

体原子,因此局域的等电子缺陷势首先束缚一个电子,再通过 Coulomb 作用吸引一个空穴形成束缚激子,这一类中 GaP:N 和 GaAs:N 是较典型的例子.另一类是类施主型等电子陷阱,替代原子的电负性比基体原子小,首先束缚的是空穴,然后再吸引电子形成激子,如 ZnS:Te、CdS:Te 和 ZnSe:Te 等.

静压下的光谱研究是研究深能级特别是等电子陷阱的有力工具.人们已经对 GaAs:N 和 GaP:N 中类受主型 N 等电子陷阱的压力行为进行了比较广泛的研究^[2-6].研究表明 N 等电子陷阱发光的压力系数要比 GaAs 和 GaP 直接带隙的压力系数要小,这是因为 N 等电子陷阱束缚态波函数由导带不同波矢的 Bloch 波组成,因此其压力行为受到不同导带能谷(Γ 、L 和 X 谷)的共同影响,而显得比带边压力系数要小.但是对类施主型等电子陷阱压力行为的研究还比较少.由于类施主型等电子陷阱是先束缚一个空穴,因此它的波函数主要由价带 Bloch 波组成.这说明类施主型等电子陷阱的压力行为与类受主型相比有很大不同.

我们研究了 ZnS:Te 外延层在常压下的变温光致发光谱(PL 谱)以及在 15K 温度下的静压光致发光谱.分别观察到来自孤立的单个 Te 等电子陷阱(Te_1)和 Te 原子对等电子陷阱(Te_2)的光致光电,两者有着不同的压力行为.我们采用 Koster-Slater 模型进行了解释.

1 样品和实验

实验中所用 ZnS:Te 样品是由 VG-V80H 分子束外延系统在(001)晶向的半绝缘 GaAs 衬底上生长得到.各样品外延层的厚度 $1\mu\text{m}$ 左右.样品 A、B、C 和 D 的 Te 组分 C_{Te} 由能量色散 X 射线谱仪测得,分别 0.5%、0.65%、1.4%、3.1%.关于样品更详细的信息可以在文献[7]中查到.常压下变温测量时,样品放在 CSW-202A 型 He 气闭循环低温系统的冷室内,温度范围 10 ~ 300K 连续可调.为了静压测量,样品需从背面减薄至 $20\mu\text{m}$ 厚,切成约 $100 \times 100\mu\text{m}^2$ 的小块,装入金刚石对顶砧压室中.对顶砧压室放在低温冷室内,低温测量时压室外温度 10K,压室内 15K.高纯固态 Ar 作为传压介质充入压室中,压力大小由红宝石 R_1 峰的位移来标定.所用的激发光源是 He-Cd 激光器的 325.0nm 线.光致发光信号经 JY-HRD-2 双光栅单色仪分光后由 GaAs 阴极光电倍增管探测收集.

2 结果与讨论

首先我们研究了 4 块样品发光峰的温度特性.图 1 是 4 块样品在常压下不同温度时的归一化 PL 谱. Iseler 等最先报道了 ZnS 中 Te 等电子陷阱的发光^[8],指出在 3.1eV 和 2.7eV 附近的发光峰分别来源于单 Te 原子(Te_1)和 Te 原子对(Te_2)等电子陷阱.在 Fukushima 和 Heimbrodt 等人关于 ZnS:Te($C_{Te} < 3\%$)的工作中,也相继报道了类似的结果^[9,10].在图 1 中的 4 块样品的发光谱中都存在振荡现象,特别是在室温下更加明显.在图 3 中我们将证明这些振荡是由于样品表面薄膜干涉效应引起的.在温度等于 10K 时,从图 1(a)和(b)还可以大致分辨出 A 和 B(0.5%和 0.65%)分别在 3.09eV 和 2.71eV 附近的 2 个发光峰 T_1 和 T_2 ,显然它们分别对应于 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱发光.对于样品 C 和 D(1.4%和 3.1%),从图 1(c)和(d)中可以看出,在温度等于 10K 时,只有一个在 2.71eV 附近的发光峰 T_2 ,对应于 Te_2 等电子陷阱发光.同时可以看出样品 C 和 D 的 T_2 峰的半宽随温度而增加,且峰值向低能方向稍有红移.

C 和 D 样品由于分别只有 1 个发光峰 T_2 ,我们

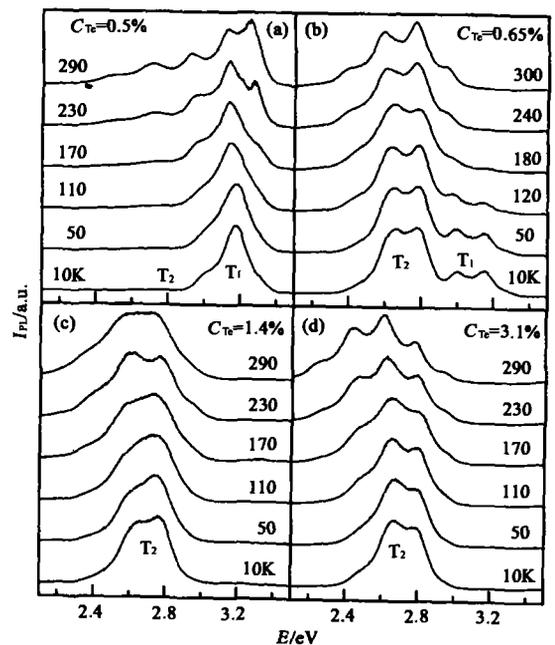


图 1 常压下不同 Te 组分 ZnS:Te 样品在不同温度下的光致发光谱.(a)、(b)、(c)和(d)对应的 Te 组分分别是 0.5%、0.65%、1.4% 和 3.1%

Fig. 1 The normalized PL spectra at different temperature and ambient pressure for four ZnS:Te samples. The Te composition is 0.5%, 0.65%, 1.4% and 3.1% for (a), (b), (c), and (d), respectively

采用一个 Gauss 线型函数对其进行拟合,这样就可以得到 2 块样品发光峰的峰值能量以及积分强度随温度的变化关系. 图 2(a)是样品 C 和 D 发光峰峰值能量的温度依赖关系,其中还画出 ZnS 带隙的温度关系以作比较. 可以看出样品 C 的 T_2 峰随温度的增加有较小的红移,其温度关系不同于 ZnS 带隙或浅能级的温度关系. 样品 D 中 T_2 峰的峰值温度关系在 $<170\text{K}$ 的范围内与样品 C 比较一致,但是在 $>170\text{K}$ 后则比样品 C 红移得快. 图 2(b)是样品 C 和 D 发光峰积分强度的温度关系. 两者的发光峰积分强度从 10K 到 290K 减小不到一个数量级的范围,比 Liu^[11]等在 $\text{ZnS}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 合金中观察到的积分强度在 10K 到 300K 范围内下降 3 个数量级相比小很多. 这些都与 T_2 峰是来源于等电子陷阱发光而不是浅能级的发光有关. 对于 Te 等电子陷阱,由于 Te 原子和 S 原子之间电负性差别较大,因此具有局域的束缚势,在带隙中形成束缚态. 因而其发光峰的温度特性和浅能级发光有很大不同. 对于样品 D 的 T_2 发光峰,我们看到它在温度 $>170\text{K}$ 以后峰值随温度红移比 C 稍快,而且从图 1(d)可以看出样品 D 的 T_2 峰展宽不是均匀展宽,而是向低能边的展宽. 这可以解释为当 Te 组分较大时,温度 $>170\text{K}$ 后样品 D 的发光峰中出现了 Te_3 原子团发光(Te_3 是由 3 个

最近邻 Te 原子形成的等电子原子团)的成分(Heimbrod 等观察到 $C_{\text{Te}} \geq 3\%$ 时峰值在 2.55eV 左右来自 Te_3 的发光峰^[10]). 当然 Te_3 原子团对样品 C 和 D 的影响还不是很明显,特别是在低温 (10K) 下,样品发光峰仍然主要是来自 Te_2 中心. 这可以从 C 和 D 中 T_2 峰的半宽可以看出:在 10K 时,两者的 T_2 峰半宽在 0.3eV 左右,这和 Fukushima 和 Heimbrod 等人报道的 Te_2 发光峰在 4.2K 和 77K 时的 0.3eV 左右一致^[9,10]. 即使到了室温,样品 D 的整个发光峰半宽也只增加到 0.44eV 左右,和 C 差别不大.

我们还研究了 4 块样品在 10K 下的压力行为. 在图 3 中将 4 块样品在低温下压室外和压室内归一化的 PL 谱进行了比较. 图 3(a)中的虚线是样品 B 的反射谱,对其它样品我们也测量了相应的反射谱,发现发光峰的振荡结构与反射谱相对应,而且两者振荡周期一致,由此证明在压室外各样品发光峰上的振荡是由于样品表面干涉作用引起的. 而在压室内干涉有所减弱,这是由于压室内传压介质与空气折射率不同造成的. 从金刚石的吸收谱(图 3(b)中的虚线)可看出,图 3(b)中叠加在样品 A 和 B 中 T_1 峰上的吸收线是由于金刚石压头的吸收^[12]造成的.

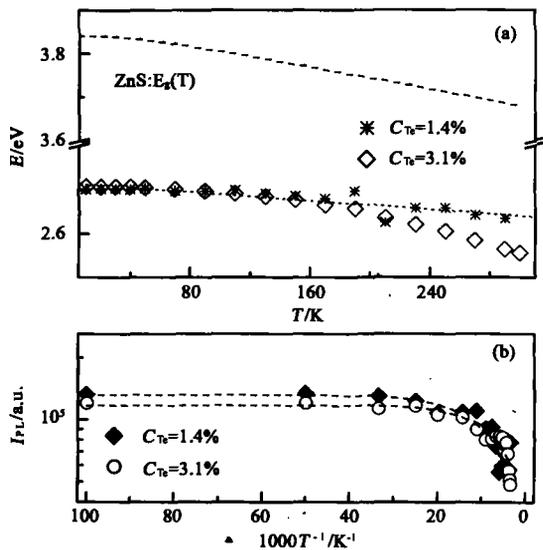


图 2 2 块 ZnS:Te 样品 ($C_{\text{Te}} = 1.4\%$ 和 3.1%) 发光峰峰值能量的温度关系 (a) 和积分强度的温度关系 (b). (a) 中虚线是 ZnS 带隙能量的温度关系, (a) 中点线和 (b) 中虚线是为了便于观看
Fig. 2 Temperature dependence of PL peak energies (a) and integrated intensities (b) for two ZnS:Te samples ($C_{\text{Te}} = 1.4\%$ and 3.1%). Dashed line in (a) is the temperature dependence of ZnS band gap, the ones in (b) and dotted line in (a) are drawn to guide an eye

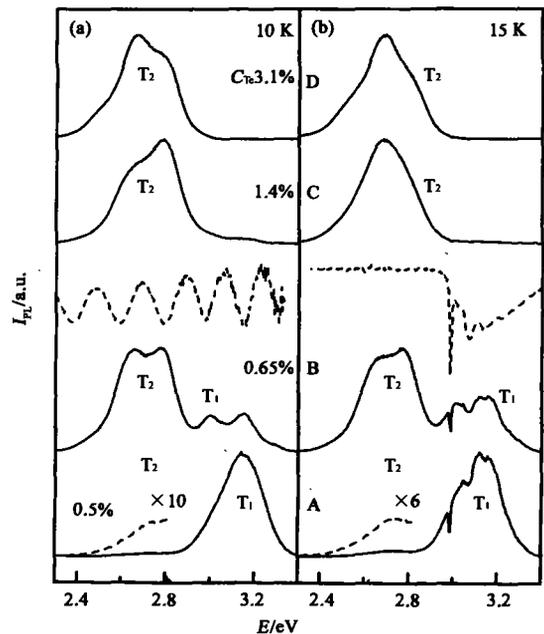


图 3 在压室外 10K 零压下 (a) 和在压室内 15K 接近零压时 (b) 归一化的 PL 谱. (a) 中虚线是样品 B 的反射谱, (b) 中的虚线是金刚石的吸收谱
Fig. 3 Normalized PL spectra of ZnS:Te measured outside the DAC at 10K (a) and in the DAC near ambient pressure at 15K (b). The dashed line in (a) is the reflection spectrum of sample B and the one in (b) is the absorption spectrum of diamond

图 4 给出了 4 块样品在 15K 不同压力下的 PL 谱. 所有的发光峰均随压力蓝移, 但线宽基本不变. 4 块样品发光峰的峰值能量的压力关系可以由图 5 看出. 峰值是由发光峰中心位置确定, 而图 5 中的实线是用线性公式:

$$E_{PL}(P) = E_{PL}(0) + \alpha P. \quad (1)$$

进行最小二乘法拟合的结果. 式(1)中 $E_{PL}(0)$ 和 $E_{PL}(P)$ 是样品发光峰在压力为 0 和 P 下的峰值能量, 而 α 表示压力系数. 图 5 中还画出 ZnS 带隙随压力的变化关系以作比较(如图 5 虚线所示).

我们测得 T_1 峰的压力系数是 89meV/GPa, 比 ZnS 带隙压力系数(63.5meV/GPa^[13])大 40% 左右. 在 ZnS:Cl^[14]、ZnSe:P^[15]、ZnSe:As^[15]、ZnSe:Cl^[16] 和 ZnSe:Ga^[16] 中也曾观察到与杂质有关的发光压力系数比相应带隙大的情况. 这些发光的来源都是深受主杂质或与 Zn 空穴有关的深受主态, 因此有理由认为这些发光峰大的压力系数是与它们的深受主态有关. 由于 ZnS:Te 中的 Te 是类施主型等电子陷阱, 首先在价带顶束缚一个空穴形成很局域的态, 这和深受主态的情形很类似. 因此 ZnS:Te 中的 Te 等电子陷阱也应该有和 ZnS 或 ZnSe 中深受主类似的压力系数. 同时值得注意的是, T_2 峰的压力系数却在

52meV/eV 左右, 大约比 T_1 峰的压力系数小 41%, 比 ZnS 带边的压力系数小 18% 左右. Te_2 同样是类施主型等电子陷阱, 但是其空穴局域态要比 Te_1 相对价带顶深, 这说明 Te 等电子陷阱的压力系数不光受到价带顶的影响, 局域杂质势本身的影响也很大.

Henning 等人利用 Koster-Slater 模型计算了 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱的束缚能^[17]:

$$\varepsilon_1 = J \left(1 - \frac{T}{4J} \right)^2, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \left[J - \frac{3}{2}T + \left(\frac{T}{2} \right) \sqrt{1 + \frac{T}{2J}} \right]. \quad (3)$$

这里 ε_1 和 ε_2 分别是 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱的空穴束缚能; J 叫做 Koster-Slater 参数, 是杂质局域势在价带 Wannier 函数表象中的矩阵元; T 是在半椭圆 Hubbard 密度近似下的价带态密度半宽. Hennig 等从 ZnS:Te 的实验值得到 $J = 1.9\text{eV}$ 和 $T = 4.3\text{eV}$ ^[17]. 由式(2)和(3)可以得到

$$\frac{d\varepsilon_1}{dP} = a_{11} \frac{dJ}{dP} + a_{12} \frac{dT}{dP} = 0.68 \frac{dJ}{dP} - 0.22 \frac{dT}{dP}, \quad (4)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dP} = a_{21} \frac{dJ}{dP} + a_{22} \frac{dT}{dP} = 0.82 \frac{dJ}{dP} - 0.20 \frac{dT}{dP}. \quad (5)$$

其中 a_{ij} ($i, j = 1, 2$) 是 J 和 T 的函数, 并根据以上

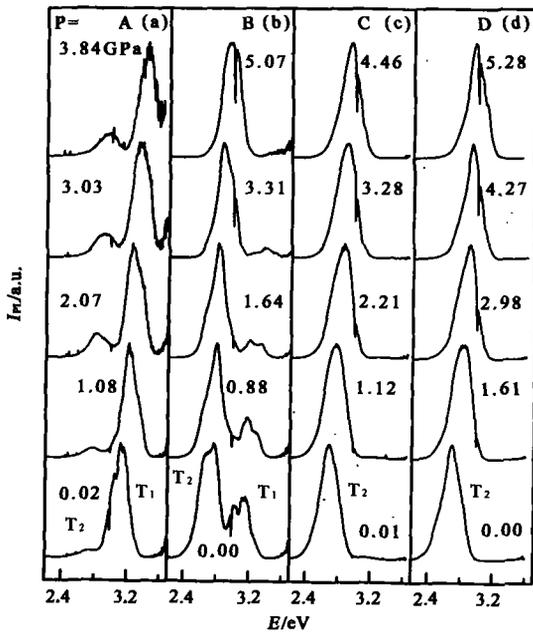


图 4 4 块样品在 15K 时不同压力下的归一化 PL 谱. (a)、(b)、(c) 和 (d) 的 Te 组分分别是 0.5%、0.65%、1.4% 和 3.1%

Fig. 4 Normalized PL spectra of ZnS:Te under selected pressures at 15K, (a), (b), (c) and (d) for samples with Te concentrations of 0.5%, 0.65%, 1.4% and 3.1%, respectively

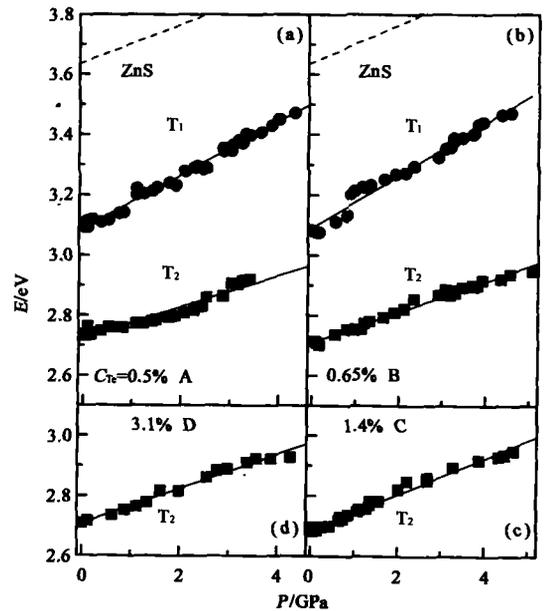


图 5 ZnS:Te 发光峰峰值的压力依赖关系, (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别是样品 A、B、C 和 D. 实线是最小二乘拟合的结果, 虚线是 ZnS 带隙的压力依赖关系

Fig. 5 Pressure dependences of PL peak energies for ZnS:Te, (a), (b), (c) and (d) for samples A, B, C and D, respectively. The solid lines are the least-squares fits to the data. The dashed lines represent the pressure dependence of the band gap of ZnS

ZnS:Te 的 J 和 T 值计算得到. Hennig 还指出 J 和 T 的值是随合金晶格常数的减小而增加的^[17]. 由于在流体静压下, 合金的晶格常数也将减小, 因此可以预期 dJ/dP 和 dT/dP 的值应该是正的. 从式(4)和(5)可以看出, dJ/dP (dT/dP) 分别对束缚能压力系数产生正(负)的贡献, 而且 dJ/dP 对 Te_2 的贡献比对 Te_1 的要大, 而 dT/dP 对两者的贡献则基本一样.

我们定义 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱空穴束缚能为 ZnS 带隙能量减去 T_1 和 T_2 峰的峰值能量:

$$\varepsilon_{1,2} = E_g(P) - E_{PL}^{1,2}(P). \quad (6)$$

其中 $E_g(P)$ 是 ZnS 带隙, 而 $E_{PL}^{1,2}(P)$ 分别是 T_1 和 T_2 峰的发光峰峰值. 因此束缚能的压力系数 $d\varepsilon_{1,2}/dP$ 就分别等于 ZnS 带边的压力系数减去 $T_{1,2}$ 峰的压力系数. 根据实验值, $d\varepsilon_1/dP$ 和 $d\varepsilon_2/dP$ 分别是 -25.5 和 11.5 meV/GPa, 由此从式(4)和(5)可以计算得到 $dJ/dP = 0.172$ eV/GPa 和 $dT/dP = 0.647$ eV/GPa. 和前面预期的一致, 两者的值都是正的. 然而在文献中还没有关于 dJ/dP 和 dT/dP 的理论或计算值报道, 我们的结果还需要更精确的理论分析来比较.

从以上根据 Koster-Slater 模型的分析可以看出, Te 等电子陷阱束缚能的压力系数来自两方面的贡献: ZnS 价带态密度半宽和杂质局域势随压力的变化. 价带半宽随压力增加的贡献将使 Te_1 等电子陷阱相对于带边有比较大的压力系数. 而杂质势在压力下对 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱束缚能的作用却有很大差别, 这导致两者有显著不同的压力行为.

3 结论

我们首先分析了 4 块样品 ($C_{Te} = 0.5\%$ 、 0.65% 、 1.4% 和 3.1%) 在零压下发光峰的温度特性. 在 Te 组分较小的 2 块样品中观察到来自 Te_1 和 Te_2 等电子陷阱的发光; 而对于 Te 组分较大的 2 块样品发光主要来自 Te_2 中心. 在 15K 下研究了这些发光峰的压力行为, 发现 Te_1 中心有比 ZnS 带边大得多的压力系数, 同时 Te_2 中心的压力系数则比带边要小. 利用简单的 Koster-Slater 模型我们解释了价带半宽随压力的增加是 Te_1 中心大压力系数的主要原因, 而 Te_1 和 Te_2 原子团压力行为的不同则主要是由于其缺陷势在压力下对其束缚能的作用不同引起的.

REFERENCES

[1] Thomas D G, Hopfield J J. Isoelectronic traps due to nitro-

gen in gallium phosphide [J]. *Phys. Rev.*, 1966, **150**: 680—689

- [2] Wolford D J, Bradley J A, Fry K, et al. The nitrogen isoelectronic trap in GaAs. In: *Proceeding of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors* [M]. Chadi J D, Harrison W A, ed. New York: Springer-Verlay, 1984: 627—300
- [3] Shan W, Walukiewicz W, Ager III J W, et al. Band anti-crossing in GaInNAs alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**: 1221—1224
- [4] Liu X, Pistol M E, Samuelson L, et al. Nitrogen pair luminescence in GaAs [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 1451—1453
- [5] Tsang M S, Wang J N, Ge W K, et al. Hydrostatic pressure effect on photoluminescence from a GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs quantum Well [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3595—3597
- [6] Eremets M I, Krasnovskij O A, Stuzhkin V V, et al. Bound excitons in GaP under pressures up to 10GPa [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1989, **4**: 267—268
- [7] Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, et al. Highly efficient light emission from ZnS_{1-x}Te_x alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 1915—1917
- [8] Iseler G W, Strauss A J. Photoluminescence due to isoelectronic oxygen and tellurium traps in II-VI alloys [J]. *J. Lumin.*, 1970, **3**: 1—17
- [9] Fukushima T, Shionoya S. Luminescence of bound excitons in tellurium-doped zinc sulfide crystals [J]. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1973, **12**: 549—555
- [10] Heimbrodt W, Goede O. Energy transfer processes between Te_x centers in ZnS:Te and CdS:Te [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1986, **135**: 795—804
- [11] Liu N Z, Li G H, Zhu Z M, et al. Raman scattering and photoluminescence of ZnS_{1-x}Te_x mixed crystals [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, **10**: 4119—4129
- [12] Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 1979, **42**: 1605—1659
- [13] Ves S, Schwarz U, Christensen N E, et al. Cubic ZnS under pressure: optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state [J]. *Phys. Rev.*, 1990, **B42**: 9113—9118
- [14] Koda T, Shionoya S, Ichikawa M, et al. Effect of pressure on the luminescence of zinc sulphide phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**: 1577—1586
- [15] Li M M, Strachan D J, Ritter T M, et al. Luminescence of deep phosphorous and arsenic impurities in ZnSe at high pressure [J]. *Phys. Rev.*, 1994, **B50**: 4385—4390
- [16] Ritter T M, Weinstein B A, Park R M, et al. Emergence of deep levels in n-type ZnSe under hydrostatic pressure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 964—967
- [17] Hennig D, Goede O, Heimbrodt W. Koster-slater model for isolated and paired isoelectronic Te impurities in II-VI semiconductors [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1982, **113**: K163—167