

# ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的分子束外延生长及特性分析

沈爱东 崔捷 陈云良  
徐梁 王海龙

【中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海, 201800】

1990年10月15日收到, 1991年1月21日修改定稿

运用 MBE/FWIII 设备成功地生长了高质量的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格。对材料的特性进行了俄歇电子能谱、低角度 X 射线衍射、光荧光及拉曼光谱等分析测试。并首次观测到 ZnSe 层内 6 个 LO 声子限制模。

## 一、引 言

半导体超晶格是近二十年来十分活跃的研究领域之一。分子束外延 (MBE) 及金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 等先进的生长工艺为高质量的超晶格材料的生长提供了技术保障。最初的研究主要集中在 GaAs-GaAlAs 等晶格匹配的材料。近年来发展起来的应变层超晶格 (SLS) 思想认为, 当两种晶格失配的材料异质外延时, 若生长层足够薄, 则失配产生的层间应力将使晶格变形, 该变形改变了晶体在平行于生长界面内的晶格常数, 从而防止了界面处位错的产生。因此由晶格失配材料亦可生长出高质量的异质结材料。应变层超晶格思想的提出大大提高了材料选择的自由度, 为新材料的生长及新器件的制作展现了广阔的前景。

ZnSe 及 ZnTe 为直接带隙的宽禁带 II-VI 族化合物半导体。由于其在可见光波段光电器件方面的潜在应用价值, 近年来引起人们越来越大的兴趣。ZnSe 与 ZnTe 的晶格失配率达 7%, 运用 SLS 思想所生长的 ZnSe-ZnTe 超晶格属 II 型超晶格<sup>[1]</sup>。调整超晶格的周期及改变 ZnSe 与 ZnTe 层的厚度比, 其光谱范围可覆盖蓝光至红光很长一段谱段。目前 ZnSe-ZnTe 超晶格被认为是制作可见光发光二极管、短波长半导体激光器<sup>[2,3]</sup>等光电器件最有前途的材料之一。

本文报道了我们采用国产 III 型分子束外延设备成功地生长出高质量的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格, 并对材料的特性进行了俄歇电子谱、X 射线衍射、光荧光谱及拉曼光谱等测试分析。

## 二、ZnSe-ZnTe SLS 的 MBE 生长

### 1. 衬底选择

晶格常数是半导体材料的一个很重要的结构参数。超晶格材料在平行于其生长界面

内的晶格常数  $a''$  由下式给出<sup>[4]</sup>:

$$a'' = a_1 \left( 1 + \frac{f}{1 + G_1 h_1 / G_2 h_2} \right), \quad (1)$$

$$G_i = 2 \left( C_{11} + C_{12} - \frac{2(C_{12})^2}{C_{11}} \right). \quad (2)$$

式中  $a_1$  为材料 1 体单晶的晶格常数,  $f$  为两种材料的晶格失配率,  $h_1$  和  $h_2$  分别为材料 1 与材料 2 的层厚,  $G$  为切变模量,  $C$  为材料的弹性常数。表 1 列出了两种材料的参数值。

表 1 ZnSe 和 ZnTe 的参数值

	晶格常数 (Å)	$C_{11}(10^9\text{N/cm}^2)$	$C_{12}(10^9\text{N/cm}^2)$
ZnSe	5.67	8.59	5.06
ZnTe	6.10	7.11	4.07

由(1)、(2)两式,当  $h_1 = h_2$  时,  $a''$  值与 InP 体单晶的晶格常数 (5.8687 Å) 非常接近,因此,当 ZnSe 与 ZnTe 层等厚时,选用 InP 作衬底可使得 SLS 内净应变场几乎为零。

GaAs 单晶也可用作衬底材料,由于 GaAs (晶格常数 5.6535 Å) 与 ZnSe 的晶格失配很小(约 0.27%),当选用 GaAs 作衬底时,可在 GaAs 与 SLS 之间生长一层 ZnSe 作缓冲层。

## 2. 衬底处理

将(100)取向的 InP 单晶机械抛光后,用四氯化碳、丙酮和酒精作去油处理,然后用  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (体积比 3:1:1) 混合液在 60°C 下腐蚀 1 分钟,再用  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  溶液腐蚀 2 分钟。用去离子水冲洗吹干后,用钢粘在衬底托上送入生长室。生长前在 480°C 下热处理 15 分钟以去除表面氧化层。

(100)取向的 GaAs 晶片在作上述同样去油处理后,用  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (体积比 6:1:1) 腐蚀 1 分钟,再在盐酸中煮沸。生长前在 620°C 下热处理 10 分钟。

## 3. MBE 生长

材料的生长在国产 MBE/FWIII 设备上。束源采用 6N 的 Zn、Te 及 5N 的 Se 单体材料。束压控制在  $10^{-5}\text{Pa}$  量级,束压比  $\text{BPR}(\text{Zn}/\text{Se})$  及  $\text{BPR}(\text{Zn}/\text{Te})$  约 1:2, 生长温度恒定在 320—350°C。在此条件下生长速率约 0.4—0.6 Å/s。为消除 Se 或 Te 在系统中剩余效应引起的组分混合、提高界面质量,在两材料的生长之间中断 5—6 秒钟。材料的晶体质量通过反射高能电子衍射 (RHEED) 进行实时监测。

# 三、ZnSe-ZnTe SLSs 的特性分析

## 1. 俄歇电子能谱 (AES)

我们采用俄歇电子能谱对用 MBE 在 GaAs 衬底上生长的 ZnSe-ZnTe SLSs (缓冲

层厚度  $0.2\mu\text{m}$ ) 进行了深度剖面分析。所用仪器为 LAS2000 俄歇电子谱仪。电子枪电流为  $2.1\text{A}$ , 电子枪电压为  $3.0\text{kV}$ , 离子枪高压为  $2.5\text{kV}$ 。

图 1 为样品的结构剖面分布图。由 AES 分析可见, 材料具有清晰的层次结构, 界面质量很好。此外, 在材料生长过程中 Zn 的束流保持恒定, 而由图 1 可见 Zn 的组分呈周期性分布, 在不同层次中含量不同。这一方面是由于 Zn 的 AES 信号大小受化学环境影响, 同时也说明在外延过程中 Zn 与 Se 及 Zn 与 Te 按一定的化学比 (1:1) 被吸附, Zn 的吸附量受 Se 及 Te 束流的调制。

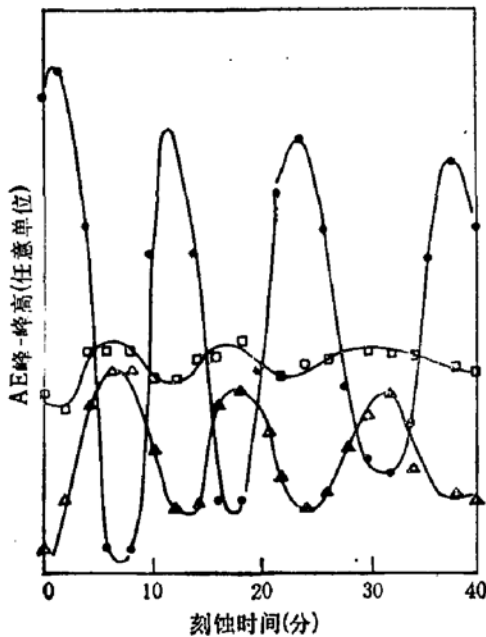


图 1 ZnSe-ZnTe SLS 的俄歇剖面分布  
●Te □Zn △Se

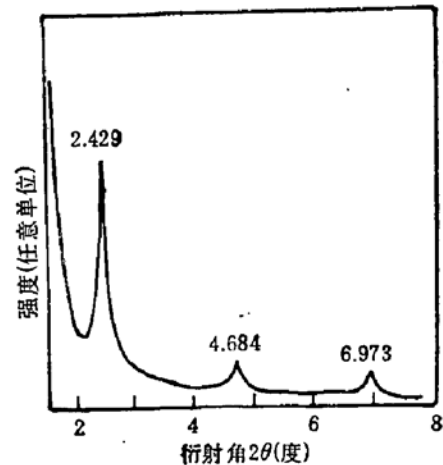


图 2 ZnSe-ZnTe SLS 的低角度 X 衍射曲线

## 2. 低角度 X 射线衍射

图 2 为在 MBE/FWIII 设备上采用原子层外延技术<sup>[1]</sup>在 InP 衬底上生长 ZnSe-ZnTe SLSs (125 周期) 的低角度 X 射线衍射图。X 射线源采用 Cu 靶的  $K\alpha$  辐射。由衍射峰位置根据劳厄公式计算所得的超晶格周期与计算原子层数 (3 层 ZnSe, 3 层 ZnTe) 所得周期之值吻合得很好, 这说明材料具有预定的周期结构和很好的晶体质量。

## 3. 光荧光 (PL) 谱

采用  $\text{Ar}^+$  激光器的  $4880\text{\AA}$  的谱线 (功率  $10\text{mW}$ ) 作激发光源, 我们测量了 MBE 生长的 ZnSe-ZnTe 超晶格的光荧光谱。所用衬底为 GaAs, 周期数 50, 未长缓冲层, ZnSe 与 ZnTe 等厚, 均为  $25\text{\AA}$ 。图 3 为该样品在  $4.2\text{K}$  下的 PL 谱, 其发光峰位于  $6896\text{\AA}$ , 半宽 (FWHM) 为  $62\text{meV}$ 。

由于量子限制效应, ZnSe-ZnTe SLSs 的发光峰位置随周期的变化而发生的移动很大。图 4 为 ZnSe 与 ZnTe 层厚相等时超晶格周期与发光峰位置关系图。图中虚线为理论计算值<sup>[1]</sup>。结果表明, 峰值位置随周期的增大而向低能方向单调移动。

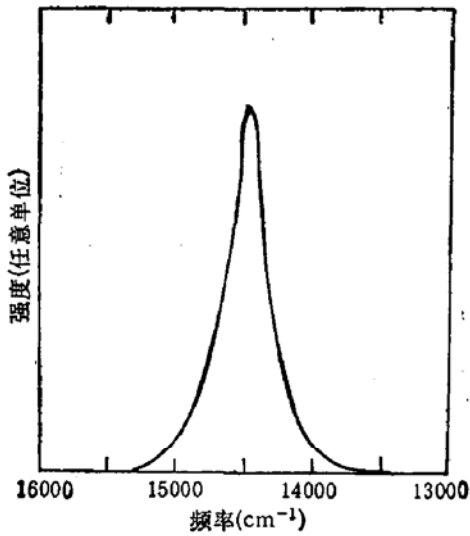


图 3 ZnSe-ZnTe SLS 的光荧光谱

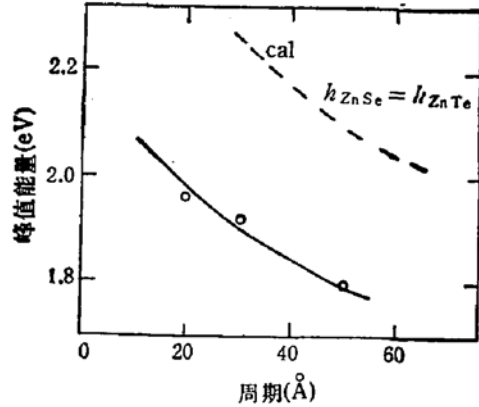


图 4 ZnSe-ZnTe SLSs 的发光峰位置与周期的关系

### 4. 拉曼光谱

采用 Ar<sup>+</sup> 激光器的 4880 Å 谱线作激发光源(功率 80—100mW),我们在室温下对 ZnSe-ZnTe SLSs 进行了非共振拉曼散射测量,图 5 为用 MBE 在 InP 衬底上生长的 100 个周期的 ZnSe-ZnTe(27 Å, 29 Å) 超晶格的拉曼谱。

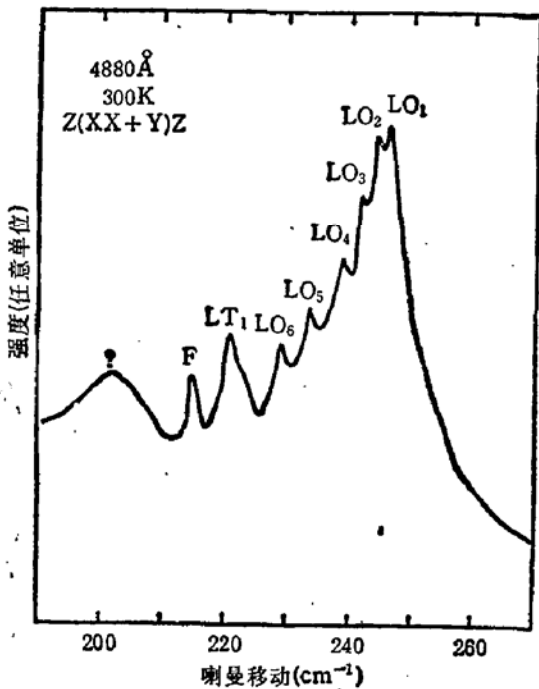


图 5 ZnSe-ZnTe SLS ZnSe 层内的 LO<sub>m</sub> 限制模  
 LT<sub>1</sub> 为 ZnTe 层内的 LO 限制模  
 X = (110), Y = (110), Z = (001)

标有? 的模可能是界面模或非局域模。

考虑到限制引起的红移以及由于弹性应变所产生的移动,我们计算了限制声子模的频率。表 2 给出了 ZnSe 层内 LO<sub>m</sub> 限制模频率的理论计算值和实验值。计算中所用参数引自 L-B 表<sup>[6]</sup>。ZnSe 层内由于拉伸应力引起的 LO<sub>m</sub> 限制模频率的红移为 6.5cm<sup>-1</sup>, 远大于限制引起的红移 0.5cm<sup>-1</sup> (对 m = 1 模); ZnTe 层内压缩应变引起的蓝移为 15 cm<sup>-1</sup>, 远大于限制引起的红移 0.3cm<sup>-1</sup> (对 m = 1 模),因此在 210—220cm<sup>-1</sup> 区域两组声子模在应变场下的色散曲线相互交迭,从而在 m ≥ 7 时 ZnSe 层内的 LO<sub>m</sub> 限制模与类 ZnTe 模相交迭。图中标有 F 的模源于折叠 LO 模的散射。计算表明 F 模的频率等于 ZnSe 层内 LO<sub>6</sub> 限制模及 ZnTe 层内 LO<sub>1</sub> 限制模频率。这两个处于交迭区具有相同对称性 A<sub>1</sub> 的模可在整个超晶格内传播。

表 2 ZnSe 层内  $LO_m$  限制模频率 ( $cm^{-1}$ ) 的测量及计算值

m	1	2	3	4	5	6	7
$\omega_m$	246	244	242.5	239	233.5	228.5	
$\omega_{cal}$	246	244.5	242.5	239.2	234.3	229	222

#### 四、结 论

运用分子束外延方法,我们在 InP 及 GaAs 衬底上成功地生长了 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格,并对材料进行了俄歇剖面分析、低角度 X 射线衍射、光荧光及拉曼光谱等分析测试。结果表明材料具有较好的层次结构和晶体质量,并表现出显著的量子限制效应。我们还首次观测到 ZnSe 层内 6 个  $LO_m$  声子限制模。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] H. Fujiyasu and K. Mochizuki, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2960(1985).
- [ 2 ] M. Kobayashi, N. Mino, M. Konagai, and K. Takahashi, *Surf. Sci.*, **174**, 550(1986).
- [ 3 ] M. Kobayashi, N. Mino, H. Katagiri, R. Kimura, M. Konagai, and K. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 296(1986).
- [ 4 ] G. C. Osbourn, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1586(1982).
- [ 5 ] T. Yao and T. Takeda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 160(1986).
- [ 6 ] O. Madelung, H. Schulz and H. Weiss, *Landolt-Bornstein Tables*, Springer, Berlin, 1982, Vol. III-17b.

### MBE Growth and Characterization of ZnSe-ZnTe Strained-Layer Superlattices

Shen Aidong, Cui Jie, Chen Yunliang, Xu Liang and Wang Hailong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai, 201800)

#### Abstract

ZnSe-ZnTe strained-layer superlattices (SLSs) were grown on InP and GaAs substrates by molecular beam epitaxy. Auger electron energy spectra, low angle X-ray diffraction, photoluminescence and Raman spectra were measured to confirm the quality of the SLSs. We have observed the confined  $LO_m$  phonon modes in ZnSe layer of the SLS for the first time.