

热壁外延 ZnSe 单晶薄膜*

杨玉琨 吴连民 孟庆巨 王海峰 杨 慧 孙明岩

(吉林大学分析测试实验中心, 吉林, 长春, 130029)

介绍了一种结构更加简单的热壁外延装置, 以及用该装置在 GaAs(100) 面上生长 ZnSe 单晶外延层的工艺。扫描电镜和 X 射线衍射分析表明用该装置生长的 ZnSe 单晶外延层是比较理想的。

关键词: 热壁外延, 硒化锌(ZnSe), 外延层。

1 引 言

红色到绿色波段的发光二极管(LED)早已实现商品化, 而制备同样亮度的蓝色 LED 却相当困难。ZnSe 是一种直接带隙跃迁材料, 具有较高的发光效率和发射室温蓝带所需的禁带宽度, 但却很难制备结晶良好的大块单晶, 用外延方法则容易获得大面积的单晶薄膜。热壁外延(HWE)是生长单晶和多晶薄膜的一种通用方法, 近十年来, 人们对这种技术进行了广泛的研究^[1]。同 MBE 和 MOCVD 等技术相比, 该方法设备简单、价廉, 生长的单晶外延层的质量与用 MBE 方法相当, 并且能节省源材料。

2 外延生长 ZnSe 单晶薄膜

图 1 是我们使用的 HWE 炉的结构示意图, 炉体是用石英制作的, 用油扩散泵抽真空, 系统的极限真空度为 1×10^{-4} Pa。

生长时, 采用高 Te 掺杂的 N 型 GaAs 单晶片作衬底, 虽然这种单晶与 ZnSe 的晶格失配大于 Ge 与 ZnSe 的晶格失配, 但其热膨胀匹配好于 Ge。将衬底沿(100)面抛光, 但向(110)面偏转 2° , 这样可提高生长速率。衬底先用甲苯, 丙酮和乙醇擦洗, 再作超声波清洗, 以去除表面油污, 然后用 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:1$ 腐蚀液浸泡 1.5 min, 再用浓盐酸煮 2 min, 最后用去离子水冲净, 用氮气吹干并保护。将这样处理过的衬底装在样品架上, 再置入石英炉中。整个过程都处于氮气气的保护中, 以免其接触空气而氧化。

外延源是用 99.999% 纯度的 ZnSe 粉末, 为使 ZnSe 外延层组分符合化学计量比, 应加

本文 1990 年 7 月 12 日收到, 修改稿 1990 年 9 月 18 日收到。

* 国家高技术计划新概念新构思探索研究资助项目。

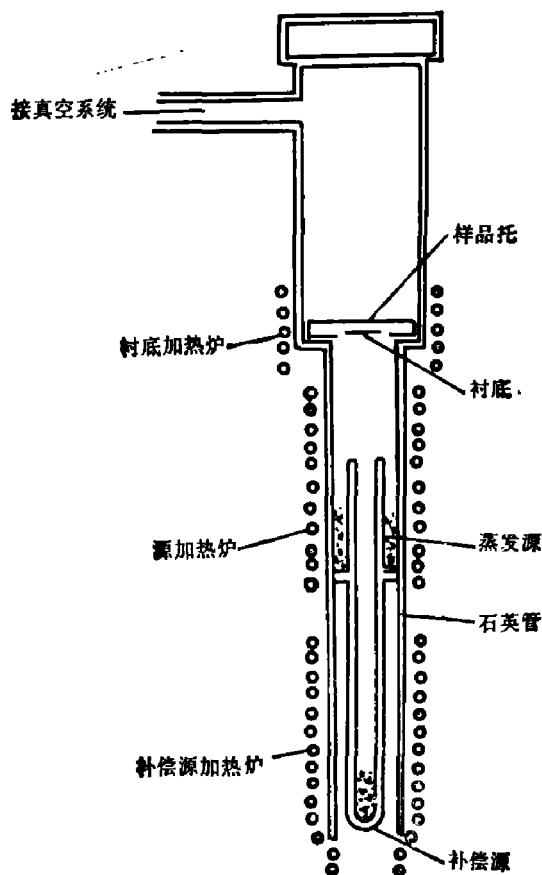


图1 HWE 炉结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HWE oven

入 Zn 补偿源,或在生长后作适当的处理来弥补。外延源温度为 $650\sim 660^{\circ}\text{C}$, 补偿源温度为 $\sim 400^{\circ}\text{C}$, 衬底温度为 $250\sim 330^{\circ}\text{C}$ 。生长时间为 2h。外延层厚度 $\sim 2\mu\text{m}$ 。在生长外延层之前先把衬底温度提高到 600°C 左右,再保温约 1h 以去除 GaAs (100) 面上的氧化层。这一步骤是至关重要的,否则很难生长外延层。

3 测试及结果

3.1 扫描电镜测试

先对我们生长的外延层作 SEMS、EM-EDS 和 SEM-WDS 等测试分析,观测到外延层表面为光滑镜面,无细节和孪晶,由此可断定外延层为单晶薄膜。SEM-EDS 分析表明外延层纵横方向组分均匀,SEM-WDS 测试也得到同样的结果。

3.2 X 射线衍射分析

使用 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪和 Cu 靶进行衍射分析,图 2 为测得的样品的 X 射线衍射谱。从图 2 只观测到 (200) 和 (400) 衍射峰,这说明外延层是沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的单晶薄膜。

图 3 是放大的 ZnSe/GaAs 样品的 (400) 衍射峰。由理论计算可知,在 66° 附近应出现

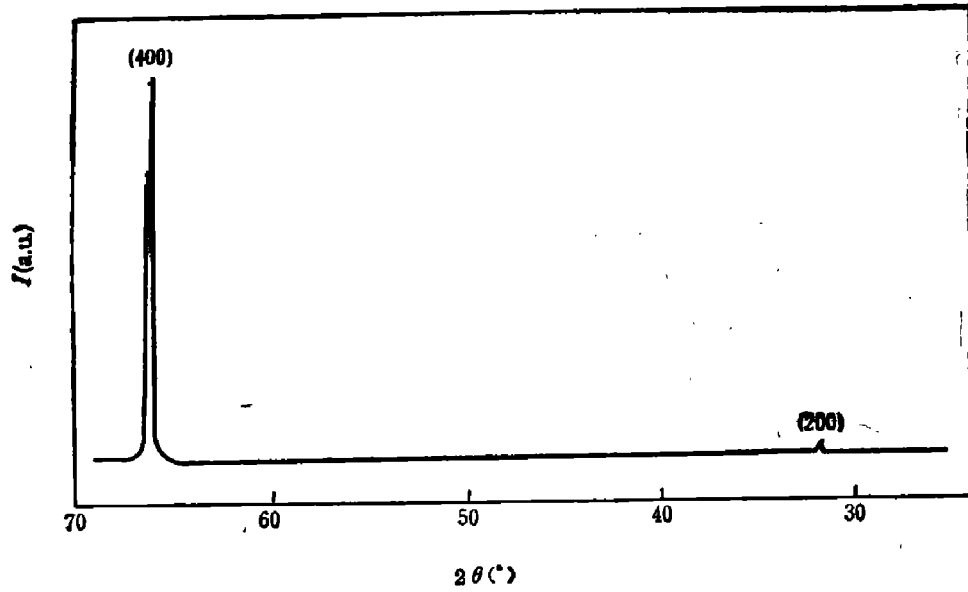
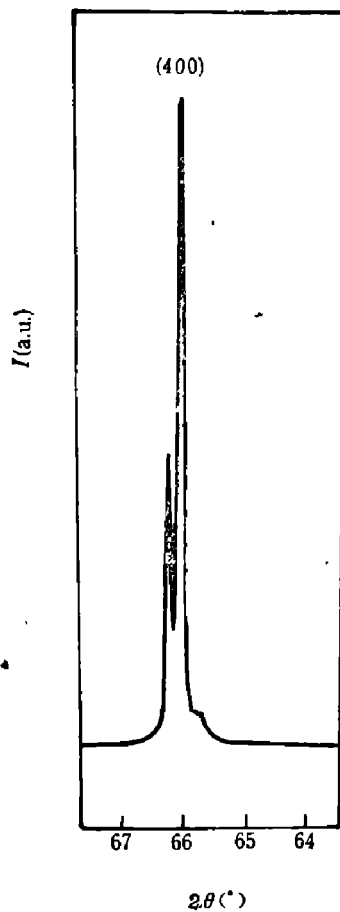
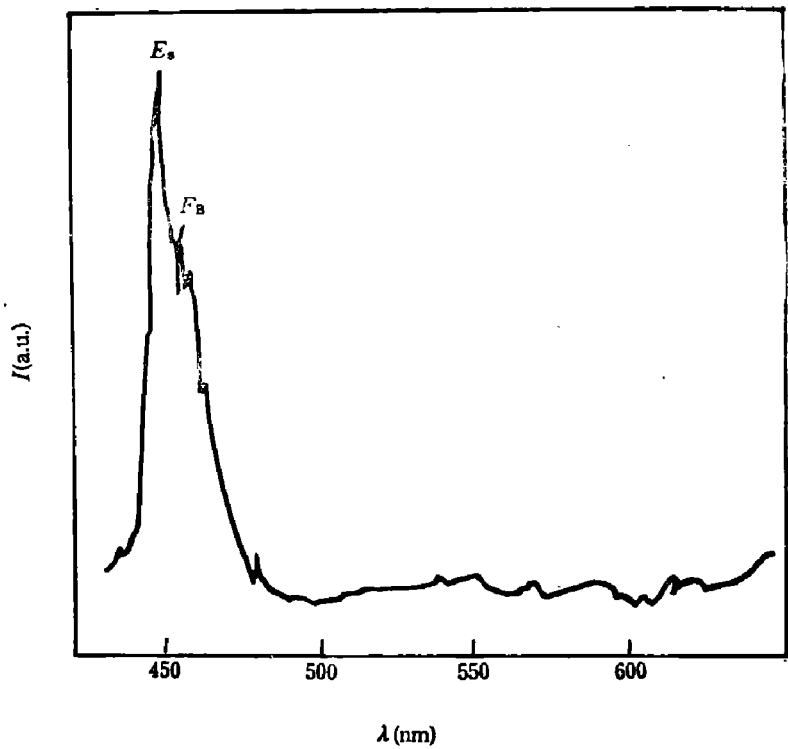


图2 ZnSe/GaAs的X射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of ZnSe/GaAs

图3 ZnSe/GaAs的(400)
X射线衍射峰Fig. 3 X-ray diffraction peak
from (400) of ZnSe/GaAs图4 受N₂激光器337.1nm线激发在77K测得的
ZnSe外延层荧光光谱Fig. 4 PL spectra of ZnSe epilayer excited
by 337.1nm line of N₂ laser at 77K

四个衍射峰,其中两个是 ZnSe 的(400)衍射面在 $\text{Cu } k\alpha_1$ 和 $\text{Cu } k\alpha_2$ 入射下产生的衍射峰,另外两个是衬底 GaAs(400) 衍射面在 $\text{Cu } k\alpha_1$ 和 $\text{Cu } k\alpha_2$ 入射下产生的. 但 ZnSe 的 $2\theta k\alpha_2$ 和 GaAs 的 $2\theta k\alpha_1$ 分别出现在 66.06° 和 66.04° . 由于相距太近而无法分辨, 所以只能看出三个衍射极大峰. 它们从左至右分别是: ZnSe $k\alpha_1$ (出现在 65.86°), ZnSe $k\alpha_2$ 与 GaAs $k\alpha_1$ 重叠, 以及 GaAs $k\alpha_2$ (出现在 66.24°), 这几个衍射峰都很尖锐, 说明衬底和外衍层都是较理想的单晶.

3.3 荧光光谱测量

荧光光谱用 N_2 激光器 337.1 nm 线激发. 将样品放在低温恒温器内, 用液氮冷却并保持在 77K. 光谱由 44 W 光栅摄谱仪和冷却到 -30°C 的 C31034 型光电倍增管接收. 图 4 是我们测得的 ZnSe 外延层荧光光谱, 从谱图观察不到深中心发射峰, 只能看到很强的激子峰, 其峰值位于 445.0 nm (E_s 带) 和 460.0 nm (F_B 带). E_s 带与自由激子的发射有关, 由它决定室温下的蓝带, F_B 带与自由到束缚的辐射复合有关^[2], 并且 E_s 强于 F_B , 这些都说明我们得到的 ZnSe 外延层是品质优良的单晶.

参 考 文 献

- 1 Lopez-Otero A. *Thin Solid Films*, 1978; 49: 3
- 2 Shirakawa Y et al. *J. Appl. Phys.*, 1980; 51: 2014

HWE GROWN ZnSe SINGLE CRYSTAL FILM*

YANG YUKUN, WU LIANMIN, MENG QINGJU, WANG HAIFENG,
YANG HUI, SUN MINGYAN

(The Analytical Testing and Experimental center, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China) ■

A simple HWE apparatus and the technology of using this apparatus to grown ZnSe single crystal epilayers on GaAs [1 0 0] plane are reported. The analysis of scanning electron microscope and X-ray diffraction shows that the epilayer of ZnSe single crystal is perfect.

Key words: hot wall epitaxy (HWE), zinc selenide (ZnSe), epitaxial layers.

* The project supported by the New Concept and New Idea Research of National High Technique Plan.