

# ZnTe-ZnS 应变超晶格的光学性质\*

吕有明 陈连春 关郑平  
杨爱华 杨宝均 范希武

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

**摘要:** 研究了常压 MOCVD 方法生长在 GaAs(100) 衬底上的 ZnTe-ZnS 应变超晶格光学性质。在 77 K 温度下观测到了与载流子有关的带间跃迁复合。随着激发密度增加, 高能子能带上的载流子参与发光过程增强。通过 Kroing-Penney 模型计算了 ZnTe-ZnS 应变超晶格的能带结构, 并拟合实验结果解释了发光的起因。

**关键词:** ZnTe-ZnS 应变超晶格, 能带结构, 载流子。

## 引言

近年来, 宽禁带 II - VI 族半导体应变超晶格 (SLSs) 光学性质已成为引人注目的研究课题<sup>[1-3]</sup>。ZnSe、ZnS、ZnTe 等材料组成的超晶格的带隙能在可见光范围内连续变化, 有希望用于蓝色发光二极管、可调谐染料发射器和短波激光器<sup>[4,5]</sup>。最近的研究工作主要集中在 ZnSe-ZnTe<sup>[3,6]</sup> 和 ZnSe-ZnS<sup>[1,7]</sup> 系统, 而 ZnTe-ZnS 系统由于两种材料晶格失配较大 ( $\sim 12.12\%$ ), 有关发光的研究报道很少。Fajiyasu 等人<sup>[8]</sup>根据电子亲合势规则<sup>[11]</sup>推断了 ZnTe-ZnS SLSs 属于 II 型超晶格结构, 并在 77 K 下观测到了一个位于 477 nm 的很宽的发光带。Teragnchi 等人<sup>[9]</sup>在 ZnTe-ZnS SLSs 中报道了一个能持续到 400 K 的发射带, 并认为它与晶格失配而产生的深中心能级有关。我们曾经利用常压金属有机化学汽相沉积 (MOCVD) 技术, 在 GaAs 衬底上生长了 ZnTe-ZnS SLSs<sup>[10]</sup>, 本文主要研究 ZnTe-ZnS SLSs 在 77 K 温度下的发光性质。

## 1 实验

通过常压 MOCVD 装置, 在 GaAs(100) 衬底上生长了 ZnS 作为过渡层的 ZnTe-ZnS SLSs。典型的生长条件及超晶格结构的判别可见文献 [10]。激发源分别用 500 W 高压

本文 1993 年 1 月 6 日收到。

\* 高技术专家委员会、国家自然科学基金和中国科学院长春物理研究所激发态过程开放实验室资助项目。

Hg 灯的 365 nm 线和 UV-24 型氮分子脉冲激光器的 337.1 nm 线. 其中 N<sub>2</sub> 激光器的最大激发密度  $J_0$  为 4 MW/cm<sup>2</sup>. 发射光谱由 Spex 1404 双光栅单色仪和冷却到 -30 °C 的 C31034 型光电倍增管接收，并用 DMIB 微机处理后由数字绘图仪记录.

## 2 结果和讨论

我们测量了 Hg 灯激发下 ZnTe-ZnS SLSs 在 77 K 温度下的发光光谱，如图 1 所示. 图中 a、b 和 c 带分别对应于 100 周期的 ZnTe (2.15 nm)-ZnS (9.85 nm)、ZnTe (3.3 nm)-ZnS (8.7 nm) 和 ZnTe (1.6 nm)-ZnS (10 nm) 3 种不同样品的发光，峰值波长分别为 545 nm (a 带)、559 nm (b 带) 和 540 nm (c 带). 从图 1 中可以清楚地看到随着超晶格阱宽、垒宽的变化，样品发光的能量位置明显不同. 这说明图 1 中的发光是与量子能级有关的发射<sup>[9]</sup>. 在氮分子激光器激发下，上述 3 种样品在 77 K 发光分别位于图 1 中对应样品发光的高能侧. 图 2 给出了在氮分子激光器不同的激发密度下，ZnTe (2.15 nm)-ZnS (9.85 nm) SLSs 在 77 K 的发射光谱，观测到一个强而宽的发射带，随着激发密度 J 的增加带峰移向高能方向. 在较低的激发密度下 ( $J \approx 0.01 J_0$ )，发光位于 535 nm (2.317 eV)，

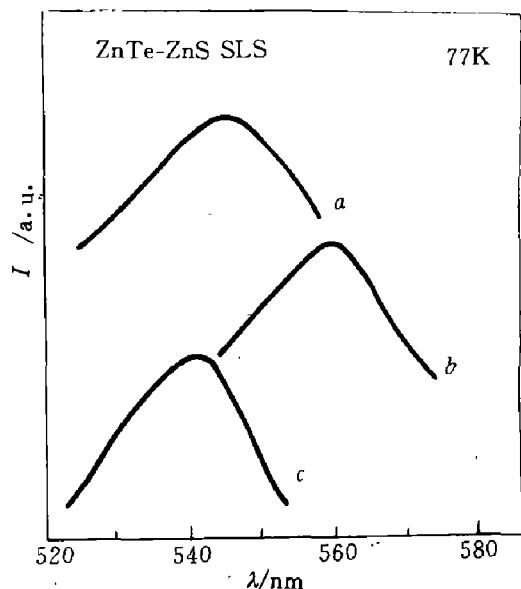


图 1 ZnTe-ZnS SLSs 在 77 K 温度下的 PL 光谱 (500 W 高压汞灯 365 nm 线激发)

- a: ZnTe (21.5 Å)-ZnS (98.5 Å) SLSs,
- b: ZnTe (33 Å)-ZnS (87 Å) SLSs,
- c: ZnTe (16 Å)-ZnS (100 Å) SLSs

Fig. 1 PL spectra of the ZnTe-ZnS SLSs with different well width at 77 K excited by 365 nm line of 500 W Hg lamp

- a: ZnTe (21.5 Å)-ZnS (98.5 Å) SLSs,
- b: ZnTe (33 Å)-ZnS (87 Å) SLSs,
- c: ZnTe (16 Å)-ZnS (100 Å) SLSs

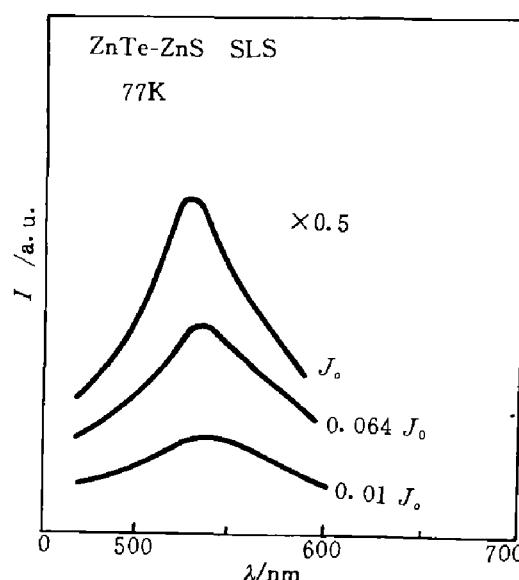


图 2 ZnTe (21.5 Å)-ZnS (98.5 Å) SLSs 在不同的激发密度下的 PL 光谱

(N<sub>2</sub> 激光器 337.1 nm 线激发,  $J_0 = 2 \text{ MW/cm}^2$ )  
Fig. 2 PL spectra of the ZnTe (21.5 Å)-ZnS (98.5 Å) SLSs at 77 K under different excitation density by 337.1 nm line of a pulsed N<sub>2</sub> laser ( $J_0 = 2 \text{ MW/cm}^2$ )

当激发密度等于  $J_0$  时, 峰值移到 525 nm (2.362 eV) 处。从图 2 可以看到随激发密度增加, 发光出现很强的蓝移现象, 而这种蓝移现象在用汞灯激发时并没有被观测到, 这意味着在强激发下发光包含着复杂的发光过程。

为了研究上述发光的起源, 我们测量了 ZnTe (2.15 nm)-ZnS (9.85 nm) SLSs 的时间分辨光谱, 如图 3 所示。从图 3 中发现该发光有较长的衰减寿命, 并且峰位随着时间增加移向长波方向, 在时间达到 110 ns 以后, 发光带几乎消失。Christen 等人<sup>[13]</sup>曾经在超晶格中提出了一个包括带内传输的带-带跃迁复合模型, 并且认为发光的性质与过剩载流子浓度有关。当载流子浓度较低时, 发光主要表现为激子复合, 而在较高的载流子密度下, 与自由载流子有关的带间跃迁变得更为重要。根据 Harrison<sup>[12]</sup>提出的紧束缚理论, 估算 ZnTe-ZnS SLSs 为 II型超晶格, 其中电子阱在 ZnS 层, 空穴阱在 ZnTe 层。由于 II型超晶格系统中载流子有较长的寿命, 所以, 不需要很强的光激发就可以达到很高的载流子浓度, 这表明在 ZnTe-ZnS SLSs 中很难获得激子发射。图 4 显示了 ZnTe (2.15 nm)-ZnS (9.85 nm) SLSs 在不同激发密度下发光衰减曲线, 我们注意到在较高的激发密度下发光衰减变快。Arakawa 等人<sup>[14]</sup>曾经研究了量子阱发光衰减的动力学复合过程, 指出在不同激发密度下激子发射有相同的寿命, 而自由载流子的复合寿命则随激发密度增加变短。图 4 的结果表明 77 K 下得到发光是符合自由载流子复合模型的。

本文利用 Fujiyasu 等人<sup>[15]</sup>对 ZnTe-ZnSSe SLSs 采用的方法计算了超晶格的应变效

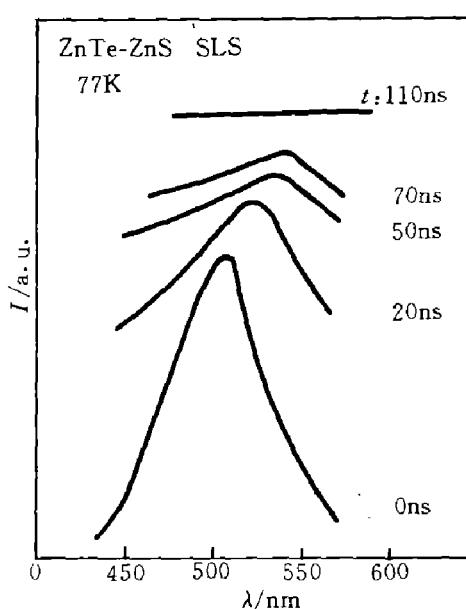


图 3 ZnTe ( $21.5\text{\AA}$ )–ZnS ( $98.5\text{\AA}$ ) SLSs 在 77 K 温度下的时间分辨光谱 ( $\text{N}_2$  激光器 337.1 nm 线激发,  $J_0 = 4 \text{ MW/cm}^2$ )

Fig. 3 Time-resolved spectra of the ZnTe ( $21.5\text{\AA}$ )–ZnS ( $98.5\text{\AA}$ ) SLSs at 77 K (excited by 337.1 nm line of  $\text{N}_2$  laser,  $J_0 = 4 \text{ MW/cm}^2$ )

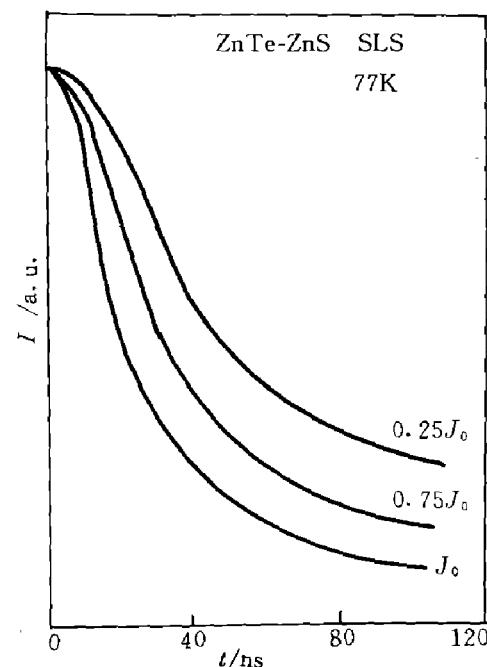


图 4 ZnTe ( $21.5\text{\AA}$ )–ZnS ( $98.5\text{\AA}$ ) SLSs 在不同的激发密度下时间衰减曲线

( $\text{N}_2$  激光器 337.1 nm 线激发,  $J_0 = 4 \text{ MW/cm}^2$ )

Fig. 4 Time dependence of the PL intensity after removal of excitation with different density (excited by 337.1 nm line of  $\text{N}_2$  laser,  $J_0 = 4 \text{ MW/cm}^2$ )

应, 通过 Kronig-Penny 模型<sup>[16]</sup>计算了量子阱中的亚带能级. 有关 ZnTe-ZnS SLSs 能带结构的研究和计算将另文发表, 这里只给出计算结果. 对于 ZnTe(2.15 nm)-ZnS(9.85 nm) SLSs 样品, 计算表明由于 ZnTe 层较薄, 空穴的量子尺寸效应很明显, 而 ZnS 层很厚, 电子阱中量子能级变成一系列准连续的亚带, 其中 77 K 温度下与重空穴有关的  $n=1, 2$  带-带跃迁复合能量为 2.275 和 2.455 eV, 对应的波长分别为 545 和 505 nm. 通过拟合实验结果, 我们认为在 77 K 下通过氮分子激光器激发观测到的样品发光是上述两种跃迁复合的组合.

以下通过分析上述结果对实验进行解释. 在较低的激发密度下, 载流子浓度较低, 非平衡载流子迅速驰豫到能量最低亚带上, 发光主要来自基态上的载流子复合, 随着激发密度增加, 高能载流子参与发光的过程逐渐增强, 导致发光峰向高能方向移动. 由于高能载流子有较短的寿命, 随着激发密度增加发光衰减变快, 而随着时间的增加高能载流子参与发光变弱, 导致发光峰移向低能侧. 因此, 我们把 77 K 下观测到的 ZnTe-ZnS SLSs 发光归结为电子从  $n=1, 2$  的电子亚带向  $n=1, 2$  的重空穴亚带跃迁复合.

### 3 结论

本文研究了常压 MOCVD 方法生长的 ZnTe-ZnS SLSs 的光学性质, 将 77 K 下观测到的样品发光归结为自由载流子的带-带复合. 在较高的激发密度下, 高能载流子将参与发光, 并随激发密度增加逐渐增强. 通过理论计算拟合实验数据, 发光起因被归结为  $n=1, 2$  电子向  $n=1, 2$  重空穴跃迁的组合.

### 参考文献

- 1 Gunsbor L, kolodziejki L A. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**:1744
- 2 Takeda T, Kurosu T, Iida M et al. *Sur. Sci.*, 1986, **174**:548
- 3 Kobayashi M, Mino N, Katagiri H et al. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**:773
- 4 Fujiyasu H, Mochiguki K, Yamagaki Y et al. *Sur. Sci.*, 1986, **174**:543
- 5 Kobayashi M, Mino N, Konagai M et al. *Sur. Sci.*, 1986, **174**:550
- 6 Kuwabara H, Fujiyasu H, Aoki M et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 1986, **25**:707
- 7 Fujiyasu H, Takahashi H, Shimizu H et al. *17th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, San Francisco, 1984
- 8 Fujiyasu H, Mochiyuki K, Yamazaki Y et al. *Sur. Sci.*, 1986, **174**:543
- 9 Teragchi N, Takemura Y, Kimura R et al. *J. Cryst. Growth*, 1988, **93**:720
- 10 Guan Z P, Lu Y M, Yang B J et al. *6th Int. Conf. on Superlattices Microstructure and Microdevice*, Xi'an, China, 1992
- 11 Andetson R L. *Solid State Electron.*, 1962, **5**:341
- 12 Harrison W A. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1977, **14**:1016
- 13 Christen J, Bimberg D. *Sur. Sci.*, 1986, **174**:261
- 14 Arakawa Y, Sakaki H, Nishioka M et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**:519
- 15 Fujiyasu H, Mochizuki K. *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**(8):2960
- 16 Kronig R, Penney W G. *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **A130**:499

## OPTICAL PROPERTIES OF ZnTe-ZnS STRAINED LAYER SUPERLATTICES\*

LU YOUNG, CHENG LIANCHUN, GUAN ZHENGPIN,  
YANG AIHUA, YANG BAOJUN, FAN XIWU

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences,  
Changchun, Jilin 130021, China*)

**Abstract:** Photoluminescence properties of ZnTe-ZnS strained layer superlattices (SLS) grown on GaAs (100) substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) at atmospheric pressure (AP) were studied. The interband transitions of the superlattices due to free electron-hole recombination were observed at 77 K. At higher excess carrier densities, the recombination of subbands lying higher in energy becomes increasingly important. Energy band structures of the ZnTe-ZnS SLSs were calculated by using the Kronig-Penney model and taking into account the strain effects due to the lattice mismatches between the materials. The structure dependence of the PL is explained by the theoretical calculation fitted to the experimental data.

**Key words:** ZnTe-ZnS strained layer superlattices, energy band structure, carriers.

\*The project supported jointly by the National High Technology Specialists Commission, National Natural Science Foundation of China and the Laboratory for Excited States Processes of the Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences.