

④ 338-344

ZnS_xTe_{1-x}三元混晶的光学性质研究*

刘南竹 朱作明 李国华 韩和相 汪兆平

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

葛惟银、苏荫强

(香港科技大学物理系, 香港, 九龙, 清水湾)

TN304.23
0472.3

摘要 报道了对一系列不同组份的 ZnS_xTe_{1-x} (0 ≤ x < 1) 混晶的喇曼散射和光致发光研究. 室温下的喇曼散射实验结果表明 ZnS_xTe_{1-x} 中的声子具有双模行为. 研究了 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的反射谱、背散射和边发射配置下的光致发光谱, 以及 10~300K 温度范围内光致发光谱的温度关系, 结果表明: x 较小时, ZnS_xTe_{1-x} 的发光来源于混晶带边发光或浅杂质的发光; x 接近 1 时, 发光峰来源于束缚在 Te 等电子陷阱上的自陷激子的辐射复合.

关键词 ZnS_xTe_{1-x} 混晶, 光致发光, 喇曼散射.

半导体

引言

由于蓝绿光范围发光和激光器件发展的需要, 宽带隙 II-VI 族化合物半导体及其三元混晶材料的研究引起人们的兴趣, 特别是以 ZnSe 为基的 II-VI 族化合物半导体材料及其量子阱超晶格结构已被广泛的研究. 三元混晶可以调节带隙宽度, 改善晶格匹配, 所以 Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe 量子阱结构已经成为重要的蓝绿光发光和激光器件材料, 人们已研制成功高效率蓝绿光发光二极管, 实现了室温连续受激发射^[1-3]. 此外, 人们还发现在 ZnSe 中加入少量的 Te 等电子陷阱, 将会改善器件的发光效率^[4], 并且有利于获得 p 型掺杂层, 形成良好的 p 型欧姆接触^[5]. 但对 ZnS_xTe_{1-x} 三元混晶至今研究得很少, 少数报导用电子束蒸发^[5,6]、射频溅射^[7,8]、MOVPE^[9,11] 方法在 GaAs 或 InP 衬底上制备 ZnS_xTe_{1-x} 混晶材料, 主要研究了晶格常数和带隙随组分的变化. Sou^[10] 等报告了 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的室温光致发光测量结果, 并将观察到的高效率发光归结为与 Te 等电子陷阱有关的发光; Tokumisu 等^[8] 和 Jin 等^[11] 测量了 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的拉曼散射, 实验结果表明该混晶的声子具有双模行为.

本文报导了对一系列不同组份的 ZnS_xTe_{1-x} (0 ≤ x < 1) 混晶的喇曼散射和光致发光研究. 室温下喇曼散射测量结果表明, ZnS_xTe_{1-x} 混晶中的声子具有双模行为. 通过测量光致发光的温度关系, 对不同的组分范围的发光机制进行了研究, 发现在 S 组分 x 较小的一端, 主要是混晶带边或浅杂质的发光; 而在 x 接近 1 时, 发光峰主要来源于 Te 等电子陷阱.

1 样品与实验

用 VG V80H MBE 系统, 在(001)晶向的半绝缘 GaAs 衬底上生长实验用的样品, 详细

* 国家自然科学基金(编号 69576030)资助项目
稿件收到日期 1997-12-17, 修改稿收到日期 1998-03-20

表 1 ZnS_xTe_{1-x} 三元混晶样品的结构参数和有关光学特性
Table 1 The structure parameters and optical properties of ZnS_xTe_{1-x} samples

样品	组分 x	厚度 (μm)	类 ZnTe 模 (cm^{-1})	类 ZnS 模 (cm^{-1})	E_{PL} (eV)	E_{PL+e} (eV)	E_g (eV)
1	0.00	2.9	206.5		2.375		2.392
2	0.02		206.6		2.317	2.365	2.362
3	0.04	0.52	205.5		2.260		2.334
4	0.15	1.8	206.6	282.8	2.193	2.226	2.225
5	0.25	1.4	197.1	291.8	2.136	2.174	2.189
6	0.29	1.3	196.0	297.4	2.128	2.166	2.191
7	0.53	1.5	198.8	314.2	2.143	2.226	2.407
8	0.70	0.36	206.6	323.1	2.210	2.336	2.769
9	0.79	1.6		331.0	2.297	2.441	3.030
10	0.92	2.8		339.9	2.537		3.494
11	0.98	1.85			2.715		3.747
12	0.99	0.97			2.721		3.768

的样品制备已有报道^[10]. 除个别样品外, 外延层厚度约为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 组分值在 $0\leq x < 1$ 范围内均匀分布, x 用能量色散 X 谱仪测得. 具体的样品参数列于表 1. 喇曼散射实验使用 Jobin-Yvon 公司的 T64000 型喇曼光谱仪, 激发光为 Kr^+ 激光器的 413.1nm 线, 激光功率约 60mW . 低温光致发光及光致发光的温度调制在自行设计的显微光路系统上进行, 激发光为 Kr^+ 413.1nm 线, 激光功率密度约 $10^2\sim 10^3\text{W}/\text{cm}^2$. 样品放在 APD 公司 CSW-202A 型 He 气闭循环低温系统的制冷头上, 测量温度范围 $10\sim 300\text{K}$ 连续可调. 光致发光信号经 Jobin-Yvon 公司的 HRD-2 型双光栅单色仪分光后, 由 RCA 公司的 C31034 型 GaAs 阴极光电倍增管收集, 用 PAR 公司的 1140A 型光子计数系统采集数据. 光致发光在背散射和边发射两种配置下进行, 在边发射的情况下, 我们从样品的侧边接收出射光, 以消除干涉效应的影响.

2 结果与讨论

根据 Chang 和 Mitra 的简单的质量差理论^[12,13], ZnS_xTe_{1-x} 三元混晶应具有双模行为. 图 1 给出在室温和常压下不同组分 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的喇曼散射谱, 各谱的强度为归一化强度. 除了 ZnTe 纯晶样品外, 各样品的喇曼散射谱均由两个模组成, 其中一个模的相对强度随着 S 组份 x 增加而增强, 另一模的相对强度随着 x 增加而减弱, 这与 Jin 等^[11]得到的结果相似.

图 2 为模频的组分关系, 图中实线是最小二乘法线性拟合各模的频率而得. 可见随 x 的增加, 一个模的频率从 S 在 ZnTe 中的局域模

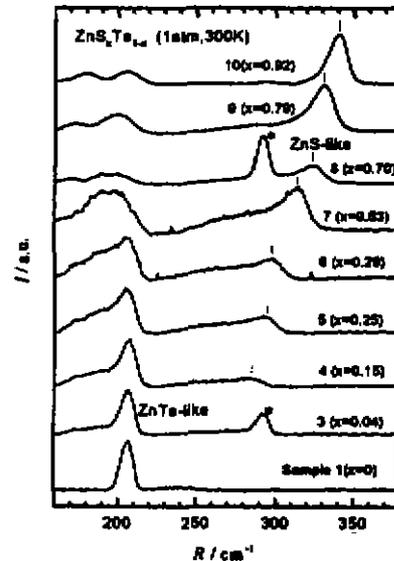


图 1 室温和常压下不同组分 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的喇曼散射光谱
Fig. 1 Spectra of Raman scattering of the ZnS_xTe_{1-x} samples

(278cm^{-1})过渡到纯晶 ZnS 的 LO 声子模 (348cm^{-1}); 另一个模的频率从纯晶 ZnTe 的 LO 声子模 (205cm^{-1}), 过渡到 Te 在 ZnS 中的带隙模 (200cm^{-1}). 我们指认前者为类 ZnS LO 声子模, 后者为类 ZnTe LO 声子模, 其中类 ZnS 的 LO 声子模的相对强度随着 x 增加而增强, 模频逐渐趋近纯晶 ZnS 的 LO (Γ) 声子模的频率值; 而类 ZnTe 的 LO 声子模的相对强度随着 x 增加而减弱, 但模频变化不大, 大体上近似纯晶 ZnTe 的 LO (Γ) 声子模的频率值. 对样品 3 和样品 8, 在 292cm^{-1} 处的峰 (图中 * 所示) 是来自衬底 GaAs 的 LO 声子模^[14], 该峰只出现在这两个样品中, 主要是由于它们的外延层较薄所致.

图 3 中实线为 10K 下不同组份的

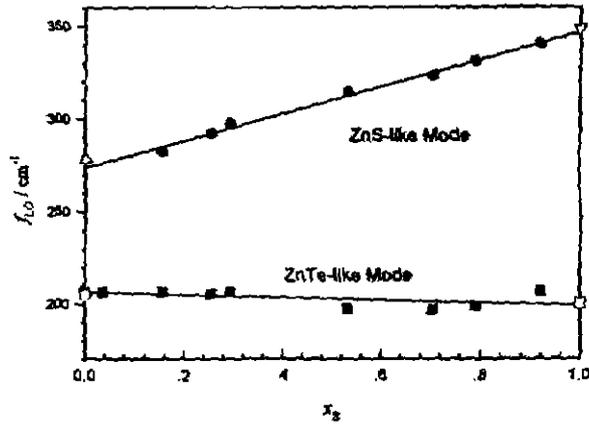


图 2 $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶的类 ZnTe LO 声子 (■) 和类 ZnS LO 声子 (●) 模的频率随组分的变化 (Δ 为 S 在 ZnTe 中的局域模, \square 为 Te 在 ZnS 中的带隙模)
Fig. 2 The frequencies of ZnTe-like LO phonon mode (■) and ZnS-like LO phonon mode (●) in $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ as a function of composition x (Δ represents the local mode of S in ZnTe, \square represents the gap mode of Te in ZnS)

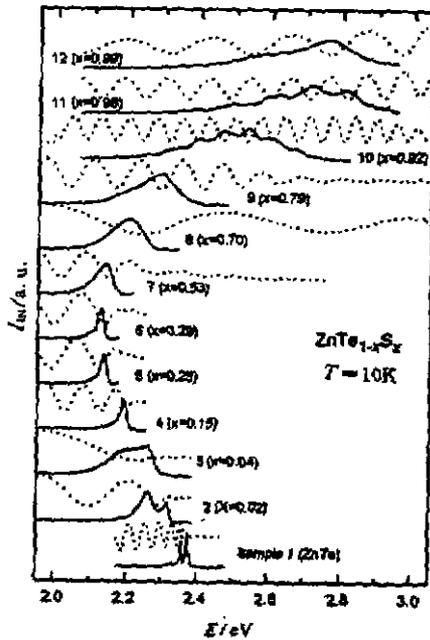


图 3 10K 下不同组分 $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶的光致发光谱 (实线) 及反射谱 (虚线)
Fig. 3 PL spectra (solid line) and reflection spectra (dotted line) of $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ at 10K

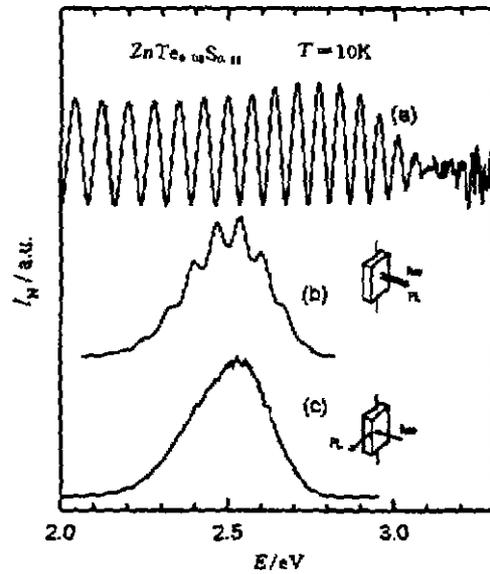


图 4 10K 下样品 10 ($\text{ZnS}_{0.82}\text{Te}_{0.98}$) 的 (a) 反射谱, (b) 背散射配置下的光致发光谱, (c) 边发射配置下的光致发光谱
Fig. 4 (a) Reflection spectrum (b) PL spectrum in backscattering (c) PL spectrum in edgeemission mode of sample $\text{ZnS}_{0.82}\text{Te}_{0.98}$ at 10K

ZnS_xTe_{1-x}混晶的归一化 PL 谱,样品 1 为标准的纯晶 ZnTe 的 PL 谱^[15,16],样品 2 和样品 3 的 PL 谱主要由两个峰组成,能量较高的发光峰很可能来自于自由态到束缚态的跃迁,能量较低的发光峰具有施主-受主对发光的性质,可认为是等电子中心到受主的发射^[17],样品 4~9 的 PL 谱由一个峰组成,峰的半宽随组分增大而增大,在 x 接近 1 的几个样品的 PL 谱中,出现了周期性的多峰结构,在以前的一些报导^[10]中也提到过这一现象.为了解这些多峰结构的来源,我们测量了所有样品的反射谱(虚线),发现大组分样品中出现的多峰结构与反射谱的周期性结构相互对应,因此可以确认这些多峰结构是由于薄膜干涉效应引起的.

为消除干涉效应,我们采用了边发射收集方法,即激发光垂直样品表面入射,而探测器从样品边缘接收出射光,如图 4(a)、(b)分别为在通常的背散射配置下的反射谱和 PL 谱,(c)为边发射配置下的 PL 谱,比较(b)和(c)可清楚地看到:通过边发射配置可成功地消除干涉效应的影响,从而获得精确的发光峰位置.

ZnS_xTe_{1-x}混晶的带隙可描述为

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - b)x + bx^2, \quad (1)$$

其中 $b=0.3\text{eV}$, E_A 和 E_B 分别取 2.392 和 3.83eV ^[18],为纯晶 ZnTe 和纯晶 ZnS 的带隙.

图 5 中实线是由式(1)给出的混晶带隙的组分关系,数据点是我们的测量结果.从图可见,发光峰峰值能量与相应的带边相比较,在 x 值较小($x < 0.3$)的一端,发光峰与带边很接近,而在 x 较大($x > 0.3$)的一端,发光峰能量明显低于带边.

Iseler^[19]等人曾报导在 3.1 和 2.7eV 处分别发现 ZnS 中的单 Te(Te_1)和双 Te(Te_2)等电子陷阱的发光,当 Te 的浓度较小时只能观测到 Te_1 的发光,Te 的浓度较大时只能观测到 Te_2 的发光^[20].Heimbrot W^[21]等人又在 Te 浓度更大一些($>3\%$)的样品中发现了 2.55eV 处的 Te_2 等电子陷阱的发光.我们在 x 接近 1 ($0.8 < x < 1$)的 3 块样品中观察到了 Te 等电子中心的发光峰;对样品 11 和 12 都观察到了约 2.7eV 处的双 Te 发光峰;对样品 10 发现了 2.54eV 处的 Te_3 陷阱的发光.为进一步了解这些发光峰的来源,我们研究了发光的温度特性,以图 6 中两个样品为例,随温度升高发光峰的位置发生红移.

图 7 为样品 1、2、4~9、11 发光峰能量的温度关系,图中实线为最小二乘法对实验数据的拟合,图中虚线是由样品拟合曲线垂直平移而得.直接带隙的温度特性可描述为^[22]

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{2\alpha_B}{\exp(\theta_B/T) - 1}. \quad (2)$$

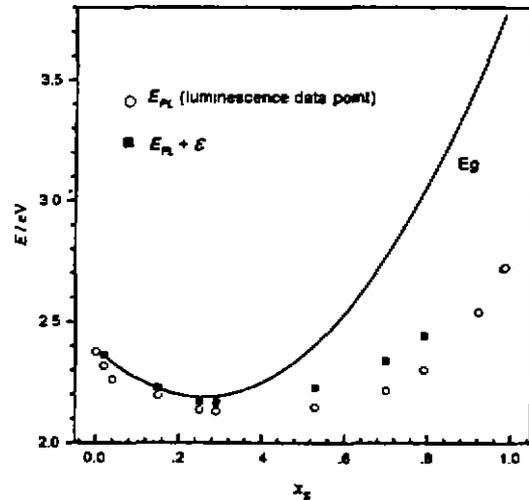


图 5 10K 下 ZnS_xTe_{1-x}混晶的光致发光峰能量位置的组分关系

Fig. 5 The composition dependence of luminescence peak energy of ZnS_xTe_{1-x} at 10K

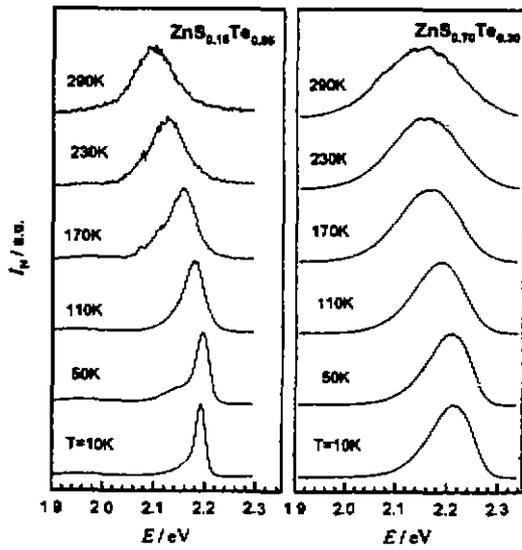


图6 样品4 ($ZnS_{0.15}Te_{0.85}$) 和 8 ($ZnS_{0.70}Te_{0.30}$) 在 10~300K 范围内不同温度下的光致发光谱
Fig. 6 PL spectra obtained over a temperature range from 10K to 300K for sample 4 ($ZnS_{0.15}Te_{0.85}$) and sample 8 ($ZnS_{0.70}Te_{0.30}$)

其中 $E_0(0)$ 代表 $T=0$ 时的带隙能量, α_B 表示电声子相互作用的平均强度, θ_B 表示平均声子温度. 样品 1 ($ZnTe$) 的实验结果很好地满足上述关系, 拟合曲线用图 7 中实线表示. 将样品 1 的拟合曲线作竖直平移即可得到与样品 2 和 4 的实验结果十分吻合的拟合曲线(虚线所示). 可见样品 2、4 具有与样品 1 相同的温度特性. 样品 5 的温度特性也可以用方程(2)拟合, 但拟合参数略有不同. 样品 7、8、9、11 的温度特性与带边有较大不同, 我们只对其作了简单的线性拟合, 如图 7(b) 中实线所示. 发光峰随温度红移的速度明显减慢, 尤其当 x 接近 1 时, 发光峰的能量随温度只有很小的变化. 这些结果表明, 在 $x < 0.3$ 的样品中, 发光峰与带边或一浅能级有关; 而 $x > 0.3$ 的样品中, 发光峰主要来源于一深能级.

图 8 显示了其中两个样品的发光峰积分强度随温度的变化情况, 图中实线为用式(3)对实验数据的拟合曲线. 在高温区域, 由于热激发无

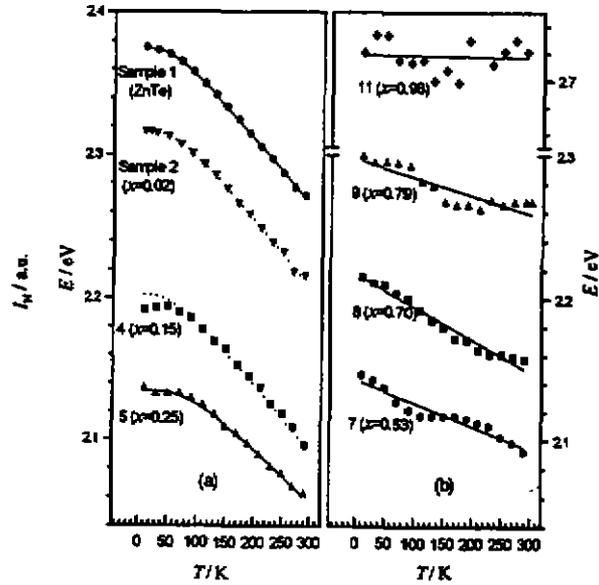


图 7 (a) S 组分较低样品和 (b) S 组分较高的样品的光致发光能量随温度的变化曲线
Fig. 7 The experimental temperature dependence of PL peak energy of ZnS_xTe_{1-x} samples with (a) low S compositions and (b) high S compositions

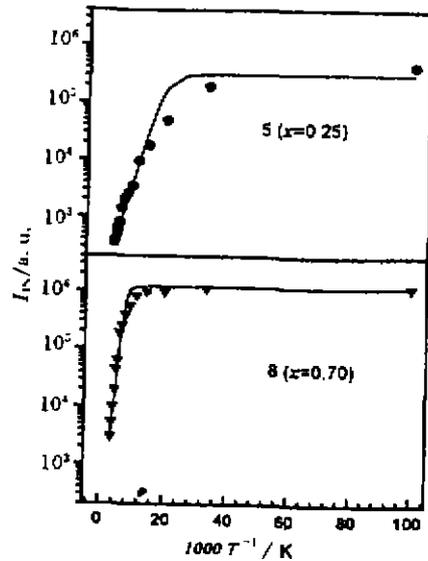


图 8 样品 5 和 8 的光致发光峰积分强度随温度的变化
Fig. 8 Temperature dependence of PL intensity of samples 5 and 8

辐射复合,发光峰的积分强度随温度呈指数衰减. PL 峰积分强度随温度的变化可描述为^[20]

$$I(T) = I(0) / \left\{ 1 + \text{sexp} \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right) \right\}, \quad (3)$$

其中 $\text{sexp}(-\epsilon/kT)$ 为无辐射跃迁几率, ϵ 为激活能. 通过对高温区域的线性拟合, 可以得到激活能 ϵ . 图 8 中实线是按式(3)对实验数据的最小二乘法拟合结果. 温度升高时, 样品 3 的发光峰的强度非常弱, 样品 10~12 的发光峰强度几乎不变, 因此我们无法计算这 4 个样品的激活能. 表 1 列出拟合的激活能 ϵ , 为了对照, 还列出激活能与发光峰能量的和 $E_{PL} + \epsilon$. 我们将发光峰能量加上激活能后的能量与带边比较, 如图 5. 发现在 $x < 0.3$ 的一端, 发光峰加上激活能后基本与带边吻合, 说明该激活能就是浅杂质的束缚能; 而在 $0.3 < x < 0.8$ 的一端, 发光峰加上激活能后仍然与带边相差很大, 说明在这个区域, 我们测量得的激活能并不是该发光峰所在能级到导带底的激活能, 而可能是到另一能量较高能级的激活能.

3 结论

我们研究了 ZnS_xTe_{1-x} 混晶的拉曼散射和光致发光, 结果证明 ZnS_xTe_{1-x} 混晶具有双模行为, 光致发光的机制依赖于混晶的组分, 在 x 较小的样品中, ZnS_xTe_{1-x} 的发光主要来源于混晶发光或浅杂质发光, 而在 x 接近 1 ($0.8 < x < 1$) 的样品中, 发光主要来源于束缚在 Te 等电子陷阱上的自陷激子的辐射复合.

REFERENCES

- 1 Lee D, Mysyrowicz A, Nurmikko A V, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 1475
- 2 刘南竹 Q, Lee D, Nurmikko A V, et al. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**: 3137
- 3 Yao T, Kato M, Davies J J, et al. *J. Crystal Growth*, 1988, **86**: 552
- 4 Reznitsky A, Permogorov S, Berbin S, et al. *Solid State Commun*, 1984, **52**: 13
- 5 Hill R, Richaredson D. *Thin Solid Films*, 1973, **15**: 303
- 6 Hill R, Richaredson D. *J. Phys. C*, 1973, **6**: L115
- 7 Tokumitsu Y, Kitayama H, Kawabuchi A, et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2(lett)*, 1989, **28**: 345
- 8 Tokumitsu Y, Kitayama H, Kawabuchi A, et al. *J. Crystal Growth*, 1990, **99**: 455
- 9 Yokogawa T, Marusawa T. *J. Crystal Growth*, 1992, **117**: 480
- 10 Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 1915
- 11 JIN Cai-Xia, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 3465
- 12 Peterson D L, Petrou A, Giriat W, et al. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**: 1160
- 13 Chang I F, Mitra S S. *Phys. Rev.*, 1986, **72**: 942
- 14 Pizani P S, Mlayah A, Groenen J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(15): 1972
- 15 Feldman R D, Austin R F, Bridenbaugh P M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 1198
- 16 Wilson B A, Bonner C E, Feldman R D, et al. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 3210
- 17 Lam S B, Sou I K, Ge W K, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**: No. 15 10035
- 18 Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology*. Springer-Verlag; New Series, 1982, Vol. 17b
- 19 Iseler G W, Strauss A J. *J. Lum.*, 1970, **3**: 1
- 20 Fukushima T, Shionoya S. *J. Appl. Phys.*, 1973, **12**: 549
- 21 Heimbrodt W, Goede O. *Phys. State. sol. (b)*, 1986, **135**: 795
- 22 Lautensclager P, Garriga M, Logothetidis S, et al. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**: 9174

OPTICAL PROPERTIES OF ZnS_xTe_{1-x} MIXED CRYSTALS*

LIU Nan-Zhu ZHU Zuo-Ming LI Guo-Hua

HAN He-Xiang WANG Zhao-Ping

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

GE Wei-Kun SOU I K

(Department of Physics, Hong Kong university of Science and Technology,
Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract The Raman scattering and the photoluminescence (PL) of ZnS_xTe_{1-x} mixed crystals grown by MBE, covering the entire composition range ($0 \leq x < 1$), were investigated. The results of Raman studies show that the phonons in ZnS_xTe_{1-x} mixed crystals display two-mode behavior. In addition, photoluminescence spectra obtained in backscattering and edge-emission geometries, reflection spectra and the temperature dependence of the photoluminescence of ZnS_xTe_{1-x} from 10 to 300K were employed to find out the origins of PL emissions in ZnS_xTe_{1-x} with different x values. The results indicate that the emission bands, for the samples with small x values, can be related to the band gap transitions or a shallow level emission center, while for the samples with large x values, they are designated to strong radiative recombinations of Te isoelectronic centers.

Key words ZnS_xTe_{1-x} mixed crystals, photoluminescence, Raman scattering.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China
Received 1997-12-17, revised 1998-03-20