

ZnS_xSe_{1-x} 单晶的生长和束缚 激子谱线的识别

黄 锡 珉

(中国科学院长春物理研究所)

1984年12月31日收到

本文通过用真空蒸馏法提纯的硫和硒作为原料,以控制组分分压的升华法生长了高纯的 ZnS_xSe_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.125) 单晶。以激发光谱,选择激发的光致发光,掺杂和熔融 Zn 中退火处理等方法鉴别了在低温光致发光中出现的束缚激子谱线。这些谱线是由中性受主束缚的激子复合发射的零声子线 (I_2^{0sp}) 和 LO 声子伴线组成的。用中性受主能级随组分 x 的增加而深化的模式解释了谱线变宽、强度变化及峰值位移等现象。观察到在 ZnS_xSe_{1-x} 三元系中电子-声子耦合系数 (s) 随组分 x 的变化。

一、引 言

ZnS_xSe_{1-x} 是由二元系化合物 ZnS 和 ZnSe 组成的三元系固熔体。其禁带宽度在 2.8 ~ 3.6 eV (4.2 K) 之间。因而,这种材料提供了实现兰光到紫外光的发光器件的可能性。近年来,许多作者研制了 ZnS_xSe_{1-x} 单晶^[1-3],研究了带边发射光谱^[4,5]。但材料纯度低,再加上三元系中谱线变宽等原因,尚未报道 ZnS_xSe_{1-x} 激子光谱的系统研究结果。

我们在用升华法研制的较高质量的 ZnS_xSe_{1-x} 单晶中观察到了很强的自由激子光谱^[6],本文用实验方法识别在 I_2 谱线的低能量侧出现的一些谱峰,最后讨论实验结果。

二、实验方法

1. 硫和硒的提纯

本实验采用了图 1 形状的石英装置,装入 30 克左右的标准纯度 6N-S (或 5N-Se),用高纯 Ar 气换气数次后,真空度约 10^{-5} 托下封管。装样品一端的石英管放入电炉内,温度控制到比样品的熔点高于 20℃ 左右,另一端插入液氮冷阱中。经过蒸馏 5~6 天后,在电炉外石英管内壁上长满约 30 毫米长的针状硫(或硒)的多晶。然后石英管往上提高 35 毫米左右,继续进行真空蒸馏,大约用 3 周时间提纯进行完毕。同样方法重复提纯二次,样品进行了离子探针分析。

2. ZnS_xSe_{1-x} 固熔体的制备和单晶生长

标准纯度 6N-Zn 和经过提纯的硫和硒来分别反应合成了 ZnS 和 ZnSe。在化学计量

比接近于理论值的条件下^[7], 控制 Zn 分压, 提纯了合成好的 ZnS 和 ZnSe. 按 ZnS_xSe_{1-x}

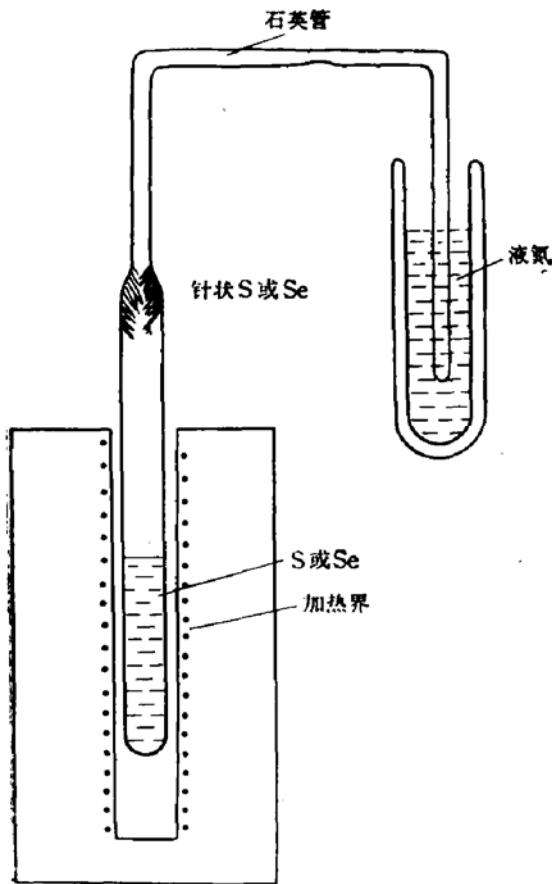


图1 真空蒸馏装置

在处理过程中, 晶片的表面往往产生应力, 这种应力对激子光谱有影响. 因此, 待测样品都必须进行化学腐蚀处理, 腐蚀掉表面应力层. 腐蚀液是由在 60°C 饱和重铬酸钾溶液里慢慢注入浓硫酸刚出现沉淀的混合溶液而组成的. 90°C, 腐蚀 2 分钟得到光滑的镜面.

4. 光谱测试

在晶片不受应力条件下, 安装在支架上并浸在液氮中, 用机械泵抽液氮达到超流状态, 约 2 K. 2 kW 氙灯作为光致发光的激发光源. 当测量激发光谱时, 用 2 kW 氙灯通过单色仪连续改变波长的单色光作为激发光源. 氮分子激光泵 (AVCO-C950) 的可调谐染料激光器作为选择激发光谱的激发光源. 通过 JYU-1000 双光路光栅仪分光, HTRV-292 光电倍增管接受信号, X-Y 记录仪记录.

三、实验结果和讨论

1. 材料提纯和单晶生长

通过二次提纯的硫样品进行了离子探针分析, 分析结果列于表 1. 表中数据是离子探针记录的相对值. 第二次提纯的残渣物和第一、二次提纯样品中杂质的离子流相对值

的预期组分 X , 称取 ZnS 和 ZnSe, 装入内径 8 毫米, 长 50~60 毫米的安井中, 反复三次气相输运得到均匀的三元系固熔体, 其均匀性通过电子探针组分分析来判断. 均匀固熔体作为源材料, 具有特殊形状的成核室^[8]的生长管中, ΔT (源区和生长区温度差) 取 5°C, 源区温度为 1032°C 生长单晶, 其余条件和生长 ZnSe 条件一致^[8].

3. 单晶片的处理

ZnS_xSe_{1-x} 单晶具有立方晶系闪锌矿结构, 生长方向是 $\langle 111 \rangle$, 平行于生长方向解理得到约 0.7 毫米厚的晶片. 在清洗好的晶面上真空镀膜法镀 Cu, 然后在 Ar 气保护下, 300°C 加热 24 小时, 热扩散掺 Cu. 最后水中急冷. 附在表面过量的 Cu, 用盐酸溶液清洗掉.

将清洗好的未掺杂晶片和 6N-Zn 粒真空封装在涂炭黑的安井中, 经过 700°C 72 小时的热处理, 最后水中急冷.

表 1 硫的离子探针分析结果

| 元 素 样 品 | 离 子 流 的 相 对 值 | | | | | |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|
| | $^{23}Na^+$ | $^{27}Al^+$ | $^{28}Si^+$ | $^{75}As^+$ | $^{80}Se^+$ | $^{32}S^+$ |
| 第二次残渣 | N.D. | 8.5×10^{-3} | 5.4×10^{-2} | 4.5×10^{-2} | 1.2×10^{-3} | 1.0 |
| 一次蒸馏的上部 | N.D. | 1.5×10^{-3} | 4.4×10^{-3} | 5.1×10^{-3} | 2.6×10^{-4} | 1.0 |
| 一次蒸馏的中部 | 8.7×10^{-4} | 1.6×10^{-3} | 2.8×10^{-3} | 2.9×10^{-3} | 2.5×10^{-4} | 1.0 |
| 一次蒸馏的下部 | N.D. | 5.0×10^{-3} | 1.4×10^{-2} | 1.5×10^{-3} | N.D. | 1.0 |
| 二次蒸馏的中部 | 3.1×10^{-4} | 1.2×10^{-3} | 4.8×10^{-3} | 7.9×10^{-3} | 6.0×10^{-4} | 1.0 |

N. D. 表示测量灵敏度下限

进行了比较,表明除了 Na 以外 Al、Si、As、Se 的相对值降低 0.5~1 个数量级。说明本方法的提纯对一些种类杂质来说是有效的。Na 数据的起伏是分析过程中可能沾污引起的。

图 2 表示 ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.04$) 单晶照片。在安井中右端的深绿色卵形的块是升华后留下来的源材料。左端是生长好的单晶,经三周时间生长了 $3.2 \times 2.8 \times 11.2 \text{ mm}^3$ 的淡黄绿色的六角柱状透明体。通过 x 射线分析表明,生长方向是 $\langle 111 \rangle$,六角柱各面是 $\{110\}$ 晶面组成的。在左前端上,成核室的设计,保证了一个晶核上单晶的生长^[8]。

用电子探针分析法测定了 ZnS_xSe_{1-x} 单晶中硫的克分子数(x)。分析时,ZnS 和 ZnSe 作为标准基质材料,每个样品上取 15 个点进行点分析,取平均值。通过原子序号,吸收,激

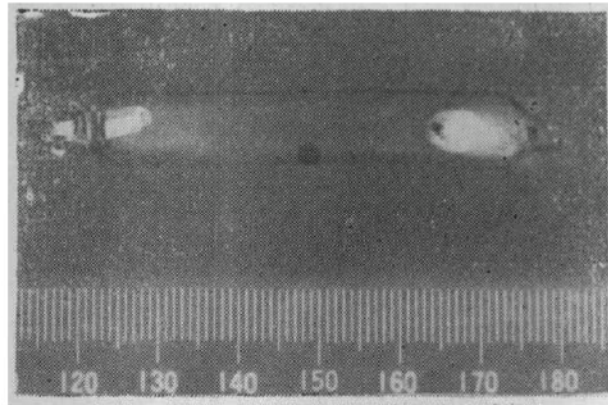


图 2 单晶生长管和生长好单晶的实物照片

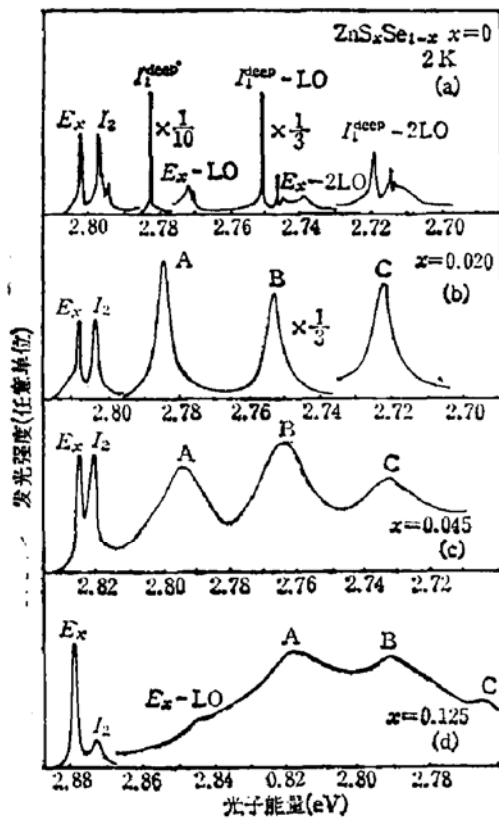
发等参数修正后计算得到 x 值。点分析的标准偏差不超过 ± 0.004 ,表明在单晶中组分分布是较均匀的。在表 2 中数据表明,在单晶中硫的克分子数与配制硫克分子数之差小于 0.005,说明本生长法可以控制三元系单晶组分。在三元系中只有存在均匀固相和气相情况下,按相律有三个自由度。因此,控制生长温度以外必须控制二个组分的分压,才能控制三元系的组分。生长 ZnS_xSe_{1-x} 时,一般控制硫和硒的二个组分分压,其分压值 P_{S_2} 和 P_{Se_2} 应满足下式^[9]

$$\frac{x}{1-x} = K \left(\frac{P_{S_2}}{P_{Se_2}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

表 2 用电子探针法 ZnS_xSe_{1-x} 单晶中硫的分析结果

| 硫的配比克分子数 (x) | 测量值 (x) |
|------------------|-------------|
| 0.020 | 0.016 |
| 0.030 | 0.033 |
| 0.040 | 0.039 |
| 0.050 | 0.045 |
| 0.070 | 0.072 |
| 0.090 | 0.085 |
| 0.110 | 0.112 |
| 0.120 | 0.120 |
| 0.150 | 0.153 |

其中 x 是硫的克分子数, P_{S_2} 和 P_{Se_2} 是分别表示硫和硒的分压, $K \equiv K_{ZnSe}/K_{ZnS}$, 是 ZnSe 和 ZnS 的热平衡常数比。在生长条件下, 安井中游离的硫和硒全部气化并看作这些气体是理想气体, 可以算出某一分压的硫和硒量。但分压总和超过 100 托时, 气相输运速度很慢。我们在分压总和最小值条件下生长了预期组分的 ZnS_xSe_{1-x} 单晶。

图 3 在 2 K 下 ZnS_xSe_{1-x} 单晶的激子发光光谱

(b) 是激发光谱, 箭头表示探测器的位置, 其能量就是光致发光光谱 (a) 中谱峰 C 的能量。在激发光谱测试中, 当激发光源的能量连续地改变到高能时, 通过观察谱峰 C 的强度与激发能量的函数关系, 可以判断谱峰 C 与其它谱峰之间关系。在 2.75 eV 附近出现的谱峰被认为是 LO 拉曼散射引起的谱峰。在 2.784 eV 附近出现很强的峰, 这个峰位置和 (a) 中谱峰 A 的位置完全一致。并且它们之间能量差等于 LO 声子能量的 2 倍。这些结果表明,

2. 谱线的识别

图 3 是在 2 K 温度下 ZnS_xSe_{1-x} ($x=0, 0.02, 0.045, 0.125$) 单晶的激子光谱。在图中观察到自由激子复合发光的光谱 E_x ^[6] 和束缚激子的光谱 I_2 ^[6,10], I_1^{dcep} ^[11,12]。在图 3(b)~(d) 中 I_2 谱线的低能侧观察到谱峰 A、B、C, 它们之间能量差约 32 meV, 其值与 ZnSe 的 LO 声子能量相近。这些谱峰随着硫的克分子数 x 的增加, 有以下变化: (a) 谱线半宽度增大; (b) 谱峰 A 变弱, 而谱峰 B 和 C 增强; (c) I_2 线与谱峰 A 之间间隔增大。这些谱峰与 ZnSe 的 I_1^{dcep} 线和它的 LO 声子伴线不完全对应。因此, 需要用实验方法识别这些谱线的起因。

图 4(a) 表示在 2 K 下 ZnS_xSe_{1-x} ($x=0.02$) 的光致发光光谱, 待鉴别的谱峰 A, B 和 C 之间能量差均等于 LO 声子的能量值。

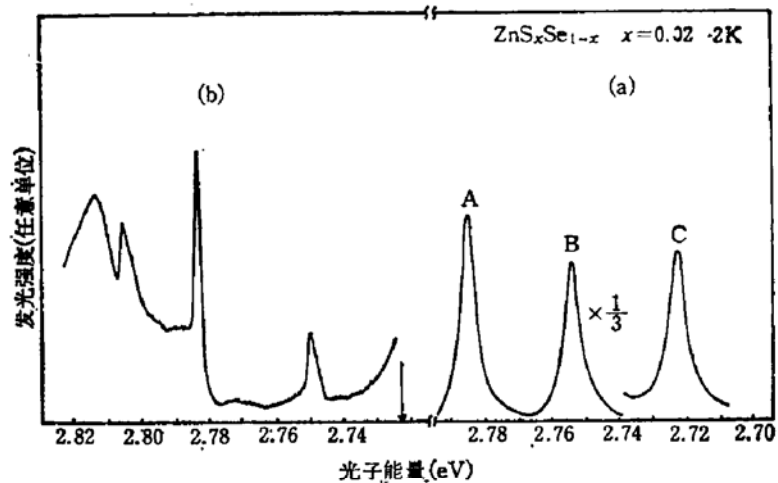


图4 (a)在2k下 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.02$) 的光致发光光谱, (b)在2k下谱峰c的激发光谱箭头表示接受器的能量位置

谱峰C是谱峰A的二级LO声子伴线。在2.80~2.81 eV区间极大和极小是分别对应于自由激子和带边直接吸收。

用选择激发的光致发光光谱,进一步研究谱峰A和B、C之间关系。图5(a)表示 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.045$) 的光致发光光谱。三个谱峰A、B、C之间间隔相等,其能量差等于LO声子的能量。和图4(a)谱峰相比较,这些谱峰的半宽度变大,并且B和C峰增强了。(b)~(d)是谱宽为0.15 meV的可调谐染料激光来选择激发的光致发光光谱。箭头表示激光的能量。当谱峰A的发光中心被激发的程度不同时,观察谱峰B、C的强度变化。如图5(b)所示那样,激发能量位于谱峰A的高能量侧时,谱峰B、C对应的LO线低能侧旁带谱增强。当激发能量位于谱峰A的低能量侧时,如图5(d)所示那样,与B、C相对应的旁带谱几乎消失。这就表明,谱峰B、C的强度与谱峰A的发光中心被激发的程度密切相关,并且

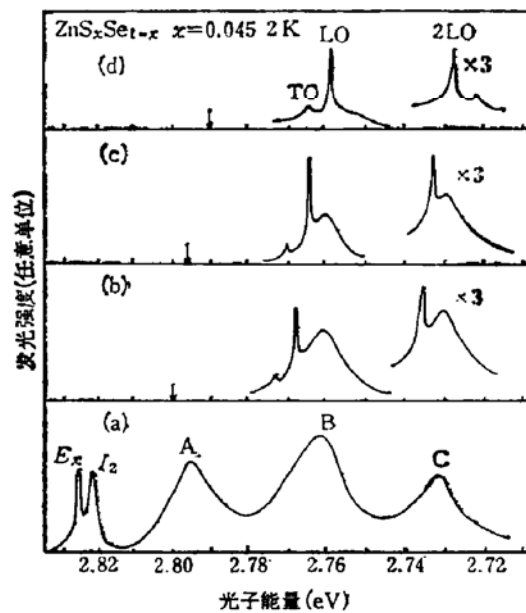


图5(a) 在2k下 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.045$) 的光致发光光谱
(b)~(d)选择激发的光致发光光谱。箭头表示染料激光的能量位置

它们之间能量差是等于 LO 声子的能量。这样，我们认为谱峰 B、C 是谱峰 A 的 LO 声子伴线。在 (b)~(d) 中观察到拉曼散射引起的 LO、2 LO 声子谱线和 A 峰的 LO 声子伴线的重叠。

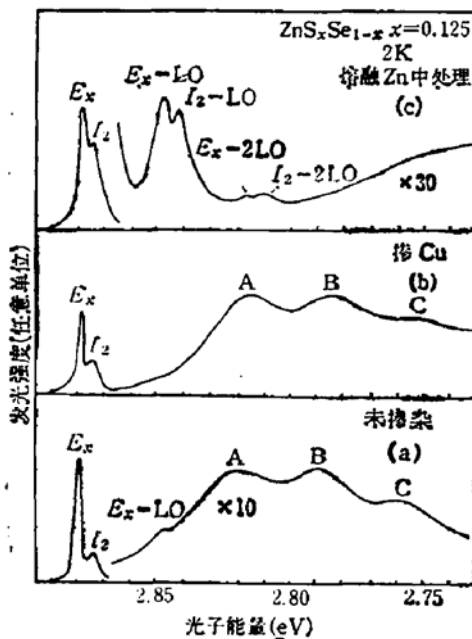


图 6 在 2K 下 ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.125$) 光致发光光谱。(a) 未掺杂, (b) 掺 Cu, (c) 在熔融 Zn 中处理

在低温 ZnSe 单晶的激子发光光谱中常观察到 I_1^{dcep} 谱线, 此谱线具有一系列 LO 声子伴线^[11,12]。 I_1^{dcep} 谱线有关的中性受主是由 Zn 空位和 Cu 取代 Zn 位置的两种受主组成的^[13]。验证 ZnS_xSe_{1-x} 光致发光光谱中谱峰 A 的起因时, 将引用 ZnSe 中 I_1^{dcep} 谱线起因的实验结果。图 6(a) 表示 2K 时 ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0.125$) 的光致发光光谱。在 I_2 谱线的低能侧观察到 $E_x - LO$ 和 A、B、C 等谱峰。在 $x = 0.02, 0.045$ 时, $E_x - LO$ 峰正好重叠在 A 峰中, 所以未观察到。随着硫组分的增加, 峰 A 向低能侧位移, 才显出 $E_x - LO$ 谱峰。谱峰 A、B 和 C 之间仍保持 LO 声子能量的间隔。但谱线明显地变宽, 出现重叠。图 6(b) 表示掺 Cu 样品的光致发光光谱。谱峰 A、B、C 明显地增强, $E_x - LO$ 峰掩埋在 A 峰, 几乎观察不到。这

表明峰 A 的强度与在样品中 Cu 占据 Zn 位置的受主浓度密切相关。这结果和 ZnSe 中 I_1^{dcep} 谱线的行为一致^[13,14]。图 6(c) 是熔融 Zn 中处理样品的光致发光光谱。在 I_2 谱线的低能侧观察到一些新的谱峰。根据这些谱峰的能量位置, 分别被认为 E_x 和 I_2 的 LO 声子伴线, 标记为 $E_x - LO$, $I_2 - LO$, $E_x - 2LO$ 和 $I_2 - 2LO$ 。由于这些弱的声子伴线重叠在强的谱峰 A 中。所以, 未处理样品中观察不到这些声子伴线。通过熔融 Zn 中处理,

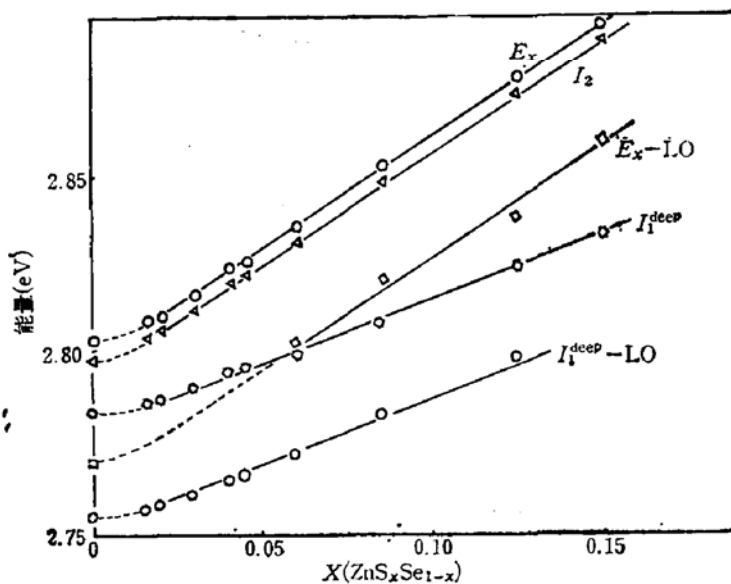


图 7 在 2K 下 E_x 、 I_2 、 E_x-LO 、 I_1^{dcep} 、 $I_1^{dcep}-LO$ 谱峰能量与硫的克分子数关系

谱峰 A 的消失,才观察到一些声子伴线。在 Zn 处理样品中可认为 Zn 空位消失或降低 Zn 空位浓度。图 6(c) 光谱表明,谱峰 A 与 Zn 空位密切相关。这结果和 ZnSe 中 I_1^{dcp} 谱线的结果一致^[13,15]。由此得出,在 ZnS_xSe_{1-x} 的低温光致发光中出现的谱峰 A 可认为 I_1^{dcp} 谱线。上述的谱峰 B 和 C 分别认为 I_1^{dcp} 的一级和二级 LO 声子伴线。

图 7 表示 E_x, I_2, I_1^{dcp} 和它们的 LO 声子伴线的峰值随组分 X 的变化。各条谱线的峰值能量是由光致发光光谱中测定的。硫组分的克分子数 X 是电子探针分析中得到的。ZnSe 各条谱线的能量稍微偏离直线,用虚线来连结的。X = 0.015 ~ 0.05 时, E_x -LO 和 I_1^{dcp} 重叠在一起未能测量,用虚线表示。零声子线和声子伴线的斜率是一致的。 E_x 和 I_2 直线的斜率几乎相等,但 I_1^{dcp} 的斜率比 E_x 和 I_2 的斜率小。从这现象出发,我们假定图 8 的能带模式。在 II-VI 族化合物中导带底和价带顶粗略地可看成分别是金属离子的电子状态和非金属离子的电子状态组成的^[16]。在 ZnSe 中导带底是 Zn 的 4s 电子组成的,价带顶是 Se 的 4p 电子组成的。在 ZnS_xSe_{1-x} 情况下,禁带宽度随硫含量 X 的变化是可以认为 ZnSe 中加入硫,使价带电子状态变化引起的,价带如图 8 那样移动。这时认为价带

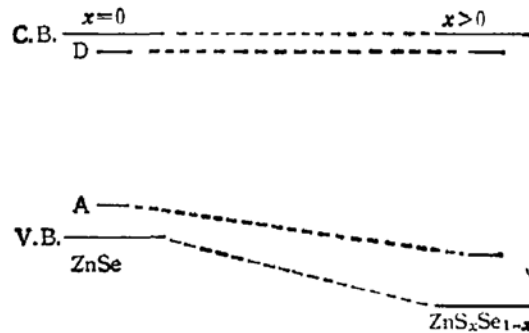


图 8 硫的克分子数由 $x = 0$ 变到 $0 < x < 1$ 时禁带宽度和受主能级(A)的变化模式

顶上的受主能级移动得小,这样受主能级随 X 的增加而深化。 I_1^{dcp} 线是与这种受主能级束缚的激子有关的。因此, I_1^{dcp} 的峰值相对于 I_2 谱线向低能侧位移。另一方面,受主能级越深化,与晶格耦合得越紧密,增强声子散射,使激子寿命变短^[17]。从位形坐标模型上可以推想到,激发态电子未达到平衡,跃迁到基态而发光的结果,谱线半宽度变宽。由于局域电子态与晶格之间相互作用增强,出现晶格弛豫。这样,跃迁过程中必然会引起多声子跃迁,结果零声子谱线强度变弱,而声子伴线强度增强。

图 9 表示电子与声子耦合系数 S 对 ZnS_xSe_{1-x} 中组分 X 的关系。耦合系数 S 反映基态电子跃迁到激发态后,能量弛豫过程中释放的 LO 声子的平均数。对于单一频率的声子耦合情况下, n 级声子伴线的积分强度 I_n ^[18]

$$I_n = \frac{e^{-s} s^n}{n!} \quad (2)$$

n 是声子数。由(2)式可知, s 值等于一级声子伴线的积分强度与零声子伴线的强度比。图 9 中 s 值是光致发光光谱中 I_1^{dcp} -LO 的积分强度与 I_1^{dcp} 的积分强度比。由图 9 曲线表明 $x < 0.05$ 时 s 值小于 1。但在这区中 s 变化大,由二元系变到三元系时,受主能级

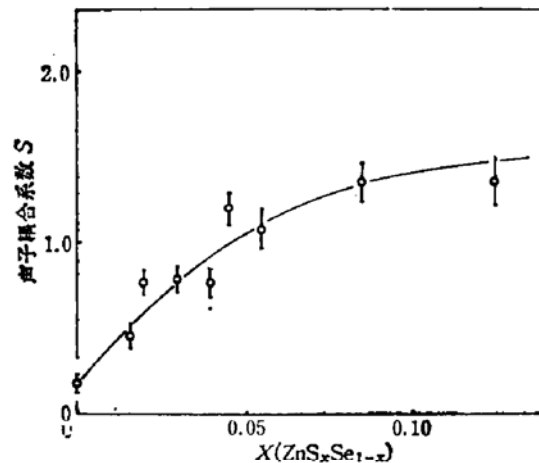


图9 声子耦合系数(s)与硫的克分子数(x)的关系

明显地深化。 $x \geq 0.05$ 时 s 值大于 1, 一级声子伴线强度大于零声子线强度, 谱线半宽度增大, 开始出现谱线重叠的现象。但在这区中 S 变化小, 趋于饱和状态。这些现象反映了在 ZnS_xSe_{1-x} 单晶中受主能级随硫组分的增加而变化的特性。

四、结 论

用升华法生长了预期组分的 ZnS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.125$) 单晶。电子探针分析结果表明在三元系单晶中组分分布是均匀的。低温光致发光光谱中观察到自由激子和束缚激子的光谱, 表明单晶纯度是高的。本文采用的提纯方法是有效的。

在 ZnS_xSe_{1-x} 单晶中用实验方法识别了 I_1^{dcp} 和它的 LO 声子伴线。用中性受主能级随硫组分 x 的增加而深化的模式, 合理地解释了 I_1^{dcp} 线和它的 LO 声子伴线随硫组分 x 而变化的现象。观察到电子-声子耦合系数(S)随组分克分子数(x)非线性的变化。

本工作是在日本东北大学进修期间完成的。在完成本工作过程中得到井垣谦三教授, 野末泰夫博士的支持和有益的讨论。作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Ohmori, M. Ohishi and T. Okuda, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4506 (1978).
- [2] D. Etienne, C. Soonckint and G. Bougnot, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1800 (1980).
- [3] A. Heime, W. Senske, H. Tews and H. Matthes, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-28**, 436 (1981).
- [4] K. Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, **58**, 87(1982).
- [5] W. Stutius, *J. Cryst. Growth*, **59**, 1 (1982).
- [6] S. M. Huang, S. Satoh, K. Mochizuki and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 674 (1983).
- [7] T. Kiyosawa, K. Igaki and N. Ohashi, *Trans. Japan Inst. Metals*, **13**, 248 (1972).
- [8] 黄锡珉, 井垣谦三, 发光与显示, **5** (4), 1 (1984).
- [9] E. T. Handelman and W. Kaiser, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3519 (1964).
- [10] J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and I. W. Shiever, *Phys. Rev.*, **B6**, 545 (1972).
- [11] C. H. Henry, K. Nassau and J. W. Shiever, *Phys. Rev.*, **B4**, 2453 (1971).
- [12] J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever, *Phys. Rev.*, **B8**, 1444 (1973).
- [13] S. M. Huang, Y. Nozue and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L420 (1983).
- [14] P. J. Dean, D. C. Herbert, C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava, *Phys. Rev.*

B23, 4888 (1981).

- [15] H. Roppischer, J. Jacobs and B. V. Novikov, *Phys. Stat. sol.*, (a) **27**, 123 (1975).
- [16] F. Pedrotti and D. C. Reynolds, *Phys. Rev.*, **127**, 1584 (1962).
- [17] D. L. Dexter and R. S. Knox, "Exciton" (John Wiley and Sons, Inc. 1960) Chap. 4, p. 78
- [18] W. Czaja and A. Baldereschi, *J. Phys. C*, **12**, 405 (1979).

Growth of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Single Crystals and Identification of Bound-Exciton Spectra Lines

Huang Shimin

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

High-purity $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq X \leq 0.125$) single crystals have been grown by sublimation method. The distribution of sulphur in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ single crystals is uniform.

I_1^{deep} line and its LO-phonon replicas, observed in photoluminescence of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0.02 \leq X \leq 0.125$) single crystals at 2 K have been identified using the excitation spectroscopy and the selectively excited photoluminescence, and using back-doping and annealing method in molten Zn. The changes of I_1^{deep} and its LO-phonon replicas with the increasing of composition X are as follows: (a) the spectra lines become broader; (b) the energy spacing between I_2 and I_1^{deep} becomes larger; (c) I_1^{deep} becomes weaker, on the contrary LO-phonon replicas become stronger. These phenomena are considered to be due to the fact that the energy level of the neutral acceptors responsible for the I_1^{deep} line becomes deeper with the increasing X . The change of phonon coupling coefficients with the change of X in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ system have been observed.