

掺氮 ZnSe 外延层的光致发光研究*

朱作明 刘南竹 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)

王善忠 何力 姬荣斌 巫艳

(中国科学院上海技术物理研究所, 半导体薄膜材料研究中心,
红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

TN304.22
0472.3

摘要 报导了掺氮 ZnSe 外延层的光致发光, 研究了与氮受主有关的发光峰随温度和激发强度的变化关系, 10K 下施主-受主对发光峰随激发强度的增加向高能方向移动, 且峰强呈现饱和趋势, 在 10~300K 温度范围光致发光谱表明, 随着温度增加, 由于激子在受主束缚激子态和施主束缚激子态之间转移, 施主束缚激子发光峰强度相对受主束缚激子发光峰强度增加。

关键词 ZnSe:N, 光致发光, 束缚激子。

掺氮 硒化锌 外延层

引言

由于蓝绿光范围发光和激光器件发展的需要, 以 ZnSe 为基础的 II-VI 族化合物半导体材料的研究引起了人们的兴趣, 人们采用等离子体源掺氮的方法^[1,2], 成功地研制了低阻 p 型 ZnSe 材料, 从而在蓝绿光发光器件的研制方面取得了重要突破, 特别是在 1991 年实现了 ZnSe 基电注入蓝绿光波段激光二极管以后^[3,4], 对 p 型掺氮的 ZnSe 研究引起了人们的广泛关注, 近年来, 报道了不少有关氮掺杂的 ZnSe 的光致发光工作^[5~7], Kothandaraman 和 Neumark^[8]的研究认为 ZnSe 室温下蓝光发射的起源与施主束缚激子有关, 但目前对掺氮的 ZnSe 中施主束缚激子和 N 受主束缚激子的相互作用和影响的研究还很少。

本文报导了对掺氮的 ZnSe 外延样品的光致发光研究, 在掺氮的 ZnSe 样品的光致发光谱中观测到了与氮受主有关的发光峰; 在 10K 下变强度光致发光谱表明, 施主-受主对发光峰随激发强度的增加向高能方向移动, 且峰强呈现饱和趋势; 在 10~300K 范围内变温光致发光谱表明, 随着温度的增加, 由于激子在受主束缚激子态和施主束缚激子态之间的转移, 相对于受主束缚激子发光峰强度施主束缚激子发光峰强度增加。

1 样品与实验

测量用 ZnSe 样品用改进的国产 FW-III 型 MBE 系统, 衬底为 [001] 晶向的半绝缘 GaAs, 首先生长约 100nm 的 GaAs 缓冲层, 然后生长约 1 μ m 厚的 ZnSe 外延层, 采用等离子体活性氮源实现 ZnSe 外延层的 p 型掺杂, 样品详细的制备工艺和生长过程见文献[9]。

* 国家自然科学基金(编号 69776012 和 69576030)资助项目
稿件收到日期 1998-02-10, 修改稿收到日期 1998-06-25

光致发光变温度光谱和变强度光谱用自行设计的显微光路系统进行. 样品放在 CSW-202A 型 He 气闭循环低温系统的制冷头上, 测量温度为 10~300K 连续可调. 从氦离子激光器发出的 406.7nm 线经显微镜聚焦在样品上, 激发功率密度约 $10^{-1} \sim 10^3 \text{W/cm}^2$, 用衰减片改变光激发强度. 由样品发出的荧光信号也由显微镜收集, 经 JY-HRD-2 型双光栅单色仪分光后, 由 C31034 型 GaAs 阴极光电倍增管收集, 1140A 型光子计数系统采集数据.

2 实验结果及讨论

图 1 给出未掺杂 ZnSe 外延参考样品和 ZnSe:N 的 N4、N5 样品在 10K 下的光致发光谱, 谱线强度按最强峰的峰值强度归一化. 在未掺杂 ZnSe 样品中观测到的 3 个发光峰 I_2 、 I_1 和 Y_0 分别对应于中性施主杂质束缚激子、本征缺陷上的受主束缚激子和由线位错散射的自由激子发光^[1,10~12]. 在掺氮 ZnSe 样品中除了同未掺杂样品相应的发光峰外, 还观察到与掺氮有关的发光峰 I_1 、DAP 和 FA. 通常认为^[1,5], N 原子在 ZnSe 中将取代 Se 原子的位置而引入离化能约 110meV 的浅受主能级. 根据这 3 个发光峰的能量位置和声子伴线特征, 我们把 I_1 峰指认为 N 受主束缚激子复合发光, DAP 峰指认为施主-受主对复合发光, FA 峰指认为导带中自由电子与受主能级中空穴的复合发光. 在样品 N4 和 N5 中还观察到自由激子发光峰 E_2 ^[5]. 另外, 在 3 块样品中都观察到能量位置处于 2.741eV 的 A 峰, 目前尚未见类似报导, 对它的起源有待进一步的研究. 3 块样品的 PL 谱中各发光峰能量位置列于表 1.

表 1 3 块样品的 PL 谱峰值能量(E)和激活能(E_0)
Table 1 The PL peak energy (E) and activation energy (E_0) of three samples.

样品		E_2	I_2	I_1	I_0	A	FA	DAP	Y_0
ZnSe undoped	E(eV)		2.794		2.774	2.739			2.603
ZnSe:N (N5)	E(eV)	2.800	2.798		2.775	2.741	2.713	2.698	2.605
ZnSe:N (N4)	E(eV)	2.804	2.794	2.789	2.774	2.741	2.709	2.700	2.604
	E_0 (meV)	26 ± 1	37 ± 1	4 ± 1	19 ± 1		90 ± 2		

图 2 给出 10K 下 ZnSe:N 样品(N4)对不同激发强度的光致发光谱. 图 3 给出图 2 中主要发光峰的峰值强度随激发强度的变化关系, 图 3 中实线是对实验数据的最小二乘法拟合结果. 由图 2 可见, 随激发强度的改变, 光致发光谱发生显著变化, 在弱激发情况下, DAP 峰的强度明显强于 I_2 、 I_1 峰. 随着激发强度的增加, DAP 峰相对 I_2 、 I_1 峰的强度迅速下降, 最后 I_2 、 I_1 峰在整个光谱范围内占据主导地位, 同时在 DAP 峰的高能侧出现 FA 峰和 A 峰. 从图 2 和图 3 表明以下特点: (1) 在激发强度增强时, DAP 的发光强度出现趋向饱和的倾向, 这是由于随着激发强度的增加, 施主-受主对俘获的载流子数逐渐增加, 相应的发光强度增强, 直到几乎所有的施主-受主对都俘获了载流子后, 它的发光强度将呈现饱和趋势(如图 3 所示); (2) 随着激发强度增加, FA 峰值强度的增加要比 DAP 迅速, 从而在强激发情况下, FA 和 DAP 峰可以比拟, 这是由于 FA 是导带受主态的发光, 在所用的激发强度下还未出现与 DAP 峰类似的因施主-受主对数目限制引起的饱和现象; (3) I_1 和 I_2 峰的相对强度随着激发强度增强也发生明显

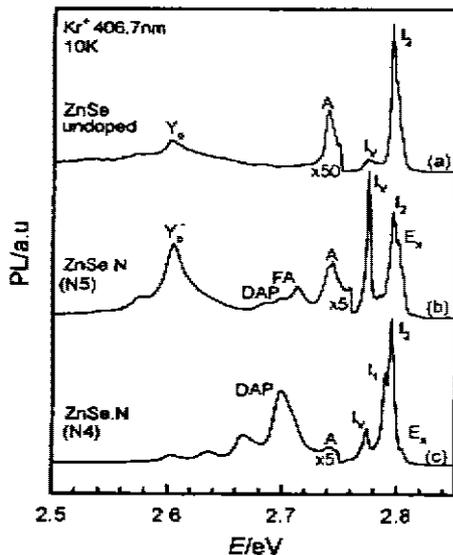


图 1 10K 下未掺杂 ZnSe 样品和 ZnSe:N 的 N4、N5 二块样品的光致发光谱

Fig. 1 PL spectra of undoped ZnSe(a) and nitrogen-doped ZnSe(b), (c) at 10K

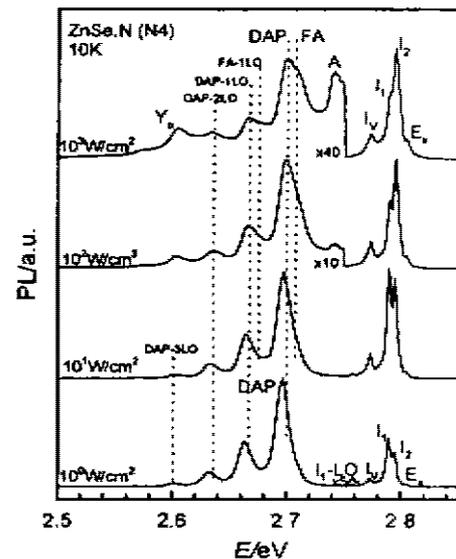


图 2 10K 下 ZnSe:N (N4) 样品在不同激发强度下的光致发光谱

Fig. 2 PL spectra for ZnSe:N (N4) sample measured by different excitation power densities at 10K

变化,在弱激发强度下, I_1 峰比 I_2 峰强,而在强激发下, I_2 峰比 I_1 峰强,这反映了激子在受主束缚激子态和施主束缚激子态之间的转移,对此我们将在后文详细讨论。

如图 2 所示,在弱激发情况下可以看到 DAP 峰及其 LO(31meV)声子伴线,随着激发强度的增加,在 DAP 峰高能侧出现 FA 峰,同时 DAP 峰及其 LO 声子伴线向高能方向移动,而 FA 峰能量位置不变. DAP 峰能量随激发强度的变化可由下面的公式来解释:

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r. \quad (1)$$

其中 E_{DAP} 表示施主-受主对发射的零声子峰能量, E_g 表示 ZnSe 的带隙能量, E_D 表示施主离化能, E_A 表示受主离化能, $e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$ 表示施主和受主库仑作用能, r 表示施主与受主之间的距离. 对于较小的 r , 发光谱线为分立的谱线; 对于较大的 r , 发光谱线为一个宽峰. 在 ZnSe:N 的光谱中仅观察到远距离的 DAP 宽峰, 这与文献报导^[5,7]类似. 随着激发强度增加, 电子在这个带上可以填充到更高的能级, 从而导致 DAP 峰蓝移. 另一方面, 由式(1)还可以计算出受主能级的位置. 如果取 $E_{DAP}=2.700\text{eV}$ 为 DAP 发光峰能量, $E_g=2.825\text{eV}$ 为自由激子峰能量(2.804eV)与自由激子束缚能(21meV)之和, $E_D=30\text{meV}$ ^[6], 对于远距离的宽峰, $e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r \approx 14\text{meV}$ ^[13], 计算出 $E_A \approx 109\text{meV}$, 与报导的 110meV 接近^[6,13].

图 4 给出 ZnSe:N 样品 N4 在 10~300K 范围内不同温度下的光致发光谱. 在 10K 下, 在近带边范围内观察到 E_x 、 I_2 、 I_1 、 I_V 峰, 在低能范围内观察到 DAP 峰, 并分别观察到 I_1 、DAP 的 LO 声子伴线, 由于激发强度选在 100W/cm^2 , 因此没有看到 A、 Y_0 峰. 如图 4 所示, 随着温度的升高, I_1 峰下降很快, 在 30K 以后, I_2 峰成为主要的发光峰, 到 110K 后 I_1 峰基本上消失; 温度进一步升高, 自由激子峰离解为自由电子和自由空穴, 因此 E_x 峰强度减小直到淬灭; 由于随着温度升高谱线展宽, 发光谱成为主峰为 I_2 峰的一个宽峰直到室温 290K,

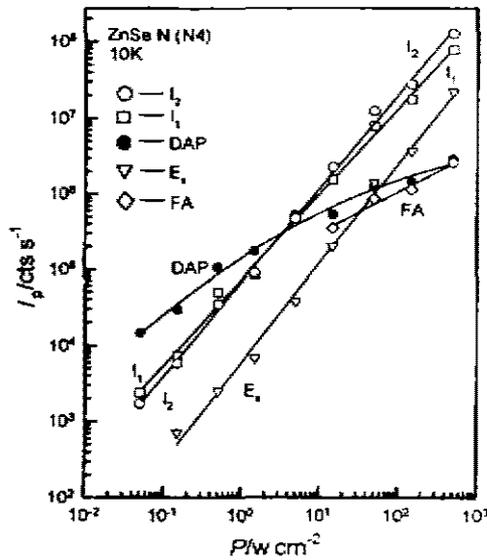


图3 10K下 ZnSe:N(N4)样品几个主要发光峰强度随激发强度的变化关系
Fig. 3 PL intensity of ZnSe:N(N4) sample with various excitation power densities at 10K

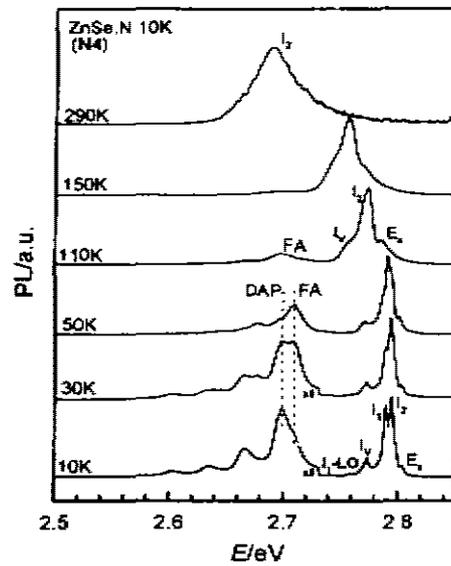


图4 ZnSe:N(N4)样品在10K到300K范围内不同温度下的光致发光谱
Fig. 4 PL spectra of ZnSe:N(N4) sample obtained over a temperature range from 10K to 300K

这与 Kothandaraman 等人^[8]提出室温下蓝光范围内发光是施主束缚激子发光的结果是一致的。另外,从图4可看到在10~50K范围内,DAP和FA峰以及它们的声子伴线的相对强度随温度的变化情况。10K下,DAP峰及其声子伴线是主要的发光峰;随着温度的升高,FA峰逐渐变强,到50K以后FA峰成为主要的发光峰。这里值得讨论的是 I_1 峰和 I_2 峰的相对强度随温度的变化情况。对于施主束缚激子与受主束缚激子发光的相对强度随温度的变化,不仅在CdTe^[14]和ZnSe:Na^[15]等材料中观察到,而且Kothandaraman等在ZnSe:N的样品中也观察到过这种现象^[9],并且用在声子辅助作用下激子由受主束缚激子态到施主束缚激子态转移的模型来解释。我们也观察到了类似的现象,而且我们从 I_1 峰的峰值强度随温度的变化关系拟合得到的激活能为 $4 \pm 1 \text{ meV}$,与 I_2 峰和 I_1 峰的峰值能量差 5 meV 基本相同,进一步证实了 I_1 强度相对 I_2 峰的下降是由于受主上的束缚激子热激发到施主上造成的。在变强度谱中观察到的 I_1 和 I_2 峰相对强度的变化,也与这种激子转移效应有关。

图5给出样品ZnSe:N(N4)的光致发光谱中各峰值能量随温度的变化,用实线表示,

$$E(T) = 2.804 - 8.59 \times 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 405). \quad (2)$$

这里 $E(T)$ 是Shirakawa和Kukimoto从光致发光激发谱测得的ZnSe体单晶的自由激子发光峰能量^[16],我们测得的 E_s 峰能量与式(2)符合得很好。可利用下式来计算FA峰能量^[7]:

$$h\omega_{FA} = E_s - E_A + kT/2, \quad (3)$$

其中 $kT/2$ 表示自由电子热运动能量, $E_s = E(T) + 0.021 \text{ (eV)}$ 表示ZnSe带隙能量,这里 0.021 meV 是自由激子束缚能,受主离化能取 $E_A = 110 \text{ meV}$ ^[6],由方程(3)计算出 $h\omega_{FA}$ 如图5

中虚线所示,可见我们测得的 FA 峰数据与方程(3)基本一致.

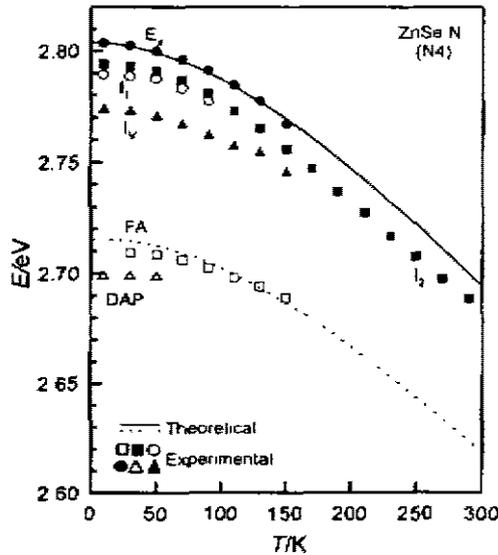


图5 ZnSe:N(N4)样品光致发光能量随温度的变化关系
Fig. 5 Temperature dependence of PL peak energies of ZnSe:N(N4) sample

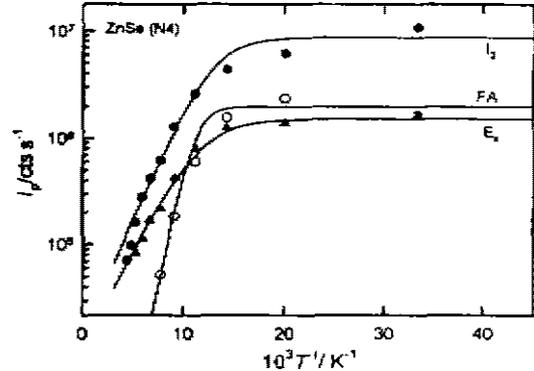


图6 ZnSe:N(N4)样品光致发光峰强度随温度的变化
Fig. 6 Temperature dependence of PL intensity of ZnSe:N(N4) sample

图6为 I_2 、FA、 E_x 峰强度随温度的变化情况. PL峰强度随温度的变化可描述为^[17]

$$I(T) = I(0) / \{1 + s \exp(-E_s/kT)\}. \quad (4)$$

其中 E_s 为激活能, $I(0)$ 、 s 为拟合参数.图6中实线是按式(4)对实验数据的最小二乘法拟合结果,拟合得到的激活能 E_s 列于表1.其中 E_x 的激活能(26meV)与自由激子束缚能(21meV)接近,拟合得到 I_2 的激活能(37meV)等于 E_x 的激活能(26meV)加上施主束缚激子的束缚能(10meV).FA的激活能(90meV)接近于受主能级的离化能(110meV)^[6].

3 结论

我们研究了未掺杂 ZnSe 和 ZnSe:N 外延层的光致发光谱.通过与未掺杂的 ZnSe 外延参考样品的光致发光谱的比较,在 ZnSe:N 样品的光致发光谱中观测到了与氮受主有关的发光峰 I_1 、FA 和 DAP. 10K 下变强度光致发光谱表明,施主-受主对发光峰随激发强度的增加向高能方向移动,并且峰强呈现饱和趋势. 10~300K 温度范围内光致发光谱表明,随着温度的增加,由于激子在受主束缚激子态和施主束缚激子态之间发生转移,施主束缚激子发光峰强度相对于受主束缚激子发光峰强度增加.另外,在 3 块样品中都观察到能量位置处于 2.741eV 的 A 峰,目前尚未有类似报导,对它的起源我们还有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Park R M, Troffer M B, Rouleau C M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 2127
- 2 Ohkawa K, Karasawa T, Mitsuyu T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30: L152

- 3 Haase M A, Qiu J, Depuyde J M. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1272
- 4 Jeon H, Ding J, Patterson W. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:3619
- 5 Zhu Z, Brownile G D, Horsburgh G. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**:2167
- 6 Zhu Z, Takebayashi K, Tanaka K. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:91
- 7 Obkawa K, Mitsuyu T. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**:439
- 8 Kothandaraman C, Neumark G F, Kasb J A. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**:2018
- 9 WANG Shan-Zhong, JI Rong-Bin, WU Yan, *et al. J. Electron Microscope* (王善忠, 姬荣斌, 巫艳, 等. *电子显微学报*), 1997, **14**(4), 386
- 10 Dean P J, *Phys. State. sol. (a)*, 1984, **81**:625
- 11 Skromme B J, Sbibli S M, De Miguel J L, *et al. J. Appl. Phys.*, 1989, **65**:3999
- 12 Sbazad K, Petruzzello J, Olege D, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:2452
- 13 Dean P J, Stutius W, Neumark G F. *et al. Phys. Rev. B*, 1983, **39**:3138
- 14 Zimmermann H, Boyn R, Michel C. *et al. J. Crystal Growth*, 1990, **101**:691
- 15 Yi G J, Radomsky L, Neumark G F. *J. Crystal Growth*, 1994, **138**:208
- 16 Shirakawa Y, Kukimoto H. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**:2014
- 17 Kosai K, Fitzpatrick B J, Grimmeiss H G. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**:194

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF NITROGEN-DOPED ZnSe EPILAYERS*

ZHU Zuo-Ming LIU Nan-Zhu LI Guo-Hua HAN He-Xiang WANG Zhao-Ping

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

WANG Shan-Zhong HE Li JI Rong-Bin WU Yan

(Research Center for Advanced Materials and National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute
of Technical Physics, Chinese Academia of Science, Shanghai 200083, China)

Abstract The photoluminescence (PL) properties of nitrogen-doped ZnSe epilayers grown on semi-insulating GaAs(100) substrates by MBE using a rf-plasma source for N doping were investigated. The PL peak which can be related to N acceptor was observed in the PL spectra of ZnSe:N samples. At 10K, as the excitation power density increases, the energy of donor-acceptor pair (DAP) emission shows a blue-shift and its intensity tends to saturate. As the temperature increases over a range from 10K to 300K, the relative PL intensity of donor bound exciton to that of the acceptor bound exciton increases due to the transfer between two bound excitons.

Key words ZnSe:N, photoluminescence, bound exciton.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China
Received 1998-02-10, revised 1998-06-25