

光激发半导体的光谱学研究

H. Nakata

(Department of Physics, College of General Education, Osaka University,
Toyonaka, Osaka 560, Japan)

摘要: 在高强度光激发的 Ge、GaAs 和 ZnSe 中观察到电子-空穴等离子体. 采用远红外磁光吸收和光致发光两种手段研究了等离子体的空间膨胀. 将 Ge 的远红外磁光吸收谱中的一个低磁场峰指认为快速扩展的电子-空穴-等离子体中的空穴在价带间的跃迁, 用磁场限制扩散模式解释了时间和空间分辨测量结果. 半绝缘 GaAs 中电子-空穴-等离子体的膨胀与扩散常数有关, 而扩散常数取决于激发强度, 这就提示了膨胀是由于“声子风”(phonon wind)而引起的. 在用 MOVPE 方法生长的 ZnSe 外延层中也观察到均匀的等离子体. 用非-k 选择定则能很好地拟合光致发光谱线型, 多体效应引起的带隙收缩与在其它 II-VI 族化合物中观察到的类似, 并首次观察到 ZnSe 外延层中的电子回旋共振.

关键词: 磁光吸收, 光致发光, 光激发半导体, 等离子体.

引言

目前, 一些直接带隙半导体 (例如 GaAs, CdS, GaSe 等) 中的电子-空穴-等离子体 (EHP) 已得到充分的证实, 而在低温下的间接带隙半导体中尚未观察到 EHP^[1~4], 主要原因是它的光致发光谱与自由激子以及电子-空穴滴 (EHD) 相交迭^[5]. 我们曾尝试过用远红外磁光吸收方法观察 Ge 的 EHP, 并成功地观察到 Ge 中与自由激子和 EHD 完全分开的 EHP. Schowalter 等人测得受到非均匀应力的 Ge 的发光, 并用激子、EHD 和 EHP 三相模型分析了测量数据^[5], 还描述了这种系统的位相图. 而我们的研究工作则侧重于 EHP 的空间运动. 空间分辨实验结果表明, 快速膨胀 EHP 的谱峰位置接近零磁场, 而高磁场阻止了 EHP 的快速扩散. 在 EHP 中, 空穴在价带间的跃迁是导致远红外吸收的原因.

已报道过用多种实验技术 (如光致发光, 放大光谱等等) 对 GaAs 的 EHP 进行了研究^[1,2]. 在 GaAs 外延层中观察到了 EHP 和激子-激子散射的自发发射和受激发射的 4 种信号. 目前认为直接带隙半导体中不存在 EHD, 但有一些小组已开展了对其 EHP 膨胀

的研究,提出了用“声子风”和载流子-载流子散射模型来解释扩散常数与激发强度的相关性^[6,7]。我们观察到的光致发光峰被指认为 EHP 的自发发射,光致发光强度对激发强度的相关性可以用 EHP 的扩散及扩散常数对激发强度的相关性来解释。

ZnSe 外延层是制作蓝光发光二极管的一种有发展前途的材料,我们研究过用金属有机汽相外延 (MOVPE) 方法在 GaAs 衬底上生长的 ZnSe 外延层的光致发光回旋共振^[8]。在高强度光激发的样品中观察到一个很强的光致发光峰,并被指认为是 EHP 的自发发射。其线型用非- k 选择矩阵元拟合得很好,没有出现尾态。我们估算了 ZnSe 外延层中由于多体效应引起的带隙收缩,它可以和在其它 III-V 和 II-VI 族化合物中观察到的带隙收缩相比拟^[1~3]。在薄的外延层中产生了均匀的 EHP。我们首次在微波吸收测量中观察到 ZnSe 外延层的电子回旋共振,而 Ohyama 等人曾通过远红外和微波磁光吸收观察到 ZnSe 体材料的回旋共振^[8]。

1 Ge 的 EHP 远红外磁光吸收

本实验使用的是纯 Ge 样品,其残余杂质浓度为 $\sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$,用 Xe 闪光灯和脉冲远红外激光器分别作为激励源和探测光源。将样品置于超导磁体内腔的中心位置,激发源通过一根石英棒激发样品,远红外辐射用 InSb 探测器探测,探测使用的持续电流由超导磁体产生。

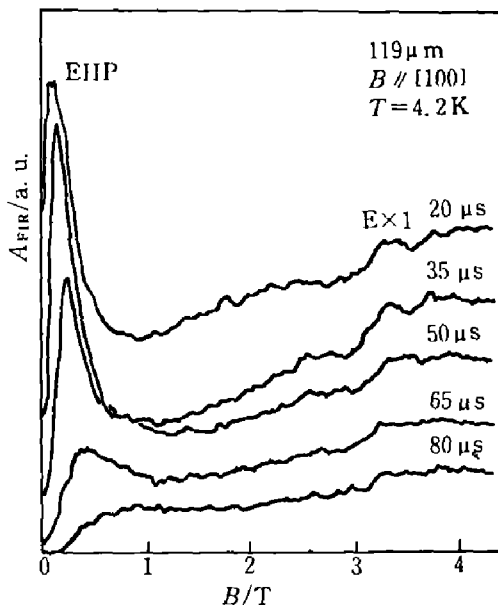


图1 光激发薄 Ge 样品的时间分辨远红外磁光吸收谱, EHP 峰是空穴的价带间跃迁, E_{x1} 峰是激子的塞曼吸收

Fig. 1 Time-resolved far-infrared magneto-absorption of photo-excited thin Ge sample, EHP is intervalence band transition of holes and E_{x1} is exciton Zeeman absorption

我们在 4.2K 的 $119 \mu\text{m}$ 吸收测量中,在厚 Ge 样品 EHD 吸收谱上部观察到塞曼吸收^[10]。而对于薄的 Ge 样品,除了一个宽的 EHD 吸收之外,还在低磁场范围出现一个锐峰,激子吸收强度急剧下降,如图 1 所示。锐峰的衰减比 EHD 引起的宽吸收峰的衰减更快,该峰的位置随着时间推延向高磁场移动。由于自由激子在厚样品中是占优势的,因此锐峰不是由于激子吸收引起的。我们也可以排除 EHD 引起的可能性,因为我们在温度为 2K 时未能观察到这一锐峰,但在 6K 以上却观察到了,而 EHD 的临界温度为 6K,如图 2 所示。引起这一锐峰的第三个可能性是 EHP,由此,我们将它指认为 EHP。我们推测价带间的跃迁是导致这一 EHP 峰的原因,但我们不能用均匀 EHP 来解释这个低磁场峰。

另外还进行了 EHP 的单轴应力效应实验,该实验采用 Voigt 位形,磁场和应力均沿 $\langle 111 \rangle$ 方向施加。图 3 为应力测量的实验结果,低磁场峰的强度随应力增加而减小,这一现象可

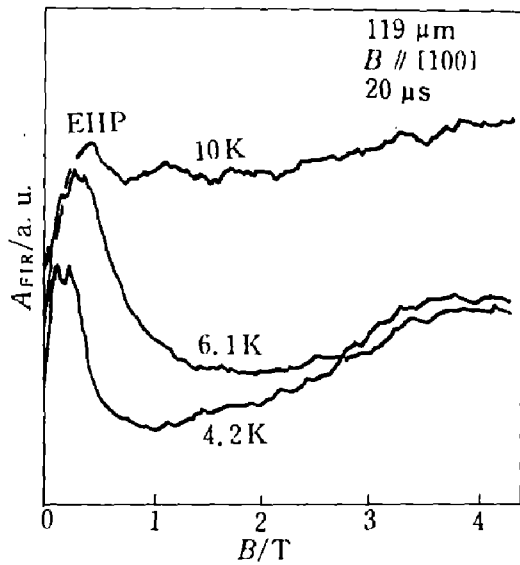


图2 光激发薄 Ge 样品在不同温度下的远红外磁光吸收

Fig. 2 Far-infrared magneto-absorption of photo-excited thin Ge sample at different temperature

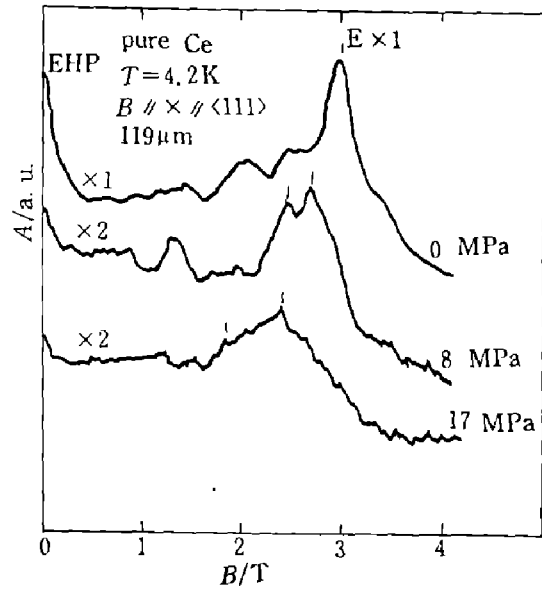


图3 单轴应力对光激发 Ge 样品远红外磁光吸收的影响

Fig. 3 Effect of uniaxial stress on far-infrared magneto-absorption of photo-excited Ge

解释为由于重空穴与轻空穴能带间的间距随应力的增加而加宽所致。

2 半绝缘 GaAs 中的 EHP 膨胀

采用未掺杂的半绝缘 GaAs 体材料和外延层作为实验样品，体材料是用液体包复的切克劳斯基 (LEC) 技术生长的。为进行低激发光致发光 (PL) 测量，我们使用了波长 $\lambda = 488$ nm、功率为 200 mW 的 Ar^+ 激光器，PL 信号由一个 77 K 致冷的 Ge-PIN 光电二极管探测。在进行高激发测量时，用波长 $\lambda = 590$ nm、功率为 5 MW、脉宽为 10 ns 的脉冲染料激光器激励样品，其脉冲重复率为 30 Hz，并用一个透镜将激光聚焦在样品上。

图 4 表示在 4.2 K 温度下，用 Ar^+ 激光器或染料激光器激励的 GaAs 体材料的 PL 光谱。未能观察到自由激子峰，但在用 Ar^+ 激光器作激发源的测量光谱中得到了几个与杂质有关的峰。在体材料样品中，高的杂质浓度阻止了自由激子的形成。我们将观察到的 ~ 1.49 eV 峰指认为电子从导带至受主和施主至受主 (D^0, A^0) 间的跃迁。实验中还观察到其它一些小峰，如束缚激子 BE 和 (e, A^0) 的 LO 声子复制。

还观察到由染料激光器激发的一个 EHP 宽峰，峰的位置为 ~ 1.504 eV，该峰是由于高激发强度引起的。对于高强度光激发的 GaAs 样品，引起这一范围的发光有四种可能性：第一是激子-激子散射的自发发射，第二是激子-激子散射的受激发射，第三是 EHP 的自发发射，第四是 EHP 的受激发射。由于我们没有在体材料样品中观察到自由激子峰，因此可以排除激子-激子散射的可能性，应将该峰指认为 EHP 的自发发射或受激发射。

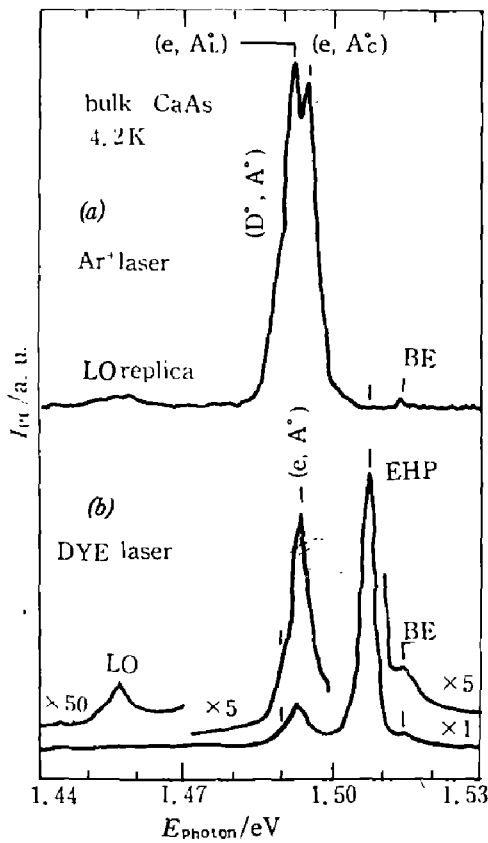


图4 4.2K 时在高强度光激发和低强度光激发下的半绝缘 GaAs 的 PL 光谱
Fig. 4 PL spectra from semi-insulating GaAs under low and high excitations at 4.2K

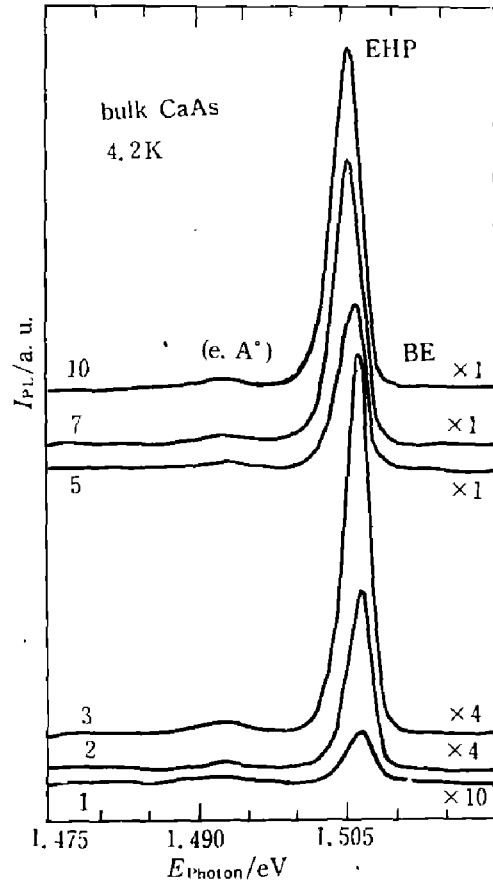


图5 4.2K 时不同激发强度下半绝缘 GaAs 的 EHP 发光光谱
Fig. 5 Luminescence spectra of EHP in semi-insulating GaAs under different intensities of excitation at 4.2K

我们在实验中改变染料激光器的激发强度，观察到不同强度下与杂质相关的峰和 EHP 峰，如图 5 所示。标记为 (e, A^0) 的杂质相关峰的强度并不强烈依赖于激发强度，而 EHP 峰的强度 I_{PL} 与激发强度 I_{ex} 则存在着关系式： $I_{PL} \propto I_{ex}^2$ ^[8]。590nm 激励光对 GaAs 样品的穿透深度约为 200nm，也就是仅有靠近样品表面的区域受到激光的激励，其载流子在样品中的分布是不均匀的，当我们提高激发强度时，由 EHP 占据的区域发生了膨胀，使大多数载流子从表面区域逸出。

在 4.2K 温度时，在低于 $3.5 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激发强度下，EHP 峰的线宽均保持不变，峰的位置也没有改变。我们将实验结果与已发表的有关 EHP 受激发射的数据进行了对照，排除了该峰是由于 EHP 的受激发射引起的可能性^[1]。鉴于此，我们可以得出结论：该峰起源于 EHP 的自发发射。峰的位置和线宽均为等离子体中电子-空穴对的密度的函数，实验结果表明，在激发强度低于 $3.5 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，电子-空穴对的密度保持不变。

图 6 表明 EHP 光致发光谱与激发强度的关系，可看出 EHP 线型具有低能量尾翼，是不对称的，这是简并等离子体的特性。当激发强度高于 $5 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，峰位置移向低能端。由于等离子体中载流子的多体效应引起了能带的重整化，在低于能隙的位置上观察到 EHP 发光。当我们提高激发强度时，重整化作用加强了，使该峰移向低能端，而且

峰的线宽也随激发强度的增强而增大. 峰的移动和线型增宽都表明了等离子体中电子-空穴对密度的增加. 但与杂质相关的峰 (e, A°) 在各种情况下均未发生移动.

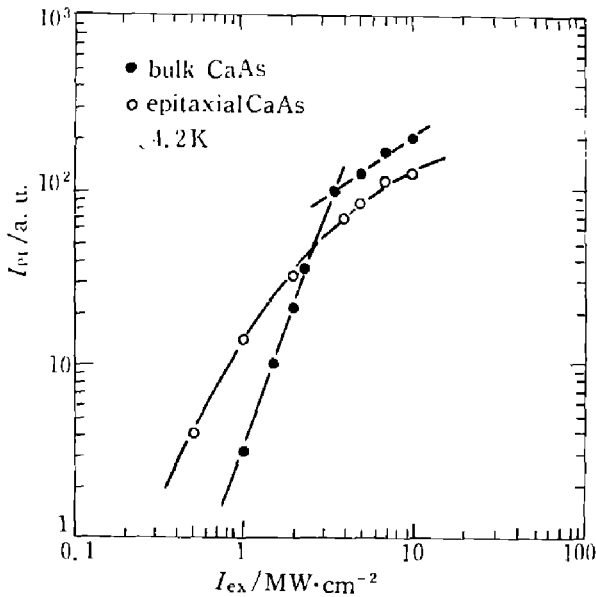


图 6 EHP 的 PL 峰随激发功率的变化
Fig. 6 PL peak intensity of EHP plotted as a function of excitation power

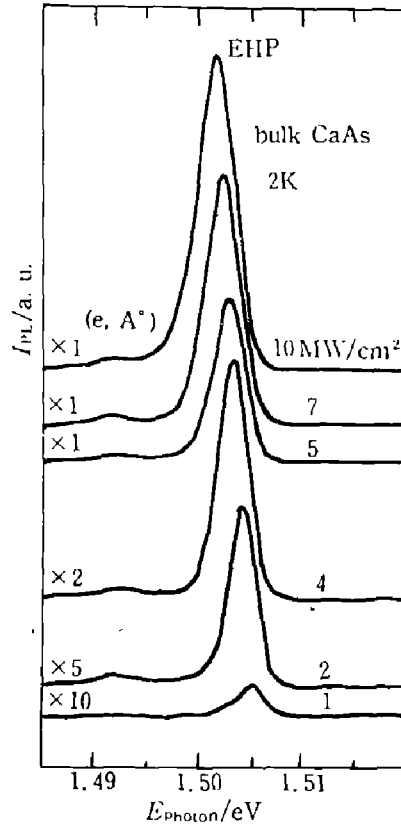


图 7 2K 温度时在不同激发强度下半绝缘 GaAs 的 EHP PL 光谱
Fig. 7 PL spectra of EHP in semi-insulating GaAs under different excitation intensities at 2K

在 2K 温度下, 在 GaAs 体材料中观察到的 EHP 发光如图 7 所示, 由图可知, 即使在低激发强度下, 峰仍向低能端移动. 由于在 2K 温度时 EHP 的膨胀比在 4.2K 时慢, 所以 2K 下的 EHP 局部密度平缓增加, 峰的线宽随激发强度的变化与峰的移动一样. 因为在 2K 时观察到的线宽比在 4.2K 时宽, 所以观察到的等离子体是简并的. 如果该峰是由未简并的等离子体引起, 那么在较高温度的线宽应该比较低温度下的宽.

3 MOVPE 方法生长的 ZnSe 外延层的电子回旋共振和光致发光

本工作使用的样品是用 MOVPE 方法在 GaAs 衬底上生长的 ZnSe 外延层. 我们在这项研究中进行了两种实验, 即光致发光试验和微波磁光吸收实验. 在光致发光测量中, 用峰值功率为 2kW 的脉冲 N₂ 激光器激励厚度为 4.4μm 的样品, 用光电倍增管探测发散光; 在微波磁光吸收测量中, 用 Xe 闪光灯激发厚度为 21μm 的样品, 用频率为 35GHz 微波作为探针.

图 8 是 ZnSe 外延层在液 He 温度下的光致发光谱, 在低激发强度下观察到的两个自由激子峰和两个束缚激子峰如图 8 所示, 由于 GaAs 和 ZnSe 之间的晶格失配产生的应

力, 自由激子峰和束缚激子峰都分裂成两个峰^[12]. 自由激子峰的出现保证了外延层的高质量. 在 2K 温度下, 一个新的标记为 EHP 的宽峰出现在能量低于束缚激子峰处, 该峰随着激发强度的增强而向低能端移动并展宽, 我们将该峰指认为 EHP 的自发发射, 其线型用简化模型拟合, 没有采用 k-选择定则^[8].

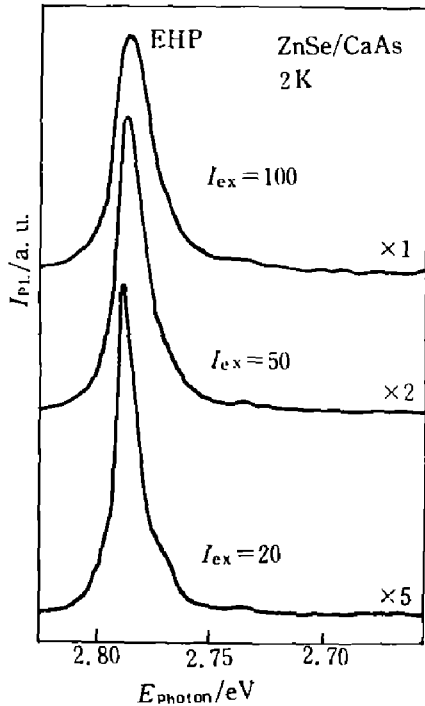


图 8 高强度光激发 ZnSe 外延层的发光谱. 激发源为脉冲 N₂ 激光器
Fig. 8 Luminescence spectra from highly photo-excited ZnSe epitaxial layer, the sample is excited by pulsed N₂ laser

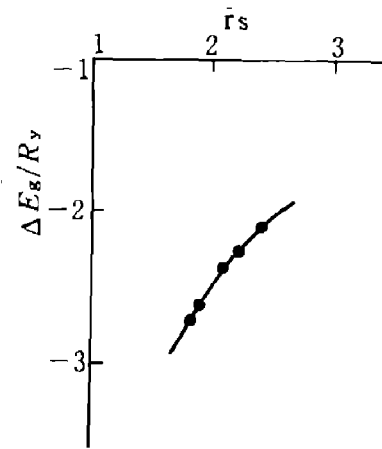


图 9 重整化带隙与简约电子-空穴间距 r_s 的关系, 图中实线是用简单模型计算的结果
Fig. 9 Renormalized band gap energy plotted against reduced electron-hole distance r_s , the solid line is the result calculated by a simple model

线型的主要部分都拟合得很好, 但在峰的尾翼存在着一些偏离. 我们估算了重整化带隙能级 E_g' , 费密能级 E_F' 和 E_F'' , 及有效温度 T_e . 图 9 给出了带隙能量移动量 $\Delta E_g = E_g' - E_g$ 与简约的电子-空穴间距 r_s 之间的关系, 这里 r_s 是以激子的有效玻尔半径 (4.5 nm) 为单位度量的, 能量单位是激子的有效里德伯单位 (20 meV). 图中实线是基于局部势近似计算的结果^[13]. 我们的实验数据与其它一些 II-VI 族化合物的观测结果符合得很好, 而简单的理论估算还不能定量地解释我们的数据. 当有效温度 T_e 增加到 30K 时, 电子-空穴对密度从 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

我们计算了光致发光强度与激发强度的关系, 计算值与测量值符合得很好, 这就证实了外延层中载流子分布的均匀性. 我们对体材料的计算结果与测量值则符合得不好.

图 10 表明了 ZnSe 体材料和外延层样品在 4.2K 温度下的电子回旋共振峰. 它们的共振磁场几乎完全相同, 但外延层的电子回旋共振线宽比 ZnSe 体材料宽, 而回旋共振线宽取决于中性的杂质-电子散射. 我们估算的 ZnSe 外延层和体材料的过剩施主浓度分别为 $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

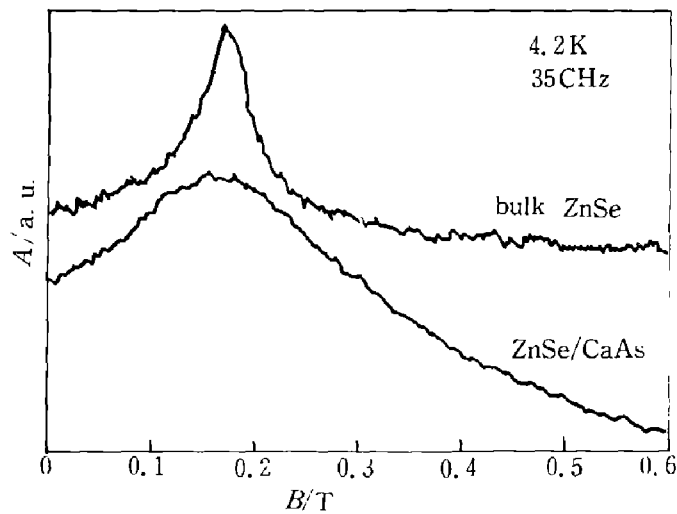


图 10 ZnSe 的体材料和外延层的电子回旋共振峰

Fig. 10 Electron cyclotron resonance peaks for bulk and epitaxial layer of ZnSe

4 结论

我们在 Ge、GaAs 和 ZnSe 三种半导体样品中观察到了 EHP. 在 Ge 的远红外磁光吸收测量中, 观察到低磁场区出现了一个锐峰, 该峰可归因于 EHP 中从重空穴到轻空穴的跃迁. 空间和时间分辨测量结果支持了我们对 Ge 样品建立的 EHP 快速膨胀模型.

我们将半绝缘 GaAs 中观察到的强发光指认为 EHP 的自发发射, 用等离子体膨胀分析了大部分数据. 扩散常数随激发强度的变化关系证实了“声子风”模型.

在 2K 温度下, 高强度光激发 ZnSe 外延层的发光可用 EHP 模型圆满地解释, 得到的重整化带隙表现出与其它 II-VI 族化合物几乎完全相同的趋势. 我们首次观察到 ZnSe 外延层的电子回旋共振.

致谢: 作者感谢与 E. Otsuka, T. Ohyama, K. Fujii 和 H. Kobori 的讨论, 感谢 T. Tomaru 和 A. Uddin 在技术上的帮助, 感谢 T. Yodo, K. Yamashita, M. Isshiki 和 K. Igaki 提供了 ZnSe 样品. 本工作得到联合国教科文组织专用设备资金的资助.

参考文献

- 1 Moriya T, Kushida T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1977, **43**: 1646
- 2 Hildebrand O, Goebel E O, Romanek K M et al. *Phys. Rev.*, 1978, **B17**: 4775
- 3 Swoboda H E, Sence M, Majumder F A et al. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 11019
- 4 Pavei L, Staehli J L, Capozzi V. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 10982
- 5 Schowalter L J, Steranka F M, Salamon M B et al. *Phys. Rev.*, 1984, **B29**: 2970
- 6 Smith L M, Preston J S, Wolfe J P et al. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 1862
- 7 Kuhn T, Mahler G. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 1194
- 8 Nakata H, Yodo T, Yamashita K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**: L720
- 9 Ohyama T, Sakakibara K, Otsuka E et al. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 6153
- 10 Nakata H, Otsuka E. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**: 5428

- 11 Tomaru T, Fujii K, Ohyama T et al. *Phys Rev.*, 1990, **B42**: 904
- 12 Shahzad K. *Phys. Rev.*, 1988, **B38**: 8309
- 13 Hedin L, Lundquist S. In : F Seitz, D Turnbull, H Ehrenreich eds, *Solid State Physics*, New York and London, 1969, 23, chap. 9

SPECTROSCOPY OF PHOTO-EXCITED SEMICONDUCTORS

H. Nakata

(*Department of Physics, College of General Education, Osaka University,
Toyonaka, Osaka 560, Japan*)

Abstract: Electron-hole plasma is observed in highly photo-excited Ge, GaAs and ZnSe. Two kinds of experimental methods, i.e. far-infrared magneto-absorption and photoluminescence have been applied to investigate the spatial expansion of plasmas. A low magnetic field peak in the far-infrared magneto-absorption of Ge is assigned to the intervalence band transition of holes in fast spreading electron-hole plasma. The results of time and space resolved measurements are explained by the model of magnetic field limited diffusion. The electron-hole plasma in a semi-insulating GaAs expands with the excitation intensity dependent diffusion constant. It suggests that the expansion is driven by phonon wind. Homogeneous plasma in a ZnSe epitaxial layer grown by the MOVPE method has been observed by the author. The photoluminescence lineshape is well fitted by the no-k-selection rule. The bandgap shrinkage due to many-body effect is analogous to that observed in other II-VI compounds. Electron cyclotron resonance has been first observed in the ZnSe epitaxial layer.

Key words: photo-excited semiconductors, electron-hole plasma, far-infrared magneto-absorption, photoluminescence.