照、成本低。对于大规模焦平面阵列探测器而言,这些优点表现得更为明显。量子阱探测器的设计和应用是能带工程的具体体现。通过对量子阱阱宽、垒高等的设计可以获得所需的探测波长。目前在国际上以 III-V 族化合物半导体为基础的量子阱探测器已到了商用的水平,而基于 II-VI 族化合物半导体的量子阱探测器仍处在研究的初期阶段。

II-VI 族化合物半导体材料的带隙覆盖紫外到远红外区域,且其材料中的激子结合能也比 III-V 族化合物半导体材料的大。如在 II-VI 族化合物中结合能较小的 CdTe 中的激子结合能为 10meV (ZnSe 为 21meV, CdSe 为 15meV),而在 GaAs 中为 4.2meV。激子半径也比 III-V 族化合物的小, CdTe 激子半径为 6nm, ZnSe 激子半径为 4nm, 而 GaAs 激子半径为 16nm。再加上量子阱和超晶格准二维结构使激子结合能增加 2~4 倍,以至 II-VI 族化合物量子阱和超晶格结构中的激子结合能大于纵光学(LO)声子能量,使

此类材料的器件可能有效地在室温工作^[7, 8]。CdTe 是 II-VI 族化合物半导体中的典型材料,在 CdTe 中掺入一定量的 Zn,制备 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 成薄膜,其禁带宽度大于 CdTe 且可通过控制 Zn 成分的含量 x 值来加以调控。因此,可以通过控制 CdTe 势阱宽度、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 势垒宽度以及 Zn 含量 x 值来设计量子阱的能带结构。关于 CdTe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 量子阱和超晶格结构国外已有一些初步的研究报道^[9-11],大部分研究仍然以原理性研究为主。目前关于量子阱红外探测器的研究热点主要包括: QWIP 暗电流、QWIP 注入层结构,垒的厚度,生长方向,以及双色、四色的光耦合问题以及长波长探测如太赫兹探测器等。

半导体量子阱激光器有阈值电流小、线宽窄、功率高等优点,在光通讯等方面有着广泛的应用。埋入式异质结半导体激光器的核心激活层埋在覆盖层内。由于张力会形成缺陷、位错,增加非辐射复合的几率,所以本研究希望这两种材料是晶格匹配的。并且希望覆盖层的材料有较大的禁带宽度和较低的折射率,使载流子和光都限制在活动层内。量子阱级联激光器是一种多层量子阱结构,每一层结构包括一个注入区和一个激发区,激发区由多个耦合量子阱组成。激光器的光子产生依赖于电子能级在耦合量子阱中的台阶式分布,与通常激光器内电子空穴耦合产生光子的发光机理不同,在量子阱级联激光器中,电子在具有不同能级的量子阱间迁移过程中释放能量,产生光子。由于这样一种全新的激光机理,输出激光的线宽很窄。根据所要求的波长,进行量子设计后用 MBE 技术在几小时内就可以做出几万个激光器的样品。

如在 II-VI 族 ZnCdSe/CdSe 量子阱系统中,激子束缚能可高达 40meV,超过了光学声子能量(31meV)。因此,在室温下,激子态仍很稳定,激子谱线仍很锐,量子阱的吸收表现出激子吸收的特征。图 3 给出了阱宽为 2.5nm 的 ZnCdSe/CdSe 量子阱在 10K 和 300K 的激子发光光谱,在室温下其发光峰仍具有激子发光的特征,图中左右两个箭头分别示出在两个温度下 ZnCdSe 体材料的禁带宽度位置^[12, 13]。

2.2 II-VI 族化合物半导体量子点

半导体量子点在三个维度上的尺寸都与电子平均自由程相近,具有独特的分立能级体系,因此又被称为人造原子。与体材料相比,由于量子尺寸效应,量子点材料呈现出许多独特的优势,例如发光峰位受尺寸调控,发光效率明显增强,具备多激子效应等,以 CdSe 量子点为例:只需控制 CdSe 的粒径大小,就可以得到发光波长几乎覆盖整个可见光波段的荧光。在包覆更宽禁带的同族量子点如 ZnS 或 CdS 后,荧光效率可以

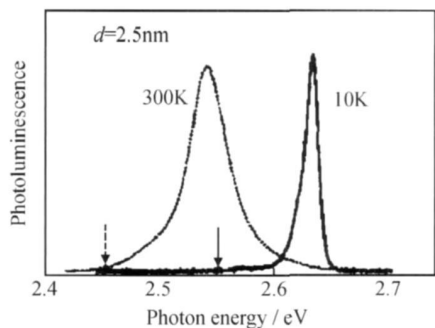


图3 阱宽为 2.5nm 的 ZnCdSe/CdSe 量子阱激子发光光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra from ZnCdSe/CdSe quantum well for well width is 2.5nm

提高到,且抗荧光衰退能力得到极大的增强。由于 II-V 族化合物半导体量子点通常具有较高的激子束缚能和较小的激子半径等优点,被广泛研究。目前研究的 II-VI 族量子点有: MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe。量子点的制备方法:包括物理方法和化学方法两大类。物理方法包括蒸气冷凝法、气相沉积、溅射沉积、低温等离子法和机械粉碎等,这些可制得粒径易控的纳米粒子,但所需设备昂贵;化学方法主要有溶胶凝胶法、微乳法、LB 膜法、泡囊法、化学沉淀法、醇解法、回流法、水热法等。

目前量子点的应用前景主要体现在生物标记、发光器件、太阳能电池和光电探测器等领域。在生物标记领域,1998 年,Alivisatos^[14] 和 Nie^[15] 研究小组同时分别在 Science 上发表了半导体量子点可以作为生物探针,与生物大分子相偶联应用于活细胞体系的论文,证明了半导体量子点可以是水溶性的,并且可以通过表面的活性基团与生物分子相偶联的问题,标志着半导体量子点应用于生物研究的重大突破。Alivisatos 等人^[14] 合成了 CdSe/CdS 核壳结构的半导体量子点,将其借助于静电引力、氢键作用以及特异性的配体-受体相互作用与生物分子相偶联,并且将其作为荧光探针标记小鼠的成纤维细胞,分别发射红色荧光和绿色荧光,证明半导体量子点与细胞具有高亲和力。半导体量子点越来越多地作为生物荧光探针用于细胞受体和体内成像^[14-19]。在这些应用中,与传统的有机染料相比较,量子点的高光学稳定性允许长时间的生物过程的跟踪。

在发光器件如 LED 和激光器领域,1994 年,Colvin 等^[20] 就意识到量子点作为一种优良的可见光发光纳米材料可以应用在固态照明和激光器上。量子点特别是未经包覆的量子点由于极大的表面体积比,不可避免地会产生表面缺陷态发光,因而荧光由较窄的本

征发光峰与极宽的缺陷态发光峰组合而成。在紫外灯的照射下, CdSe 和 CdS 量子点发白光^[21]。2005 年, Battaglia 等发现 CdSe/ZnS/CdSe 核多壳结构量子点在 ZnS 势垒层足够厚时,能够实现 CdSe 内核与外层 CdSe 量子壳之间的退耦合,从而得到红外和青绿色双波段荧光。随后, Sapra 等实现了 CdSe/ZnS/CdSe/ZnS 核多壳结构量子点在 612nm 与 500nm 处的发光,从而实现了单源互补二色白光^[21,22]。2006 年, Li 等首次利用红(618nm)、绿(540nm)、蓝(490nm)三色 CdSe/ZnS 核壳量子点构成白光 LED^[23]。2007 年, Anikeeva 等利用 CdSe/ZnS 量子点发红光(620nm)、ZnSe/CdSe/ZnS 量子点发绿光(540nm)、ZnCdS 量子点发蓝光(440) nm,复合而成单层发光白光 LED^[24]。

量子点在太阳能电池研究领域也有重要应用,在 20 世纪 90 年代后期,美国国家再生能源实验室 Arthur Nozik 认为,某些半导体材料的量子点,在被蓝光和紫外线等高能光子轰击时,能释放出两个以上的电子,即所谓的超电子效应。2004 年,美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Victor Klimov 通过实验,首次证明了诺基克的理论是正确的,2006 年他发现 PbSe 的量子点被高能紫外线轰击时能使 1 个光子产生 7 个电子。类似结果也出现在 PbS 和 PbTe 量子点上,这个发现对于太阳能电池的研究无疑是非常重要的,理论上预计基于量子点技术的光伏装置的最高效率可以达到 42%,远优于硅基电池的 31%。然而目前,超电子效应还仅仅体现在孤立的量子点上,如何将光生电子传输至外部电路是个有待解决的关键问题。近年来基于 CdSe 量子点表面改性的纳米薄膜太阳能电池成为太阳能电池领域研究的一个热点^[25]。

在光电探测器应用方面,量子阱红外探测器有一个缺点,就是红外光不能正入射,即不能从量子阱平面的垂直方向入射,这给探测器制作带来一定困难。而量子点红外探测器则不受这一限制,因为在量子点中电子在所有方向都受到限制,因此解除了量子阱结构器件中的选择定则的限制。因此 II-VI 族量子点在红外探测以及太赫兹探测器也存在着广泛的应用前景。

3 结束语

量子结构材料是一种人工设计、制造的新型半导体材料,代表着目前半导体科学技术发展的主流方向,在未来的纳电子学、光电子学、光子学和新一代 VLSI 以及光电集成、光集成等方面有极其重要的应用背景,可能引发新的技术革命。世界各发达国家都给予高度重视,目前,低维量子结构已成为整个半导体科学技术

及相关学科范围中最活跃、投入最多、成果最丰、进展最快的领域之一。量子结构的材料与器件包蕴着极其丰富的研究内容,利用量子结构的材料与器件可能制出三维光子晶体天线、光子晶体二极管,无损耗光波导、光开关、无阈值激光器、光放大器等的新一代纳米光子器件,基于纳米单光子发射和探测器的量子通讯,通过控制量子结构中的电子自旋可以自旋量子器件,利用超导量子点库珀对的宏观相干性和库仑阻塞效应可以实现量子比特;利用自旋在磁场中的相干拉莫进动(或者更广义地利用量子相干拍频)可以制成超高速以上的脉冲激光光源等。总之,量子结构的材料与器件领域正酝酿着一场新的技术革命。

而 II-VI 族化合物半导体由于禁带宽度覆盖范围广,通过调节不同元素的含量,禁带宽度连续可调。而且其材料中的激子结合能也比 III-V 族化合物半导体材料的大,使得 II-VI 族化合物量子阱中的激子结合能大于纵光学(LO)声子能量,使此类材料的器件可能有效地在室温工作。尽管在制备技术以及研究深度上,II-VI 族化合物半导体材料还远不及 III-V 族化合物半导体,但是由于其优异的光电性能,必将在量子结构的材料与器件这一领域中扮演重要的角色。

参考文献

- [1] 傅英,徐文兰,陆卫. 半导体量子电子和光电子器件[J]. 物理学进展, 2001, 21(3): 255- 277.
- [2] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [3] 沈学础. 半导体光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [4] 郑厚植. 半导体纳米结构中的库仑阻塞现象[J]. 物理, 1992, 21(11): 646- 653.
- [5] ESKAIL, TSU R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors[J]. IBM Journal of Research and Development, 1970, 14: 61- 65.
- [6] HARRISON P. Quantum Wells, Wires and Dots[M]. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2009.
- [7] TOMASSINI N, D' AADREA A, DEL SOLE R, et al. Center of mass quantization of excitons in CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe quantum wells[J]. Physical Review B, 1995, 51: 5005- 5012.
- [8] MAYER E J, PELEKANOS N T, KUH I J, et al. Homogeneous linewidths of excitons in CdTe/(Cd, Zn)Te single quantum wells[J]. Physical Review B, 1995, 51: 17263- 17266.
- [9] MARIETTE H, DAL' BO F, MAGNEA N, et al. Optical investigation of confinement and strain effects in CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe single quantum wells[J]. Physical Review B, 1988, 38: 12443- 12448.
- [10] ALEXANDROU A., JACKSON M K, HULIN D, et al. Hole delocalization in CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe quantum wells[J]. Physical Review B, 1994, 50: 2727- 2730.
- [11] KHENG K, COX R. T, AUBIGNÉ MERLE Y d', et al. Observation of negatively charged excitons X⁻ in semiconductor

- quantum wells[J]. Physical Review Letters, 1993, 71: 1752.
- [12] DING J, JEON H, ISHIHARA T, et al. Excitonic gain and laser emission in ZnSe-based quantum wells[J]. Physical Review Letters, 1992, 69: 1707- 1710.
- [13] 江德生. 半导体微结构物理效应及其应用讲座[J]. 物理, 2005, 34(7): 521- 527.
- [14] BRUCHEZ J M, MORONNE M, ALIVISATOS A P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 201322016- 201322017.
- [15] WARREN C W, NIE S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. Science, 1998, 281(5385): 201622018- 201322019.
- [16] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light emitting diodes cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. Nature, 1994, 370(6488): 3542357- 3542359.
- [17] PENG X, MAMMA L, ALIVISATOS A P, et al. Shape control of CdSe nanocrystals[J]. Nature, 2000, 404(6773): 59261- 59264.
- [18] WHALEY S R, HU E L, BELCHER A M. Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly [J]. Nature, 2000, 405(6787): 6652668- 6652670.
- [19] SETH COE, WING K W, VLADIMIR B, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. Nature, 2002, 420(6917): 8002803- 8002805.
- [20] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. Nature, 1994, 370(6488): 354- 357.
- [21] SAPRA S, MAYILO S, KLARTAG A, et al. Bright white light emission from semiconductor nanocrystals: by chance and by design[J]. Advanced Materials, 2007, 19(4): 569- 572.
- [22] BATTAGLIA D, BLACKMAN B, PENG X. Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 10889- 10897.
- [23] LI Y Q, RIZZO A, CINGOLANI R, et al. Bright white light-emitting device from ternary nanocrystal composites[J]. Advanced materials, 2006, 18(19): 2545- 2548.
- [24] ANIKEEVA P O, HALPERT J E, BAWENDI M G, et al. Electroluminescence from a mixed red/green/blue colloidal quantum dot monolayer[J]. Nano Letters, 2007, 7(8): 2196- 2200.
- [25] VICTOR K. Detailed balance power conversion limits of nanocrystal quantum dot solar cells in the presence of carrier multiplication[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 123118- 123120.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50872111, 50902113)

收稿日期: 2010-09-01; 修订日期: 2011-03-10

作者简介: 郝建伟(1964—), 男, 工学硕士, 研究员, 主要从事复合材料和功能材料的研究工作, 联系地址: 北京市朝阳区建国路 128 号中航工业大厦(100022), E-mail: hao_jianwei88@yahoo.com.cn