

文章编号: 1001-9014(2005)03-0174-05

半导体低维结构的压力光谱研究

李国华, 陈 晔, 方再利, 马宝珊, 苏付海, 丁 琨

(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)

摘要: 研究了一些半导体低维结构的压力光谱. 测得平均直径为 26、52 和 62 nm 的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 量子点发光峰的压力系数分别为 82、94 和 98 meV/GPa. 表明这些发光峰具有 Γ 谷的特性, 这些量子点为 I 型量子点. 而平均直径为 7 nm 的量子点发光峰的压力系数为 -17 meV/GPa, 具有 X 谷的特性. 所以这种小量子点为 II 型量子点. 测得 ZnS:Mn 纳米粒子中 Mn 发光峰的压力系数为 -34.6 meV/GPa, 与晶体场理论的预计一致. 而 DA 对发光峰基本不随压力变化, 表明它应该与 ZnS 基体中的表面缺陷有关. 测得 ZnS:Cu 纳米粒子中 Cu 的发光峰的压力系数为 63.2 meV/GPa, 与 ZnS 体材料的带隙压力系数相同. 表明 Cu 引入的受主能级具有浅受主的某些特点. 测得 ZnS:Eu 纳米粒子中 Eu 发光峰的压力系数为 24.1 meV/GPa, 与晶体场理论的预计不同. 可能和 Eu 的激发态与 ZnS 导带间的相互作用有关.

关键词: 压力; 光致发光; 量子点; 纳米粒子

中图分类号: 0473 **文献标识码:** A

PHOTOLUMINESCENCE OF LOW-DIMENSIONAL SEMICONDUCTOR STRUCTURES UNDER PRESSURE

LI Guo-Hua, CHEN Ye, FANG Zai-Li, MA Bao-Shan, SU Fu-Hai, DING Kun

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

Abstract: Photoluminescence of some low-dimensional semiconductor structures has been investigated under pressure. The measured pressure coefficients of $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ quantum dots with average diameter of 26, 52 and 62 nm are 82, 94 and 98 meV/GPa, respectively. It indicates that these quantum dots are type-I dots. On the other hand, the measured pressure coefficient for quantum dots with 7 nm in size is -17 meV/GPa, indicating the type-II character. The measured pressure coefficient for Mn emission in ZnS:Mn nanoparticles is -34.6 meV/GPa, in agreement with the prediction of the crystal field theory. However, the DA emission is nearly independent on pressure, indicating that this emission is related to the surface defects in ZnS host. The measured pressure coefficient of Cu emission in ZnS:Cu nanoparticles is 63.2 meV/GPa. It implies that the acceptor level introduced by Cu ions has some character of shallow level. The measured pressure coefficient of Eu emission in ZnS:Eu nanoparticles is 24.1 meV/GPa, in contrast to the prediction of the crystal field theory. It may be due to the strong interaction between the excited state of Eu ions and the conduction band of ZnS host.

Key words: pressure; photoluminescence; quantum dot; nanoparticle

引言

半导体低维结构生长方法探索和物理特性研究是近年来凝聚态物理研究中的一个重要的领域. 而压力光谱是研究半导体低维结构的能带结构和光学性质的重要手段之一. 众所周知, 在静压下半导体带各能谷有完全不同的压力行为. Γ 能谷随压力向

高能方向移动而 X 能谷却向低能方向移动. 因此, 利用压力光谱可以准确地确定半导体低维结构的导带最低能级的属性. 压力光谱曾经在研究 GaAs/AlAs 短周期超晶格中的 I 型 - II 型转变中起到重要的作用^[1]. $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点与 GaAs/AlAs 短周期超晶格有一些类似的地方. 它的 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 势垒层也是导带最低能谷为 X 能谷的

收稿日期: 2004-10-21, 修回日期: 2005-02-01

Received date: 2004-10-21, revised date: 2005-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60476045, 10334040)

作者简介: 李国华(1945-), 男, 浙江宁波人, 研究员, 主要从事半导体光学性质的研究.

间接带半导体. 因此, 当量子点足够小的时候, 量子点中的导带最低能级可能会高于 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 层中的 X 能级从而使这样的量子点成为 II 型量子点. 我们研究了不同尺寸的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点的压力光谱, 首次证明, 平均横向尺寸为 7nm 的量子点为 II 型量子点, 而横向尺寸为 26nm 或更大的量子点仍为通常的 I 型量子点.

半导体中杂质能级的压力行为也可以用来研究这些能级的局域特性. 通常一个类氢的浅施主或浅受主能级的压力行为与这些能级所属的导带能谷有基本相同的压力行为, 而一个空间局域的深能级的压力系数与导带或价带的整个布里渊区中波函数的压力系数有关, 因此通常与单独一个能谷的压力系数不同^[2]. 我们也研究了掺杂 ZnS 纳米粒子中一些杂质发光的压力行为, 发现这些杂质发光的压力系数有很大的不同.

1 样品和实验

$\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点是用自组织生长方法在分子束外延设备中生长在半绝缘的 GaAs 衬底上的^[3]. 量子点的平均横向尺寸由 AFM 或 TEM 确定. 生长在 (311)A 面衬底上的样品中量子点的平均直径为 7nm. 而在 (001) 晶向衬底上生长的样品中存在两种不同尺寸的量子点. 它们的平均直径分别为 26 nm 和 52 nm. $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 纳米粒子均用化学反应的方法制备^[4]. 它们的平均直径由 XRD 和 TEM 测定, 为 3 ~ 18 nm.

静压力由金刚石对顶砧压室产生. 室温下的传压介质为甲醇-乙醇混合液, 低温下则用液态氩作为传压介质. 压力由红宝石 R_1 线的移动确定. 激发光源为氩离子激光器的 488nm 线或氮-镉激光器的 325nm 线. 荧光由 JY-HRD1 双光栅单色仪分光后用光电倍增管接收. 红光量子点的压力光谱在低温下测得, 而掺杂 ZnS 纳米粒子的压力光谱在室温下测得.

2 结果与讨论

2.1 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点的压力光谱研究

图 1(a) 给出了 (001) 衬底上生长的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点在不同压力下的光致发光谱. 在零压下, 光致发光谱中有两个主要的发光峰 (Γ_1 和 Γ_2 峰), 分别对应于平均尺寸为 26 nm 和

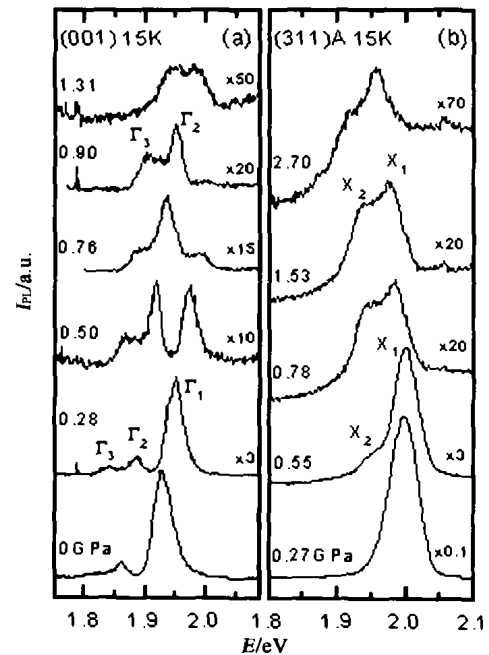


图 1 生长在 (a) : (001) 和 (b) : (311)A 衬底上的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 量子点在不同压力下的光致发光谱

Fig. 1 Photoluminescence spectra of $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ quantum dots grown on (a). (001) and (b). (311) a substrate under different pressure

52nm 的两种量子点的基态发光. 加压后, 这两个发光峰均向高能方向移动. Γ_1 峰强度逐渐变小, 当压力高于 0.9GPa 后已很难观察到. 在 Γ_1 峰逐渐减弱的同时, 在 Γ_2 峰的低能侧的 Γ_3 峰逐渐变得清晰起来, 分析表明它来自样品中一些更大尺寸 (62nm 左右) 的量子点的基态发光^[5]. 图 1(b) 则是生长在 (311)A 衬底上的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点的光致发光谱. 在零压下, 光谱中只有一个发光峰 (X_1 峰). 与前一个样品不同, 加压后这个发光峰向低能方向移动. 当 X_1 峰强度随压力逐渐变小的时候, 在它的低能侧也可以观察到一个新峰 X_2 , 它与 X_1 峰的压力行为基本相同. 分析表明, X_1 与 X_2 的双峰结构和应变引起的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$ 层中的 X 谷劈裂有关^[3]. 图 2 画出了两块样品中测得的发光峰的峰值能量随压力的变化. 图中同时画出了测得的 GaAs 衬底发光峰的峰值能量随压力的变化. 图中实线是用线性关系对实验数据进行最小二乘法拟合的结果. 拟合得到 Γ_1 、 Γ_2 和 Γ_3 的压力系数分别为 82、94 和 98 meV/GPa, 与测得的 GaAs 直接带隙的压力系数 107meV/GPa 很接近. 表明在平均尺寸为 26、52 和 62nm 的量子点中, 导带最低能级是 Γ 能谷中的电子第一局域能级. 发光来自 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$ 量子

点中电子能级到重空穴能级的跃迁. 这种量子点是 I 型量子点. 与此相反, 拟合得到的 X_1 和 X_2 峰的压力系数均为 -17meV/GPa . 与 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 的间接带隙的压力系数一致 (图中虚线即为文献中报道的 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 间接带隙的压力行为). 因此可以明确地说, 平均尺寸为 7nm 的 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点中的导带最低能级为 X 能级, 由于在 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 系统中 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 势垒的 X 能谷的能量位置低于 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$ 势阱的 X 能谷, 因此在这样的量子点中电子会落到 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 层中, 发光来自从 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 层中的导带 X 能级到 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$ 层中的重空穴能级的 II 类跃迁. 这样的量子点为 II 型结构. 这是首次观察到 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点中存在两种类型的量子点, 当量子点较大时, 这种量子点具有 I 型结构; 而量子点足够小时, 这种量子点为 II 型量子点.

2.2 掺杂 ZnS 纳米粒子的压力光谱研究

由于在用化学方法制备的 ZnS 纳米粒子中表面缺陷态很多, 大大降低了纳米粒子的发光效率, 限制了纳米粒子的实际应用. 近年来掺有某些发光中心的掺杂 ZnS 纳米粒子受到很多人的重视. 常见的发光中心有 Mn、Cu 和 Eu 离子等. 在这儿报道了我们对 ZnS:Mn、ZnS:Cu 和 ZnS:Eu 纳米粒子的压力光谱研究. 图 3 给出了这 3 种纳米粒子的常压室温光

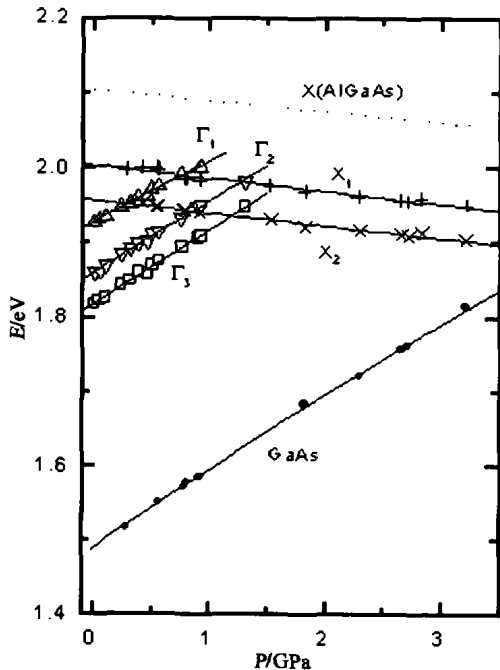


图 2 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 量子点发光峰的能量位置对压力的倚赖关系
Fig.2 Pressure dependence of the PL peak energies of $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ QDs

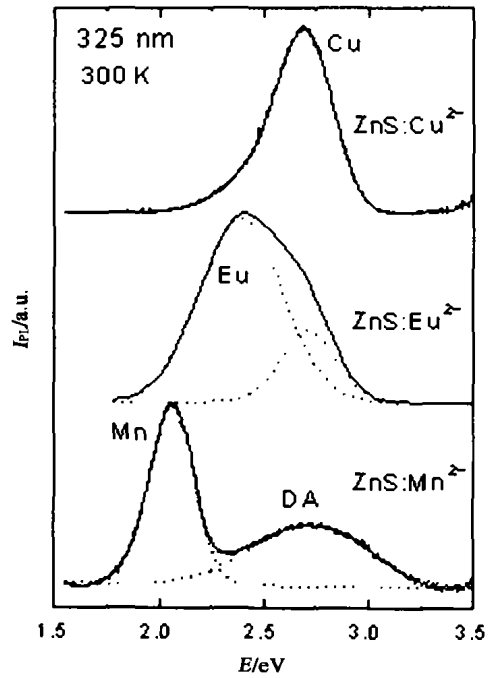


图 3 ZnS:Mn、ZnS:Eu 和 ZnS:Cu 纳米粒子的常压室温光致发光谱
Fig.3 PL spectra of ZnS:Mn, ZnS:Eu and ZnS:Cu nanoparticles at atmospheric pressure and room temperature

致发光谱. 在 ZnS:Mn 样品中观察到两个发光峰, 其中位于 2.06eV 附近的主峰 (Mn 峰) 来源于 Mn^{2+} 离子中 d 电子的 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 跃迁, 而位于 2.71eV 左右的高能峰 (DA 峰) 则源于和 ZnS 基体表面缺陷态有关的施主-受主对跃迁. 在 ZnS:Eu 纳米粒子中观察到一个宽的发光峰. 如图所示, 它可以分解成两个高斯型的发光峰. 其中位于 2.39eV 的主峰 (Eu 峰) 为 Eu^{2+} 离子中 ${}^4f_6^5d_1-{}^4f_7$ 能级间的跃迁. 而位于 2.71eV 的高能峰可能仍然与 ZnS 基体中的表面态有关. 在金刚石压室中测得的此样品的光谱中这个高能峰不再出现, 所以在后面不再讨论此峰. 在 ZnS:Cu 样品中只有一个位于 2.68eV 的发光峰 (Cu 峰), 对应于 ZnS 基体的导带到 Cu 离子的 t_2 受主态的跃迁. 加压后, Mn 峰向低能方向移动, DA 峰则基本不移动. Cu 峰和 Eu 峰均向高能方向移动, 但它们的移动速率各不相同.

图 4 画出了这些发光峰的峰值能量随压力的变化. 实线为对实验数据的最小二乘法拟合结果. 拟合得到 Mn 峰的压力系数为 -34.3meV/GPa , 与文献报道的 ZnS:Mn 体材料中 Mn 发光峰的压力系数 -31meV/GPa ^[6] 很接近. 我们知道, 在 ZnS:Mn 体材料中 Mn 发光峰的压力系数与利用晶体场理论计算

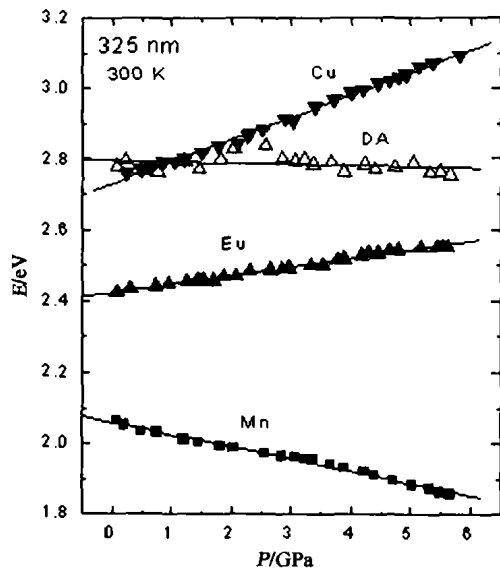


图4 ZnS:Mn、ZnS:Eu 和 ZnS:Cu 纳米粒子中发光峰的峰值能量随压力的变化

Fig. 4 Pressure dependence of PL peak energies of ZnS:Mn, ZnS:Eu and ZnS:Cu nanoparticles

的结果是一致的. 虽然在纳米粒子中 Mn 峰的压力系数比体材料中的略小一些. 但如果考虑到纳米粒子中 Mn 离子周围的晶体场强度可能与体材料中的不同, 在晶体场计算中采用实验测得的纳米粒子中 Mn 离子的各激发态能级位置来计算晶体场参数. 这样算得的压力系数为 $-34.6 \text{ meV/GPa}^{[6]}$, 与实验值很接近. 说明在 ZnS:Mn 纳米粒子中, Mn 发光峰的压力行为仍然可以很好地用晶体场理论来分析. 另一方面, 拟合得到的 DA 峰的压力系数为 -3 meV/GPa , 表明 DA 峰的位置基本上不随压力变化. 我们知道, 这种压力行为通常是非常局域的杂质态如钉扎在表面的缺陷态的行为. 因此, 我们的压力研究进一步证实了 ZnS:Mn 纳米粒子中的高能发光峰(通常称为兰光峰)确实来自与表面态有关的缺陷发光.

我们测得 Cu 发光峰的压力系数为 63.2 meV/GPa , 与文献报道的 ZnS 体材料带隙的压力系数 63.5 meV/GPa 很接近^[4]. 由于 Cu 峰对应于 ZnS 基体的导带到 Cu 离子的 t_2 受主态的跃迁, 而 ZnS 带隙发光对应于导带到价带的跃迁. 这两个发光峰的压力系数相同表明 Cu 离子的 t_2 受主态与 ZnS 基体的价带有相同的压力行为. 这是通常的类氢浅受主的特性. 因此我们的压力测量说明, 虽然 Cu 离子引入的受主能级是由 d 电子产生的, 但它仍然具有浅受主能级的某些特点. 这也许是因为 Cu 和 Zn 在元素周期表中是相邻的两个元素的关系.

我们得到的 Eu 峰的压力系数为 24.1 meV/GPa , 这明显与晶体场的理论预计不符. 根据晶体场的理论, Eu 离子周围的晶体场强度会随压力的加大而增加, 从而使 Eu^{2+} 离子的第一激发态与第二激发态之间的劈裂增大. 因此对应于 Eu 发光峰的从基态到第一激发态的跃迁能量将随压力增加而减小^[4]. 在其它掺 Eu 的材料如 CaS:Eu 和 $\text{BaBr}_2:\text{Eu}$ 中也确实观察到了负的压力系数. 我们认为, 在 ZnS:Eu 纳米粒子中观察到的这种异常压力行为可能和 Eu 的第一激发态与 ZnS 基体的导带间的相互作用有关. 通常在 ZnS:Eu 体材料中是看不到 Eu 的发光的. 这是因为 Eu 的第一激发态比 ZnS 体材料的导带底高约 0.35 eV . 而在 ZnS:Eu 纳米粒子中, 由于量子限制效应, ZnS 基体中的电子局域能级会随纳米粒子平均直径的减小而升高. 计算表明^[6], 当纳米粒子的直径为 3.5 nm 时, ZnS 基体的电子能级与 Eu 离子的第一激发态能级持平, 而当纳米粒子的直径为 3 nm 时, ZnS 基体的电子能级将比 Eu 离子的激发态能级高约 0.12 eV . 由于我们的样品中, ZnS:Eu 纳米粒子的最小尺寸为 3 nm , 已经达到了能观察到 Eu 发光的要求. 这也是在我们的样品中观察到 Eu 发光的原因. 可以看到, 在这样的纳米粒子中 Eu 的激发态能级与 ZnS 基体的导带电子能级非常接近, 如果它们之间比较大的相互作用, 这种相互作用有可能会使 Eu 发光峰的压力系数变成正的. 但这种推测还有待于进一步的理论计算来证实.

3 结论

在低温下研究了 $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 红光量子点的压力光谱. 发现在 (001) GaAs 衬底上生长的平均尺寸为 26 nm , 52 nm 和 62 nm 的量子点的发光峰均具有导带 Γ 谷的压力特点, 表明这些量子点为 I 型量子点, 而生长在 (311) A 面的 GaAs 衬底上的平均尺寸为 7 nm 的量子点发光具有导带 X 谷的特征, 表明这么小的量子点为 II 型量子点. 这是首次在这样量子点结构中观察到 II 型量子点.

研究了 ZnS:Mn、ZnS:Cu 和 ZnS:Eu 纳米粒子的室温压力光谱. 发现 ZnS:Mn 纳米粒子中的 Mn 发光仍然可以用晶体场理论来解释, 并证实 DA 对发光确实与 ZnS 基体的表面缺陷态有关. 发现 Cu 发光峰的压力系数与 ZnS 体材料的带隙相同, 表明 Cu 离子引入的 t_2 受主态具有类氢浅受主的某些特性. 而 Eu 发光的压力系数为正, 与晶体场理论的预计相反. 这可能与 ZnS:Eu 纳米粒子中 Eu 离子的激

发态与 ZnS 基体导带间的相互作用有关.

REFERENCES

- [1] Li G H, Jiang D S, Han H X, *et al.* Type I—type II transition of GaAs/AlAs short period superlattices investigated by photoluminescence spectroscopy under hydrostatic pressure [J]. *Phys. Rev.*, 1989, **B40**:10430—10435.
- [2] FANG Zai-Li, SU Fu-Hai, MA Bao-Shan, *et al.* Photoluminescence of Te isoelectronic centers in ZnS: Te under hydrostatic pressure [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (方再利, 苏付海, 马宝珊, 等. 静压下 ZnS:Te 中 Te 等电子陷阱的发光, *红外与毫米波学报*) 2004, **23**(1):38—42.
- [3] CHEN Ye, LI Guo-Hua, ZHU Zho-Ming, *et al.* Photoluminescence studies of type-II self-assembled InAlAs/AlGaAs QDs grown on (311) A GaAs substrate [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈晔, 李国华, 朱作明, 等. 生长在(311) A 面 GaAs 衬底上的 InAlAs/AlGaAs II 型量子点的光致发光研究. *红外与毫米波学报*) 2001, **20**(1) 53—56.
- [4] Su F H, Fang Z L, Ma B S, *et al.* Temperature and pressure behavior of the emission bands from Mn-, Cu-, and Eu-doped ZnS nanocrystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(7):3344—3349.
- [5] Chen Ye, Zhang W, Li G H, *et al.* Pressure behaviour of self-assembled InAlAs/AlGaAs quantum dots with multimodal distribution in size [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2000, **12**: 3173—3180.
- [6] Chen W, Su F H, Li G H, *et al.* Temperature and pressure dependences of the Mn^{2+} and donor-acceptor emissions in ZnS: Mn nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**: 1950—1955.
- [7] Chen W, Malm J O, Zwiller V, *et al.*, Energy structure and fluorescence of Eu^{2+} in ZnS: Eu nanoparticles [J]. *Phys. Rev.*, 2000, **B61**: 11021—11024.