

# ZnSe-ZnS 应变超晶格的质量鉴别

江风益 潘传康

(江西工业大学,南昌,330029)

范广涵 范希武

(中国科学院长春物理研究所,长春,130021)

1991年1月5日收到, 1991年2月21日修改定稿.

本文报道一种鉴别 ZnSe-ZnS 应变超晶格质量的方法——低密度激发下的光致发光。文中讨论了 ZnSe-ZnS 应变超晶格的深中心发射是否受到抑制, 与其结晶质量有着强烈的依赖关系。当阱宽、垒宽小于它们的临界厚度时, 深中心发射能被大大抑制。这种鉴别 ZnSe-ZnS 超晶格质量的方法, 比看激子峰半高宽可以更灵敏地了解超晶格的质量。

PACC 6865, 7855, 7155

## 一、引言

ZnSe 和 ZnS 是直接跃迁型宽禁带 II-VI 族半导体材料。由它们组成的超晶格属第一类超晶格, 电子和空穴均限制在 ZnSe 层内。通过控制它们的层厚, 可以在室温下获得带隙从 2.67eV 变到 3.68eV 的半导体材料<sup>[1]</sup>。因而为蓝色二极管的制作提供了一很有希望的候选材料。自从 1984 年日本静冈大学的 Fujiyasu 及其同事们<sup>[2]</sup>首次使用热壁外延 (Hot Wall Epitaxy) 生长 ZnSe-ZnS 应变超晶格(以下简称 SLS)以来, ZnSe-ZnS-SLS 的研究进展较快。强烈的激子发射<sup>[3]</sup>、二次离子谱的振荡曲线<sup>[4]</sup>、X 射线衍射中的两套卫星峰<sup>[5]</sup>、低损耗的光波导<sup>[6]</sup>、电子束泵浦激光器<sup>[7]</sup>以及光泵浦激光发射<sup>[8]</sup>等已相继报道。我们曾报道了使用常压 MOCVD 技术生长的 ZnSe-ZnS SLS 的光电及结构特性<sup>[9-12]</sup>。到目前为止, 有关不同密度激发下的 ZnSe-ZnS SLS 的光致发光的研究未见报道。

鉴别超晶格质量的办法很多, 如 X 射线衍射<sup>[13]</sup>、卢瑟夫背散射及沟道效应<sup>[14]</sup>、远红外反射谱<sup>[15]</sup>等等。本文通过对低密度激发下的 ZnSe-ZnS SLS 的发光特性研究指出, ZnSe-ZnS 应变超晶格质量的好坏, 可以用低密度激发下的光致发光来鉴别。

## 二、实验

我们的常压 MOCVD 系统是以国外进口原件组装的, 以微机对电、气路开关实行程序控制。系统装置图已在文献[12]中报道。以美国 Alfa 公司生产的电子级二甲基锌 (DMZn) 为锌源, 日本大阪氧气公司生产的电子级 H<sub>2</sub>Se 和 H<sub>2</sub>S 为硒、硫源。典型生长条件如表 1 所示。t<sub>se</sub>、t<sub>s</sub> 和 t<sub>i</sub> 分别表示生长 ZnSe 层、ZnS 层及间息时间(减少记忆效

应)。

光致发光是在 77K 下进行的。500W 的高压汞灯 3650 Å 线作低密度激发光源; QJD-9 型 N<sub>2</sub> 脉冲激光器 3371 Å 线(光脉冲为 10ns, 激发密度为 1MW/cm<sup>2</sup>)作高密度激发光源。发射光谱由 44W 型光栅光谱仪和冷却到 -30°C 的 C31034 型光电倍增管接收。

表 1 常压 MOCVD 法生长 ZnSe-ZnS 应变超晶格的典型生长参数

衬底	2°偏向(110)的(100) GaAs
衬底温度	420 °C
DMZn 流速	9.91 × 10 <sup>-6</sup> mol/min
H <sub>2</sub> Se 流速	1.78 × 10 <sup>-5</sup> mol/min
H <sub>2</sub> S 流速	1.23 × 10 <sup>-5</sup> mol/min
t <sub>Se</sub>	3—40s
t <sub>S</sub>	3—40s
t <sub>i</sub>	20s
周期数	10—200
腐蚀液	5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :1H <sub>2</sub> O

### 三、结果和讨论

图 1 是六个不同结构参数的样品在高密度激发下的发射光谱。A、B、C、D 为 ZnSe-ZnS 应变超晶格, E 为 MOCVD 生长的 ZnSe 单晶膜, F 为气相外延(VPE)生长的 ZnSe 单晶膜。它们的一些参数如表 2 所示。

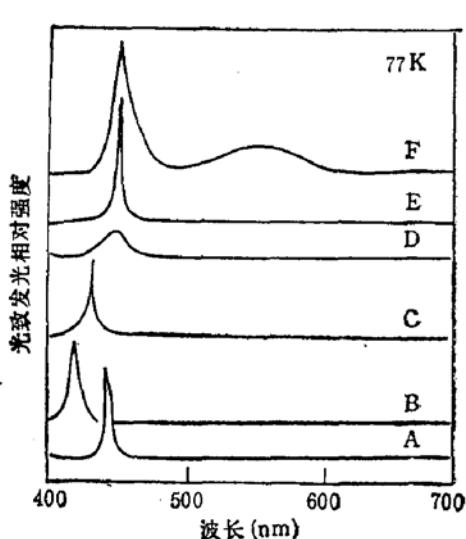


图 1 高密度激发下的发射光谱 A、B、C、D 为 ZnSe-ZnS 应变超晶格, E 为 MOCVD ZnSe 单晶膜, F 为 VPE ZnSe 单晶膜; 激发光源为 N<sub>2</sub> 激光器 3371 Å 线, 激发密度为 1MW/cm<sup>2</sup>, 脉冲宽度为 10ns

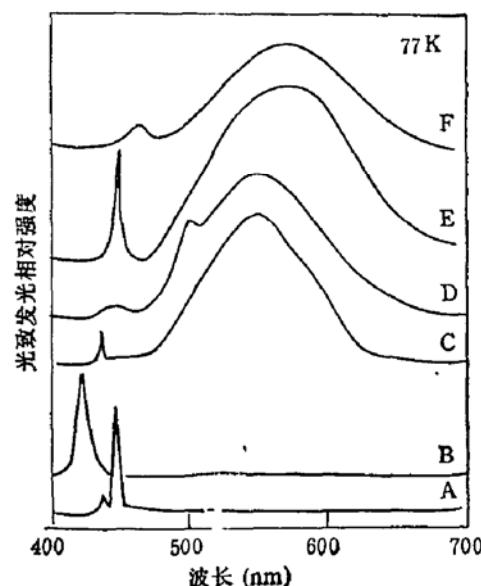


图 2 低密度激发下的发射光谱。A、B、C、D 为 ZnSe-ZnS 应变超晶格, E 为 MOCVD 生长的 ZnSe 单晶膜, F 为 VPE 生长的 ZnSe 单晶膜; 激发光源为 500W 的高压汞灯 3650 Å 线

表 2 常压 MOCVD 生长的 ZnSe-ZnS 应变超晶格及 ZnSe 单晶膜的一些参数

样品号	样品性质	ZnSe 宽度(Å)	ZnS 宽度(Å)	带 边 发 光			
				N <sub>2</sub> 激光器激发		高压汞灯激发	
				波长(Å)	半高宽(meV)	波长(Å)	半高宽(meV)
A	超晶格	140	20	4435	43.5	4430	14
B	超晶格	20	40	4225	75	4220	60
C	超晶格	75	75	4385	70	4380	50
D	超晶格	150	150	4456	120	4450	82
E	MOCVD ZnSe	1 μm	0	4456	38	4450	12
F	VPE ZnSe	2 μm	0	4456	71	4600	75

图 2 是 A、B、C、D、E 和 F 六个样品在低密度激发下的发射光谱。除了带边发光之外，C、D、E 和 F 四个样品存在强烈的深中心发射。而对 A、B 两个样品却探测不到深中心的发射。

下面我们分三种情形给予讨论。

### 1. ZnSe 单晶膜的发光特性

如图 1 所示，在高密度激发下，F 样品的激子发光为 4456 Å，其半高宽为 71meV，伴有较强的深中心的发射；E 样品激子峰很强，半高宽为 38meV，约为 F 样品的一半，深中心发射没有检测出来（在光谱仪灵敏度范围之内）。如图 2 所示，在低密度激发下，F 样品出现 FB 带<sup>[18]</sup>（4600 Å），及强烈的深中心发射，没有出现激子峰（4456 Å）；E 样品激子发射很强，其半高宽为 12meV，并出现深中心的发射。比较 F、E 两个样品的发射光谱，我们有理由认为，MOCVD 生长的 ZnSe 单晶膜比 VPE 生长的 ZnSe 膜具有高质量。

尽管 E 样品在低密度激发下激子发射峰半高宽很小，可仍伴有强烈的深中心的发射。这是因为，这种未故意掺杂的样品中，杂质浓度可达  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  量级。它们形成的深中心，容易饱和。在低密度激发下，大部分激发的光电子经深中心而复合，带边发光显著下降。在高密度激发下，按理也应出现深中心的发射，占有一定的比例，但在我们的实验中没有观测出来。这也说明 MOCVD 生长的 ZnSe 单晶膜质量很高。

### 2. 结构参数基本对称的 ZnSe-ZnS 应变超晶格的发光特性

B、C 和 D 三个样品的结构参数是对称和基本对称的。在高密度激发下，B 和 C 二个样品的发光峰和 ZnSe 单晶膜相比，出现蓝移，表征量子尺寸效应的存在；D 样品激子发射峰没有蓝移，且半高宽很大，达 120meV，如图 1 所示。在低密度激发下，C 和 D 两个样品出现强烈的深中心发射，且它们的激子峰较弱；而 B 样品激子峰很强，没有检测到深中心的发射，如图 2 所示。

比较 B、C 和 D 三个样品的结构参数，B 样品层厚最薄，D 样品最厚。结合图 1 和图 2 的发射图，我们可以得出这样一个规律，随着层厚的增大，ZnSe-ZnS SLS 的发光特性逐渐变差。层厚很薄时，低密度激发下深中心发射很弱，难以检测出来，如 B 样品；层厚很大时，深中心发射增强，且激子峰半高宽增大。这种现象可由超晶格的临界厚度来解

释。

当 ZnSe-ZnS SLS 中 ZnSe 和 ZnS 层均小于它们的临界厚度 ( $hc$ ) 时, 超晶格是应变的, 如 B 号样品; 当它们超过  $hc$  时, 超晶格是不应变或部分应变的, ZnSe/ZnS 界面将出现失配位错, 大大降低超晶格的完整性, 如 C 和 D 样品。有关 ZnSe-ZnS SLS 的临界厚度在文献[19]中曾予讨论, 认为  $hc = 100 \text{ \AA}$ 。但我们上述结果表明,  $hc$  应小于  $75 \text{ \AA}$ 。下面我们将会提到超晶格的临界厚度具有一定的相对性。

对比 B 和 C 二个样品的发射光谱, 尽管 C 样品的激子峰半高宽小于 B 样品的半高宽, 但是在低激发密度下 C 样品出现强烈的深中心发射, 而 B 样品却没有。这说明用激子峰半高宽来判别超晶格的质量有一定的局限性。

### 3. 结构参数不对称的 ZnSe-ZnS 应变超晶格的发光特性

A 样品的阱宽为  $140 \text{ \AA}$ , 垒宽为  $20 \text{ \AA}$ 。在高密度激发下, A 样品的激子发射峰很强, 半高宽为  $43.5 \text{ meV}$ , 比 B、C 和 D 三个样品的半高宽要小, 同时没有检测到深中心的发射, 如图 1 所示。在低密度激发下, A 样品出现二级激子发射峰, 分别位于  $443$  和  $435 \text{ nm}$  处, 同时深中心发射没有检测出来。这二级激子峰可能是  $n = 1$  的重空穴激子和  $n = 1$  的轻空穴激子的复合发光。对 ZnSe 阵来说, 重空穴有效质量是轻空穴有效质量的约 10 倍。所以在 ZnSe-ZnS SLS 中,  $n = 1$  的轻空穴(限制)子能带受到的量子限制效应远比重空穴子能带要大; 再加上应变使价带重、轻空穴在  $k = 0$  处分裂, ZnSe 受双轴压缩应变, 价带重空穴在上, 轻空穴在下<sup>[19]</sup>。这两种效应结合起来, 可使  $n = 1$  轻空穴子能带远离  $n = 1$  的重空穴子能带。所以可能观测到图 2 中 A 样品的二级发光。对于这二级峰的形成机理的详细讨论本文不多叙述。

A 样品第一个峰的半高宽(低激发下)为  $14 \text{ meV}$ , 和 ZnSe 单晶膜相比, 仅仅增加了  $2 \text{ meV}$ 。这说明, 这个超晶格样品的界面层厚涨落很小<sup>[20]</sup>, 接近理想的陡界面模型。

A 样品的阱宽达  $140 \text{ \AA}$ , 超过文献[19]报道的  $hc$  值, 这并不意味着样品中 ZnSe/ZnS 界面是弛豫的。因为应变超晶格的临界厚度有一定的相对性。一层厚, 另一层薄时, 厚层应变小, 薄层应变大, 均可以满足完全应变而不弛豫的条件<sup>[21]</sup>。文献[22]用  $200 \text{ \AA}$  的 ZnSe 和  $10 \text{ \AA}$  的 ZnS 组成 ZnSe-ZnS 应变超晶格, 而得到该样品的 14 级 X 射线衍射卫星峰, 足以说明该超晶格样品具有很高的质量。也说明超晶格的临界厚度具有相对性。我们的 A 号样品就属这一类情况。

我们认为, A 号样品激子发射峰  $14 \text{ meV}$ (低激发), 没有深中心的发射及出现二级激子峰, 足以说明它具有很高的结晶质量。

作为一个实验事实(原因尚不甚清楚), 超晶格中激子发光增强, 深中心发射能被大大抑制, 这在我们用常压 MOCVD 生长的 ZnSe-ZnS 应变超晶格中得到证实。

### 4. 用卢瑟夫背散射及沟道效应验证 ZnSe-ZnS 应变超晶格的质量

卢瑟夫背散射及沟道效应(RBS/Channeling)用于判别超晶格的晶性是非常直观而有效的<sup>[14]</sup>。我们对 A 和 D 两个样品进行了 RBS/Channeling 实验。实验所用的源为氦离子束( $\text{He}^+$ ), 能量为  $2 \text{ MeV}$ , 背散射角为 160 度。图 3 是 A 号样品的 RBS/Chnneling 谱。其  $\langle 100 \rangle$  方向退沟道产额比(沟道产额与随机产额之比)达 6%, 表明高质量的 ZnSe-ZnS SLS 已经形成。同时, 我们在 D 样品中几乎观测不到沟道效应, 其  $\langle 100 \rangle$  方向的随机产额

与沟道产额接近(图中未画出),这说明 D 样品的结晶质量很成问题。

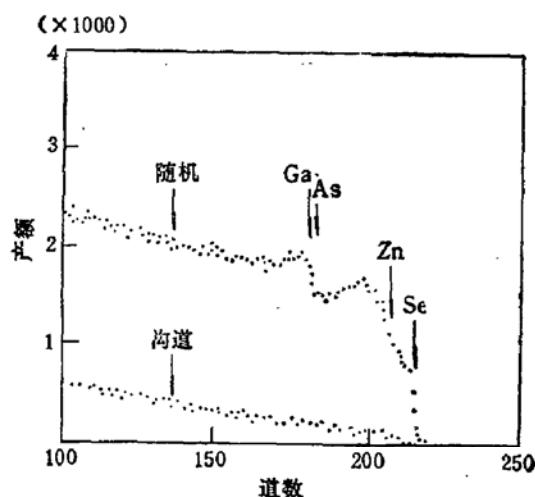


图 3 A 号样品的卢瑟夫背散射及沟道效应谱。入射粒子为氦离子束( $\text{He}^+$ , 2MeV), 背散射角为  $160^\circ$

#### 四、结 论

综上所述,  $\text{ZnSe-ZnS}$  应变超晶格在低密度激发下的发射光谱中, 有无深中心的发射与超晶格的结晶质量有着强烈的依赖关系。当组成超晶格的阱、垒层厚小于它们的临界厚度时,  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}$  界面完全应变, 结晶性能良好, 深中心的发射大大受到抑制。当阱、垒层厚大于临界厚度时,  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}$  界面弛豫, 出现失配位错, 大大降低结晶质量, 从而深中心发射不能受到抑制。反之, 就可以利用这一规律来判别  $\text{ZnSe-ZnS}$  超晶格的质量。我们以“低密度激发下是否出现深中心”为判据, 认为深中心发射不能被检测出来或很弱的超晶格样品具有很高的结晶质量; 否则深中心很强的超晶格, 将是弛豫或部分弛豫的超晶格。这种方法比用激子峰半高宽更能灵敏地了解超晶格样品的质量。我们用 RBS/Channeling 效验实验检测了  $\text{ZnSe-ZnS}$  SLS 的晶性质量, 结果与“发光特性判别”在定性上是一致的。

上海冶金所周祖尧同志在 RBS/Channeling 测量上给予了热情帮助, 我们于此向他表示感谢。本文得到江西省科委、教委课题经费的资助及国家 863 高技术专家委员会的资助。本文的主要工作是在长春物理所完成的。

#### 参 考 文 献

- [1] B. L. Sharma, *Semiconductor Heterojunctions*, P. 24, Pergamon Press, Oxford New York, Toronto, Sydney (1974).
- [2] H. Fujiyasu, H. Takahashi, H. Shimizu and A. Sasaki, the 17th Inter. Conf. on the Physics of Semiconductors, ThA-23, 1984.
- [3] S. Fujita, Y. Matsuda, and A. Sasada, *Appl. Phys. Lett.*, 47(9), 955(1985).
- [4] T. Yokogawa, M. Ogura, T. Kajiwara, *Appl. Phys. Lett.*, 49(25), 1702(1986).
- [5] A. Taike, N. Teraguchi, M. Konagai, and K. Tadashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(6), L989(1987).

- [6] T. Yokogawa, M. Ogura, T. Kajiwara, *Appl. Phys. Lett.*, 52(2), 120(1988).
- [7] D. A. Cammack, R. J. Dalby, H. J. Cornelissen, J. Khurgin, *J. Appl. Phys.*, 62(7), 3071(1987).
- [8] I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, Y. Kan, and M. Yamanishi, *Appl. Phys. Lett.*, 54(11), 981(1989).
- [9] 江风益,范希武,范广涵,发光学报,11(3),174(1990).
- [10] 江风益,范希武,杨爱华,范广涵,发光学报,11(4),295(1990).
- [11] F. Y. Jiang, C. K. Pan, X. W. Fan, G. H. Fan, Presented at the 1990 Fall Meeting of MRS (U.S.A.), B6.8, Boston, Nov. 27-Dec. 1, 1990, EX23.
- [12] 范广涵,关郑平,江风益,宋士惠,范希武,人工晶体学报,19(1),10(1990).
- [13] J. Kervarec, M. Baudet, J. Caulet, P. Auvray, J. Y. Emery and A. Regreny *J. Appl. Cryst.*, 17, 196(1984).
- [14] C. K. Pan, D. C. Zheng, *Phys. Rev.*, B31, 1270(1985).
- [15] M. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, 61(3), 1015(1987).
- [16] J. C. Bouley, *J. Appl. Phys.*, 46(8), 3549(1975).
- [17] Electron-Hole Droplets in Semiconductor, Vol. 6, modern problems in condensed matter science, Editor by C. D. Jersfries, P. 120(1983).
- [18] 张吉英,范希武,杨宝钩,发光学报,8(2),100(1987).
- [19] Y. Kawakami, T. Taguchi, and A. Airaki, *Techad. Rep. of Osaka Univ.*, 38(1921), 109(1988).
- [20] Y. Yamada and T. Taguchi, *J. Cryst. Growth*, 101, 661(1990).
- [21] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Val. Sci. Technol.*, 14(4), 989(1977).
- [22] H. Oniyama, S. Yamada and A. Yoshikama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(12), L2137(1989).

## Quality Investigation of ZnSe-ZnS Strained-Layer Superlattices

Jiang Fengyi Pan Chuankang

(Jiangxi Polytechnical University, Nanchang, 330029, P. R. China)

Fan Guanghan and Fan Xiwu

(Changchun Institute of Physics, Changchun, 130021, P. R. China)

### Abstract

A method of quality identification of ZnSe-ZnS strained layer superlattices by photoluminescence under low-density excitation is reported. Many ZnSe-ZnS SLS were determined by the photoluminescence. There is a PL emission peak due to gap-edge recombination of ZnSe-ZnS SLS without deep-centre emission for high density excitation such as N2-LASER (337.1 nm), and usually is not so for low density excitation such as the high-voltage Hg-Lamp (365 nm). However, we only observed a gap-edge emission peak without deep-centre emission in a few ZnSe-ZnS SLS grown by AP-MOCVD under low density excitation. The samples are thought to have good quality.

**PACC:** 6865, 7855, 7155