

# ZnSeTe/ZnSe 量子阱中 Te 等电子陷阱的 静压光子发光谱研究\*

方再利 李国华 韩和相 丁琨 陈晔

(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)

彭中灵 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所,上海,200083)

**摘要** 测量了  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}/ZnSe$  超晶格量子阱材料在 77K 时 0~7.8GPa 静压下的光致发光谱.观察到  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱层中 Te 等电子陷阱上的束缚激子发光,发现它的压力系数比 ZnSe 带边发光的压力系数小约 50%,表明 Te 等电子陷阱对激子的束缚势是相当局域的.还观察到了激子在  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱层中的 Te 等电子陷阱能级与相邻  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格之间的转移现象.

**关键词** Te 等电子陷阱,压力,光致发光.

## PHOTOLUMINESCENCE OF Te ISOELECTRONIC TRAPS IN ZnSeTe/ZnSe QUANTUM WELLS UNDER HYDROSTATIC PRESSURE\*

FANG Zai-Li LI Guo-Hua HAN He-Xiang DING Kun CHEN Ye

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

PENG Zhong-Ling YUAN Shi-Xing

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** The photoluminescence (PL) of  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}/ZnSe$  superlattice quantum wells at 77K under hydrostatic pressure up to 7.8 GPa was studied. Strong PL peaks from excitons trapped in isoelectronic traps in  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  were observed. It was found that the pressure coefficients of the PL peaks from Te traps are about half of that of ZnSe. It demonstrates the localized characteristic of the potential of Te isoelectronic traps. The excitons transition between Te traps in  $ZnSe_{1-x}Te_x$  and  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  superlattice was also investigated.

**Key words** Te isoelectronic traps, pressure, photoluminescence.

### 引言

作为蓝绿光发光和激光器件研制的需要, II-VI 族化合物半导体材料一直是人们广泛研究的对象.特别是 II-VI 族化合物三元合金半导体,由于它可以方便地调节禁带宽度,改善晶格匹配,在器件应用上具有较大的选择余地,因而更受到人们的关注.

在 II-VI 族三元合金中, VI 族元素 Te、Se 和 S 之间的相互替代,常常会形成等电子陷阱.自由激子通常被束缚在等电子陷阱上形成束缚激子.一方面这

种束缚激子具有很高的辐射复合几率,可以作为有效的发光中心.另一方面,等电子陷阱是一种由于替代原子与基体原子之间的电负性差别引入的局域的束缚势,往往伴随着相当大的晶格弛豫.因此对这种等电子陷阱上的束缚激子发光的研究,不仅对于寻求高效的发光材料有帮助,而且对于深入了解等电子陷阱的形成机理及相应的能带结构变化有相当重要的价值.

II-VI 族化合物中等电子陷阱的研究已有不少报道.对于 ZnS、CdS 中的 Te 等电子陷阱<sup>[1-3]</sup>、ZnSe

\* 国家自然科学基金(批准号 69776012)资助项目  
稿件收到日期 2000-09-04,修改稿收到日期 2001-15-18

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69776012)  
Received 2000-09-04, revised 2001-05-18

中的 Te 等电子陷阱<sup>[4-9]</sup>和 ZnTe 中的 S 等电子陷阱<sup>[10]</sup>等都已作了相当深入的研究. 通常在 II-VI 族三元合金  $AB_{1-x}C_x$  中当 C 的组分达到百分之几时仍可观察到与 C 等电子陷阱有关的发光, 而且随着 C 组分的增加, 会观察到不同的发光峰. 因此对合金中等电子陷阱的形成情况还有待进一步研究.

用静压光谱是研究等电子陷阱的有效方法, 一般深能级在静压下呈现出和带边不同的压力行为. 由于等电子陷阱通常由相当局域的近程势形成, 它的波函数是由整个布里渊区中所有  $k$  值的导带波函数组合形成的, 因此它的压力系数受到不同导带能谷的影响, 比导带  $\Gamma$  带边的压力系数要小. 这种压力系数的明显减小已经在 ZnTe 中的 S 等电子陷阱<sup>[10]</sup>和  $ZnS_xTe_{1-x}$  合金 ( $x > 0.7$ ) 中的 Te 等电子陷阱的压力光谱研究<sup>[3]</sup>中观察到. 但目前为止, 还没有关于 ZnSe 中或  $ZnSe_{1-x}Te_x$  合金中 Te 等电子陷阱的压力光谱研究.

我们测量了  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}/ZnSe$  量子阱中与  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱层中的 Te 等电子陷阱有关的发光峰的压力系数, 发现它的压力系数比相应的体材料的压力系数要低约 50%. 还观察到了激子在  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱层中的 Te 等电子陷阱与相邻的短周期超晶格中的转移现象.

## 1 样品和实验

所测样品中含有两个约 6nm 宽的  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  量子阱, 它们之间夹有一个包含 7 个重复周期的由 1 个单分子层 CdSe 和 3 个单分子层 ZnSe 组成的  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格. 短周期超晶格与  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱层之间的 ZnSe 垒层很薄, 只有 8 个单分子层 (约 2.2nm). 样品由中科院沈阳科仪中心生产的 FW-III 型 MBE 设备生长; 首先用 MBE 方法在 (001) 晶向的 GaAs 衬底上生长约 1 $\mu$ m 厚的 ZnSe 缓冲层, 然后用原子层外延技术生长上述多量子阱结构, 最后生长 ZnSe 盖层. 样品从背面磨制成为约 30 $\mu$ m 厚、切成 100 $\times$ 100 $\mu$ m<sup>2</sup> 的小方块装入金刚石对顶砧压室中, 同时装入红宝石用作压力定标, 并充入液氩作为传压介质.

测量时压头置于液氮中, 激发光源是  $Kr^+$  激光器 406.7nm 线. 激发光经过显微光路系统达到样品表面时光斑直径约为 5 $\mu$ m, 激发强度约 20mW. 光致发光信号经 Jobin-Yvon 公司 HRD-2 双光栅单色仪分光, 并用 RCA 公司 C31034 型 GaAs 阴极光电倍

增管收集, 最后通过 PAR 公司 1140A 型光子计数系统采集数据, 整个系统由计算机控制.

## 2 结果与讨论

图 1 是样品在压室中在 77K 接近常压下测得的两个激发强度下的光致发光谱, 激发光到样品上的激发功率已在曲线旁标出, 图 1 中左上角是样品的能带结构示意图. 可以看出, 在这两种激发强度下都观察到 2.790eV 处的一个尖锐的 ZnSe 小峰, 其峰值位置与 ZnSe 势垒的带隙能量 2.82eV 接近, 因此我们认为它是与 ZnSe 势垒层中的激子跃迁有关的发光峰.

图 1 中 2 条谱线的主峰都是位于 2.546eV 的 SL 峰, 它的强度随激发功率的变化基本上是线性的. 利用 Kronig-Penney 模型, 计算得到  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格中空穴激子的跃迁能量为 2.50eV, 与 SL 峰的能量很接近. 以后可以看到, SL 峰的压力行为表现出带边发光的特点. 同时考虑到在短周期超晶格情况下 Kronig-Penney 模型的应用有一定局限性, 以及在计算中并未计入 CdSe 层中的应变, 所以计算结果仍与实验值是相符的. 因而我们确认 SL 峰是  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格中电子-重空穴之间的激子跃迁发光.

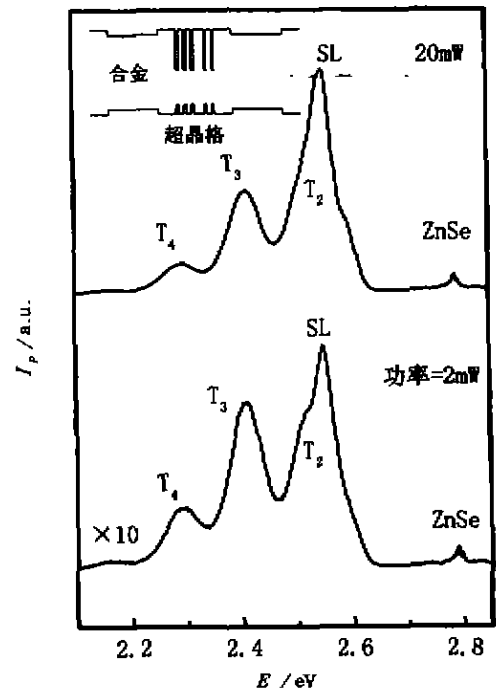


图 1 77K 常压下样品在两种激发光强度下的光致发光谱

Fig. 1 PL spectra excited with two different laser powers under normal pressure at 77K

与 SL 峰不同,  $T_3$ 、 $T_4$  峰以及在 SL 峰低能边出现的肩峰  $T_2$  随激发功率的变化都表现出杂质的发光特性; 在高激发功率下出现饱和现象. 这可以从它们相对于 SL 峰的强度中看出: 由于杂质发光在高激发功率下饱和, 其相对于超晶格发光峰的能量也就变小. 由后文可知, 它们实际上来自于  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  阱中与 Te 原子团有关的等电子陷阱上的束缚激子的发光.

在高激发强度下, 在 SL 峰的高能侧还可以看到一个肩峰, 它比 SL 峰高约 30meV. 由于它是在高激发强度下才出现, 我们认为它可能来自于  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  超晶格中轻空穴激子的跃迁发光. 在加压后的光谱中很少再观察到这个肩峰.

图 2 是 77K 时不同压力下的光致发光谱, 其中发光强度已经归一化. 随着压力的增大, 各峰均向高能方向移动. 在压力超过约 2.2GPa 后, ZnSe 发光峰已移出所测光谱范围, 因此在随后的光谱中已观测不到此峰. 值得注意的是随压力的增加,  $T_2$  峰从 SL 峰低能侧的肩峰逐渐变成一个独立的峰, 并离 SL 峰越来越远. 这反映出  $T_2$  峰与 SL 峰的压力系数有相当大的差异. 不仅如此, 当压力增大到 3.4GPa 时, 在 SL 峰的低能侧又出现一个新的肩峰, 它也逐渐与 SL 峰分离, 成为  $T_1$  峰, 这种现象在图 3 中可以看得更加清楚.

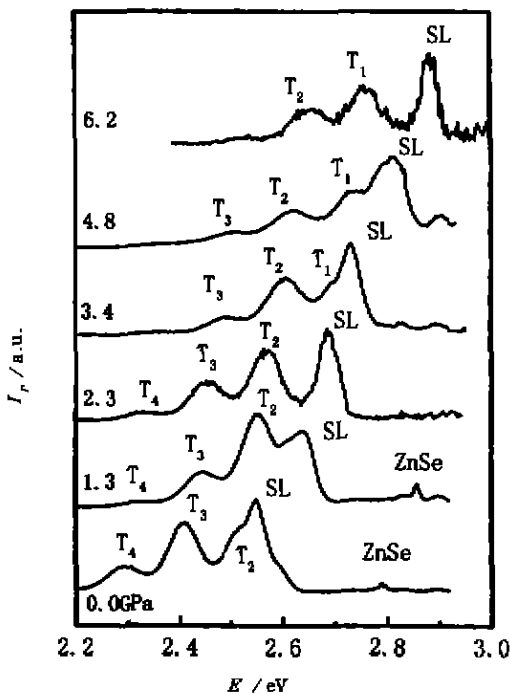


图 2 77K 不同压力下的光致发光谱

Fig. 2 PL spectra under different pressures at 77K

图 3 给出了各处峰的峰值位置随压力的变化关系, 图中实线是用公式

$$E(P) = E(0) + \alpha P \quad (1)$$

对实验数据进行最小二乘法拟合的结果, 所得的压力系数在表 1 中给出.

我们测得的 ZnSe 的压力系数为 64meV/GPa, 正好介于 Rockwell<sup>[11]</sup> 等在 ZnSe/GaAs 外延层中测得的轻、重空穴发光的压力系数 (63.3 和 64.8meV/GPa) 之间. 因为 ZnSe 的压力行为不是我们研究的重点, 所以我们没有对峰中的精细结构作进一步的分析.

SL 峰的压力系数为 52meV/GPa, 比 ZnSe 的压力系数要小. 立方相 CdSe 的压力系数还未见报导, 六方相 CdSe 的压力系数为 37meV/GPa<sup>[12]</sup>. 我们测得的超晶格的压力系数位于势阱材料与势垒材料的压力系数之间, 这种情况与通常在 GaAs/AlAs 和 InAs/GaAs 系统中观察到的情况<sup>[13,14]</sup> 相似.

比较特别的是  $T_n$  ( $n = 1, 2, 3$  和 4) 峰, 它们的峰值位置都比  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  合金的带隙小.  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  合金带隙已利用  $ZnSe_{1-x}Te_x$  合金带隙随组分变化公式<sup>[15]</sup>

$$E_g(x) = 2.82 - 1.935x + 1.507x^2 \quad (2)$$

计算而得, 为 2.675eV, 在图 3 中用箭头标出以作比较. 而且  $T_n$  ( $n = 1, 2, 3$  和 4) 峰的压力系数要比 ZnSe 和 SL 峰的压力系数要小约 50%, 明显地表现出这些峰对应的局域束缚势的发光特性. 由于局域的杂质束缚势的波函数是由导带布里渊区中的所有  $k$  值的波函数组合成的, 因而它们的压力系数受到不同导带能谷的影响, 通常比导带  $\Gamma$  能谷的压力系数要小.

在 II-VI 族化合物半导体中, VI 族元素被它的同

表 1 ZnSe,  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格和  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  合金阱中 Te 等电子陷阱发光峰的压力系数

Table 1 Pressure coefficients of PL peaks for ZnSe,  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  short superlattice and Te isoelectronic traps in  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  alloy wells

峰	$E(0)$ (eV)	$\alpha$ (meV/GPa)
ZnSe	$2.781 \pm 0.003$	$64 \pm 2$
SL	$2.560 \pm 0.003$	$52 \pm 1$
$T_1$	$2.636 \pm 0.010$	$22 \pm 2$
$T_2$	$2.516 \pm 0.003$	$24 \pm 1$
$T_3$	$2.415 \pm 0.003$	$21 \pm 1$
$T_4$	$2.295 \pm 0.003$	$18 \pm 2$

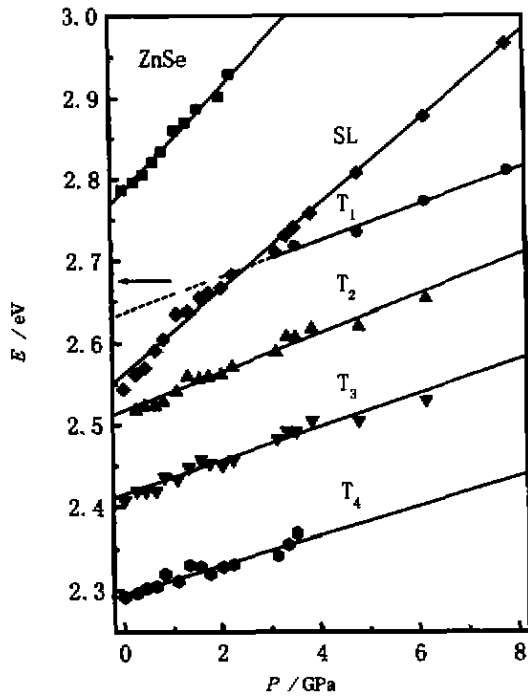


图3 光致发光峰的峰值能量随压力的变化关系  
Fig. 3 Pressure dependence of PL peak energy

族取代时往往会形成等电子陷阱, 例如 ZnSe: Te<sup>[4-9, 16]</sup>、ZnS: Te<sup>[1-3]</sup>、ZnTe: S<sup>[10]</sup>等。由于等电子陷阱的存在, 自由激子很容易被这些陷阱俘获而形

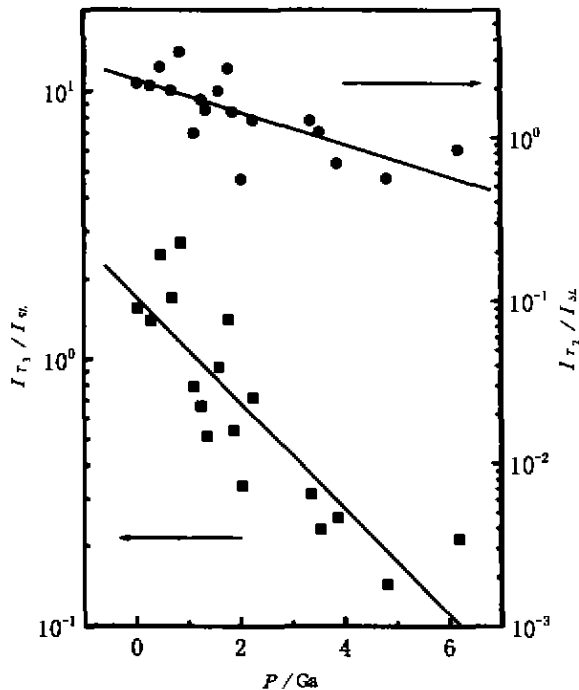


图4  $T_2$ 和 $T_3$ 峰与SL峰的面积强度比与压力的关系  
Fig. 4 Pressure dependence of integrated intensity ratio of peaks  $T_2, T_3$  to peak SL

成束缚激子。在 ZnTe: S<sup>[10]</sup> 和 ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> ( $x > 0.7$ ) 合金中,<sup>[3]</sup> 都观察到与等电子陷阱对应的发光峰的压力系数明显小于相应带边发光峰的现象, 因此我们确认  $T_n$  ( $n = 1, 2, 3$  和 4) 峰也是 ZnSe<sub>0.92</sub>Te<sub>0.08</sub> 阱层中 Te 等电子陷阱的发光。

在 ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 合金中, 当  $x \approx 1\%$  时, 通常可以观察到位于 2.65 eV 附近的蓝光发光峰<sup>[8]</sup>, 多数作者认为它是束缚在孤立 Te 等电子陷阱  $Te_1$  上的束缚激子发光。当  $x \approx 2\%$  时, 主要发光峰位于 2.50 eV (绿光发光峰) 附近<sup>[16]</sup>, 通常归结为束缚在 Te 原子团  $Te_2$  上的激子发光。我们观测到的  $T_2$  峰在零压时的峰值位置为 2.52 eV, 与文献报道<sup>[7-9, 16]</sup> 的  $Te_2$  基本一致。而加压后出现的  $T_1$  外推至零压时的峰值位置为 2.64 eV, 显然  $T_1$  峰对应于  $Te_1$  发光。

与大部分的报道不同, 我们观察到的  $T_1 \sim T_4$  峰都比较窄, 半高宽只有 40~80 meV, 而一般报道的  $Te_1$  和  $Te_2$  发光峰的半高宽都在 170~180 meV 左右<sup>[8]</sup>。其原因目前还不清楚, 可能是由于我们的样品中 Te 等电子陷阱位于只有 6 nm 厚的 ZnSe<sub>0.92</sub>Te<sub>0.08</sub> 阱层中, 在这样薄的层中, 孤立的 Te 等电子陷阱或 Te 原子团的周围环境变化可能会小一些, 因此无序引起的发光峰展宽也会小一些。另外不同的是我们除观察到  $T_1, T_2$  峰外, 还观察到较弱的  $T_3, T_4$  发光峰。由于我们样品中 Te 的组分相对较大, 已达到 8%, Te 原子有更大几率形成  $Te_n$  ( $n \geq 3$ ) 原子团,  $T_3$  和  $T_4$  峰可能就是与这些原子团有关的束缚激子发光。另外, 我们观察到的与 Te 有关发光峰的半宽比较窄也有助于分辨出更多的发光峰。

在我们的测量中, 只有当压力超过约 3.4 GPa 后才明显观察到  $T_1$  峰, 而  $T_2, T_3$  和  $T_4$  峰在零压时即可观察到。这是由于  $T_2, T_3$  和  $T_4$  能级在零压时就低于 SL 能级, 而  $T_1$  则高于 SL 能级。由于 SL 和  $T_1$  峰的压力系数不同,  $T_1$  能级要在 3.4 GPa 后才低于 SL 能级。另一方面也说明在  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格和 ZnSe<sub>0.92</sub>Te<sub>0.08</sub> 合金阱之间存在激子的转移。因为 SL 峰来自短周期超晶格, 而  $T_n$  峰来自合金阱, 如果两者没有关系, 测得的光谱中应该只是两者的叠加。由于我们的样品中合金阱和超晶格之间的 ZnSe 势垒层只有 2.2 nm 厚, 当合金阱和超晶格的能级相等或比较接近时, 它们之间会有相当大的耦合, 因而会发生激子的转移。当  $T_1$  能级高于 SL 能级时,  $T_1$  能级上的激子会转移到 SL 能级上, 因而  $T_1$  峰较弱, 加上与其它峰叠加的因素, 在光谱

中就不容易观察  $T_1$  峰; 只有当  $T_1$  能级低于 SL 能级时, SL 能级上的激子向  $T_1$  能级转移,  $T_1$  峰才容易观察到。

不仅如此, 我们还注意到  $T_n$  发光峰的强度会随着它的能量位置逐渐远离 SL 峰而下降。从图 2 可以看到  $T_2$ 、 $T_3$  和  $T_4$  峰的发光强度随压力的增加而逐渐减小, 在 2.3 GPa 后  $T_4$  峰就很弱了, 当压力超过 4.8 GPa 后  $T_3$  峰也很难分辨出来。图 4 给出了  $T_2$  和  $T_3$  峰相对于 SL 峰的相对强度随压力的变化, 用实线显示其大致变化趋势。因为  $T_1$  和  $T_4$  峰的实验点比较少, 所以没有在图 4 中给出。由于每次测量的激发强度并不能保持一致, 实验点也比较离散, 没有对各峰的强度关系作定量的分析比较, 但仍可看出  $T_2$ 、 $T_3$  峰与 SL 峰的相对强度随压力而减小的规律。这是由于随着  $T_n$  能级与 SL 能级之间的距离增加, 它们之间的耦合也减弱, 由于能级耦合而引起的激子从 SL 向  $T_n$  能级的转移几率也减小, 从而使得  $T_n$  能级的发光强度减小。不过由于激子在不同能级之间的转移是一个动态平衡过程, 要定量比较 SL 峰及  $T_n$  峰之间的强度关系还需要做进一步的动力学分析。

### 3 结论

我们在液氮温度下研究了  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}/ZnSe$  超晶格量子阱材料的光致发光谱的压力行为, 通过对常压下不同激发强度光致发光谱的分析, 对  $ZnSe$  垒层、 $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格和  $ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$  中 Te 等电子陷阱的发光峰进行了指认。随着压力的增加, 所有发光峰均向高能方向移动。但等电子陷阱的发光峰  $T_n$  和短周期超晶格的发光峰 SL 间的距离逐渐加大, 在压力超过 3.4 GPa 后, 在 SL 峰的低能侧还观察到一个新的峰  $T_1$ , 它来自于孤立的 Te 等电子陷阱的发光。拟合得到的 Te 等电子陷阱发光峰的压力系数比  $ZnSe$  发光峰的压力系数小约 50%, 表明 Te 等电子陷阱具有明显的局域近程势的特点。通过对  $T_n$  发光峰与 SL 发光峰的相对强度随压力变化的分析, 发现激子可以在等电子陷阱和  $(CdSe)_1/(ZnSe)_3$  短周期超晶格之间发生转移, 但这种转移过程的机理还需要进一步的分析。

### REFERENCES

- [1]Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, *et al.* Highly efficient light emission from  $ZnS_{1-x}Te_x$  alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**:1915
- [2]Heimbrodt W, Goede O. Energy transfer processes between  $Te_n$  centres in  $ZnS:Te$  and  $CdS:Te$ . *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1986, **135**:795
- [3]Liu N Z, Li G H, Zhang W, *et al.* Pressure behavior of deep centers in  $ZnS_xTe_{1-x}$  alloys. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1999, **211**:163
- [4]Reznitsky A, Permogorov S, Verbin S, *et al.* Localization of excitons and Anderson transition in  $ZnSe_{1-x}Te_x$  solid solutions. *Solid State Commun.*, 1984, **52**:13
- [5]Lee D, Mysyrowicz A, Vuormikko A, *et al.* Exciton self-trapping in  $ZnSe-ZnTe$  alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**:1475
- [6]Yao T, Kato M, Davies J J, *et al.* Photoluminescence of excitons bound at Te isoelectronic traps in  $ZnSe$ . *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**:552
- [7]Lee C D, Park H L, Chung C H, *et al.* Free-exciton luminescence from  $ZnSe_{1-x}Te_x$ . *Phys. Rev.*, 1992, **B45**:4491
- [8]Chang S K, Lee C D, Park H L, *et al.* Exciton transfer processes in  $ZnSe_{1-x}Te_x$ . *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**:793
- [9]Takojima N, Ishizuka Y, Tsubono I, *et al.* Green emission enhanced by Te isoelectronic traps in  $ZnSe$  grown by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth*, 1995, **150**:770
- [10]Ge W K, Lam S B, Sou I K, *et al.* Sulfur forming an isoelectronic center in zinc telluride thin films. *Phys. Rev.*, 1997, **B55**:10035
- [11]Rockwell B, Chandrasekhar H R, Chandrasekhar M, *et al.* Pressure tuning of stains in semiconductor heterostructures:  $(ZnSe \text{ epilayer})/(GaAs \text{ epilayer})$ . *Phys. Rev.*, 1991, **B44**:11307
- [12]Edwards A L, Drickamer H G. Effect of pressure on the absorption edges of some III-V, II-VI, and I-VII compounds. *Phys. Rev.*, 1961, **122**:1149
- [13]Li G H, Zheng B Z, Han H X, *et al.* Photoluminescence studies of  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  strained quantum wells under hydrostatic pressure. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**:3489
- [14]Liu Z X, Li G H, Han H X, *et al.* Photoluminescence studies of  $In_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$  multiquantum wells under high pressure. *J. Infrared Millim. Waves* (刘振先, 李国华, 韩和相等.  $In_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$  多量子阱的高压光致发光研究. *红外与毫米波学报*), 1994, **13**(1):45
- [15]Brasil M J S P, Nahaory R E, Turco-Sandhoff F S, *et al.* Evolution of the band gap and the dominant radiative recombination center versus the composition for  $ZnSe_{1-x}Te_x$  alloys growth by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:2509
- [16]Dhese K, Goodwin J, Hagston W E, *et al.* Interpretation of the temperature-dependent behavior of the emission from isoelectronic tellurium centers in epitaxial  $ZnSe_{1-x}Te_x$ . *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**:1210

[1]Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, *et al.* Highly efficient