

Ti 掺杂 ZnTe 体材料的优化光致发光光谱^{*}

邵 军[†]

(4. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, D-70550 Stuttgart, Germany)
(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)
(2002 年 9 月 16 日收到, 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

针对光致发光光谱法研究 ZnTe:Ti 的困难, 对包括激发能量、激发功率与激发光斑大小、水汽干扰和测量温度等实验条件进行了细致的优化. 发现: (1) 低于 ZnTe 禁带宽度的激发能量能给出相对强的光致发光光谱; (2) 水汽干扰既影响谱线的相对强度又增大谱线能量的测定误差; (3) 相对强的激光聚焦有利于获得较好的光致发光光谱. 可靠地观察到位于 3903.5 和 3905.9cm^{-1} 能量位置处的零声子光致发光谱线. 根据两谱线的能量间距和相对强度随温度的变化关系, 并借助于晶体场理论对四面体晶体场中 $3d^1$ 和 $3d^2$ 杂质离子能级的分析, 该零声子光致发光谱线被界定为源于 Ti^{3+} 的深能级跃迁, 从而获得了 Ti^{3+} 存在于 II-VI 族化合物半导体的光致发光证据.

关键词: Ti 掺杂, ZnTe, 光致发光

PACC: 7155, 7855

1. 引言

ZnTe 作为直接价带宽禁带(在 4.2 K 温度下, $E_g \approx 2.38\text{ eV}$) II-VI 族化合物半导体^[1], 在制备蓝-绿光发光管和激光器等方面具有诱人的应用前景, 几年来吸引了广泛的研究兴趣^[2-6]. 在制备电-光器件过程中, 高电导性的 n 型和 p 型掺杂非常重要. 由于自补偿效应或类似于 Li, Na, Cu 等剩余杂质的影响, n 型掺杂 ZnTe 却非常难于获得. 选择合适的掺杂元素因而是获取 n 型掺杂 ZnTe 的一个重要途径.

Ti 是一种 $3d$ 过渡族金属, 在 II-VI 和 III-V 族化合物半导体中, 其离子取代阳离子而形成深能级缺陷^[7]. 对这种缺陷的研究, 无论是在理论上还是在实验上都具有重要意义^[8-11]. 在 II-VI 族化合物半导体中, Ti 在很长一段时间里被认为是 $\text{Ti}^{2+}(3d^2)$ 杂质^[12-15]. 直到最近, Klimakow 等人在利用电子回旋共振研究 ZnSe 时, 才首次观察到 $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$ 中心^[8, 10]. 尽管如此, 由于实验上的困难, 直到目前仍很少见到关于光学方法研究 II-VI 族化合物半导体,

尤其是 ZnTe 中 Ti 特性的报道^[16, 17].

本文针对光致发光研究 ZnTe:Ti 的困难, 比较了不同能量的激发光对光致发光的影响, 分析了光信号传播途中水汽导致的干扰以及激发功率和激发光斑大小对实验结果的影响. 基于这些优化条件, 本文进一步研究了温度对光致发光光谱所起的作用. 确切可靠地观察到位于 3903.5 和 3905.9cm^{-1} 能量位置处的零声子光致发光谱线. 根据两谱线的能量间距以及相对强度随温度的变化关系, 并对照晶体场理论, 该光致发光谱线被界定为源于 Ti^{3+} 深能级跃迁.

2. 实验设置

ZnTe:Ti 体材料样品是用垂直 Bridgman 方法生长的. 掺杂通过在生长过程中添加 Ti 元素来实现. 样品的标称 Ti 掺杂浓度为 50 ppm . 在光致发光测量中, 样品浸没在低温槽的液氦里. 样品的温度设定为 4.2 或 1.8 K . 用氩离子激光器作为激发光源. 用配置了 CaF_2 分光镜和液氮冷却的 InAs 二极管探测器的傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪记录光谱, 谱

^{*} 上海市自然科学基金(批准号: 02ZA14114), 国家自然科学基金(批准号: 60276006)和国家重点基础研究专项基金(批准号: G001CB3095)部分资助的课题.

[†] E-mail: jshao@mail.sitp.ac.cn

分辨率设定为 0.3 cm^{-1} (约为 0.04 meV).

为降低样品射出的光在空气中传播过程中由水汽所引入的干扰,实验过程中采取了以下措施(1)将傅里叶变换红外光谱仪外部光路局限在较小的空间里,并用空气去湿机对此小空间进行去湿操作;(2)对傅里叶变换红外光谱仪内部进行抽真空操作.

3. 结果与讨论

为了获得尽可能好的光致发光光谱,首先比较了不同激发能量对光致发光强度的影响.图 1 给出分别用氩离子激光器的 514.5 nm ($E_{\text{ex}} = 2.41\text{ eV}$)和 528 nm ($E_{\text{ex}} = 2.35\text{ eV}$)单模输出激发所得的光致发光光谱.两谱线的强度用相同的单位标度,其中上面一条的强度被放大 14 倍以使其有与下面一条谱线相

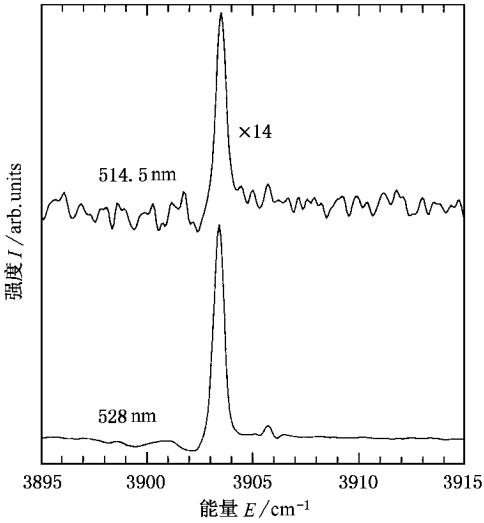


图 1 ZnTe:Ti 在不同激光能量激发下所对应的光致发光光谱 激发功率均为 1000 mW,测量温度为 4.2 K

仿的高度.很明显,在相同的激发功率和其他实验条件下,用 514.5 nm 单模输出激发所得光致发光光谱强度比用 528 nm 单模输出激发所得光致发光光谱强度要弱 10 倍以上.前者的信噪比也要差得多.考虑到 ZnTe 的禁带宽度刚好介于两激发能量之间,这样的差异意味着,当激发能量大于禁带宽度时,激发光将主要被 ZnTe 而非 Ti 离子所吸收;而当激发能量小于禁带宽度时,Ti 离子吸收将处于主导地位,源于 Ti 离子跃迁的光致发光强度因而显著增强.基于这一结果,激光器的 528 nm 单模输出将作为随后光致发光测量的激发源.

值得指出的是,在以上测量中,已经采取了降低水汽噪声的措施.这保证在观测到约位于 3903 cm^{-1} 处的强零声子光致发光谱线时,还可约略观测到约位于 3905 cm^{-1} 处的非常弱的零声子光致发光谱线.降低水汽噪声的效果以及水汽噪声的影响可进一步从图 2 中看出.为直观起见,测量是在 $B = 4.3\text{ T}$ 外加磁场中进行.谱线的数目和能量位置相对于无外加磁场的变化对应于由磁场引起的 Zeeman 效应.对它们进行定量分析可导致对 g 因子等重要物理参数的确定.可以看出,水汽噪声的干扰至少表现在两个方面:(1)明显地改变各谱线的相对强度.这会对极化相关磁光测量带来严重后果.(2)导致谱线能量测量的误差.从图 2 中标注降低水汽噪声后谱线能量位置的竖直点划线看,水汽噪声至少明显地改变了第二和第三谱线的位置.另外,采取降低水汽噪声的措施,使光致发光光谱的信噪比明显增强,较弱谱线因而得以显现.

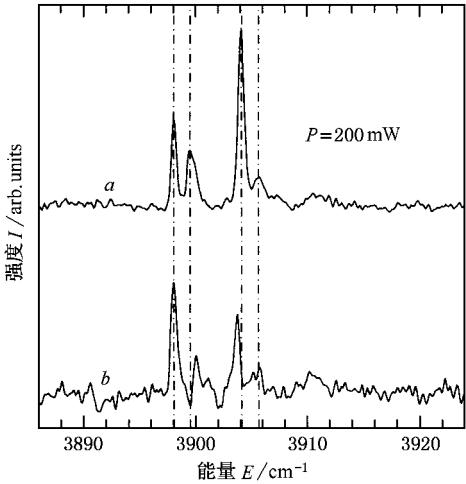


图 2 降低水汽噪声前(谱线 b)后(谱线 a)ZnTe:Ti 光致发光光谱的比较 竖直点划线标出了降低水汽噪声后 4 条明显可辨谱线的能量位置.测量是在 $B = 4.3\text{ T}$ 外加磁场中进行,测量温度为 4.2 K

因为约 3905 cm^{-1} 处的弱谱线对界定 Ti 的离子态起着重要作用,获得尽可能大的强度便成为测量的关键.图 3 给出在相同激发功率($P = 200\text{ mW}$)下,激发光的聚焦程度(光斑大小)导致的影响.可以看出,不同光斑大小引起的差别主要表现在两个方面:(1)较大光斑对应于较好的信噪比.这部分地因为,此时激光的功率密度约仅为较小光斑情形的 $1/9$.激光在液氮中传播时将引起较少气泡,源于液氮的噪声因而就较小;(2)就约 3905 cm^{-1} 处的弱零

声子光致发光谱线而言,却是较小光斑对应于较清晰的谱线.鉴于该弱谱线的重要性,在后继的测量中将采用较强聚焦(较小光斑)的激光进行激发.

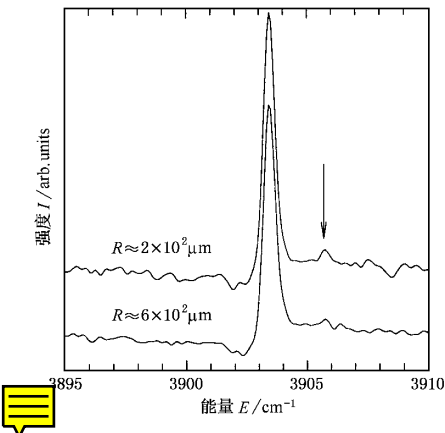


图3 相同激发功率下,激发光的光斑大小对光致发光强度的影响.上面的光致发光光谱对应于较小的光斑(半径约为 $2\times 10^2\mu\text{m}$),下面的光致发光光谱对应于较大的光斑(半径约为 $6\times 10^2\mu\text{m}$).激发功率均为200 mW

为使弱谱线强度得到进一步加强,还比较分析了激发功率的影响.图4给出较强聚焦激发下,几种不同功率对应的光致发光光谱.为了保证无外加磁场和有强磁场时均能获得好的光谱,测量分别在 $B=0\text{T}$ 和 $B=6.6\text{T}$ 两种磁场条件下进行.可以看出,激发功率为100 mW时,光致发光光谱的信噪比明显比更高激发功率的差.在无外加磁场时,300 mW的激发功率已能保证较好的光致发光光谱质量.而在强磁场条件下,500 mW的激发功率才能给出理想的光谱.值得指出的是,用高达1000 mW的激发功率进行测量,结果并未见较500 mW的有明显的改观.如此高的激发功率却会在液氮中引起大量气泡,反而导致信噪比的降低.可见,为便于进行磁光测量,500 mW的激发功率是较合适的选择.

图5给出不同测量温度对光致发光谱线相对强度的影响.为便于比较 β 谱线的差异,两光致发光光谱的 α 谱线强度已被归一化.首先注意到,4.2 K条件下测得的光致发光光谱毫无疑问地显示出两条(α,β)谱线,其间距约为 2.4 cm^{-1} (相当于 0.3 meV).据作者所知,这是用光致发光光谱法测量ZnTe:Ti所得的最好结果^[16].其次,在 α 谱线强度归一化的前提下, β 谱线强度表现出随温度升高而增强的特性.进一步分析表明,该温度特性可用以下简单关系加以描述:

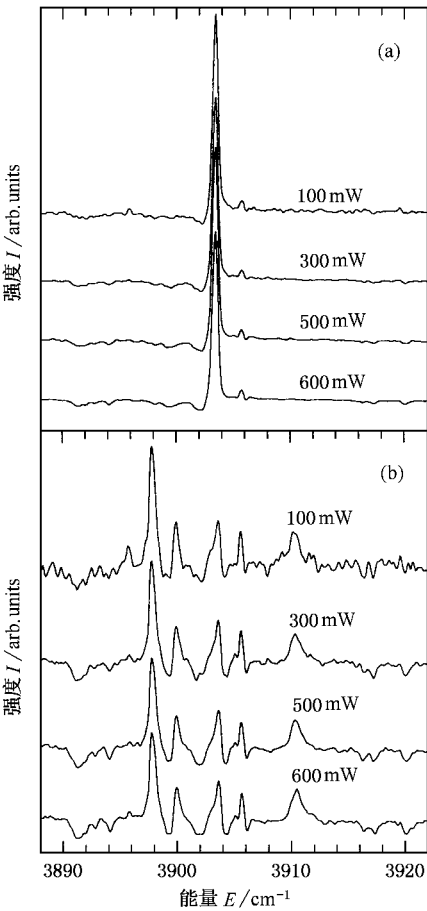


图4 不同激发功率对应的光致发光光谱.测量分别在(a) $B=0\text{T}$ 和(b) $B=6.6\text{T}$ 两种磁场条件下进行.采用较强聚焦(较小光斑)激发.测量温度为4.2 K

$$\left(\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}\right)_{T_2} \exp\left(\frac{E_{\beta}-E_{\alpha}}{k_{\text{B}}T_2}\right) = \left(\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}\right)_{T_1} \exp\left(\frac{E_{\beta}-E_{\alpha}}{k_{\text{B}}T_1}\right), \tag{1}$$

式中 I_{β} 和 I_{α} 分别为 β 和 α 谱线的强度, E_{β} 和 E_{α} 为两谱线的能量, T_1 和 T_2 为两种温度条件, k_{B} 为玻尔兹曼常数.利用方程(1),由4.2 K的 β 谱线计算1.8 K的结果以点线示于图5中.考虑到以下三个因素:(1)光致发光跃迁对应于从高能级到低能级的过程;(2) α 谱线的能量为 3903.5 cm^{-1} , α,β 两谱线的间距仅为 2.4 cm^{-1} ,而两者的强度相差巨大;(3)方程(1)意味着态分布在紧邻的两能级上处于热平衡态,可以得出结论, α,β 两谱线来源于两紧邻的受激能级与相隔较远的单一基态能级之间.

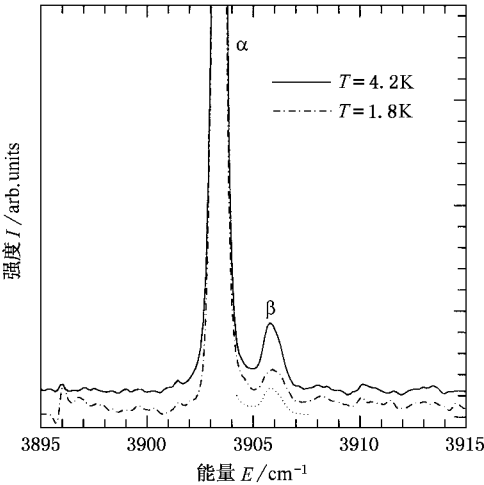


图 5 两种不同温度条件下的光致发光光谱 为便于比较 β 谱线的差异, 两光致发光光谱的 α 谱线强度已被归一化. 位于 $3904\text{--}3908\text{ cm}^{-1}$ 之间的点线是根据方程 (1) 由 4.2 K 的光致发光光谱计算 $T=1.8\text{ K}$ 的结果

理论上, $3d^1$ 杂质在四面体 (T_d) 晶体场中的自由离子态 2D 相对于轨道动量的投影是五重简并的. 在 Ludwig-Woodbury 离子模型中, 该 2D 态将分裂为轨道二重简并的 2E 基态和轨道三重简并的 2T_2 激发态. 由于轨道-自旋耦合作用, 2T_2 态将分裂为 Γ_7 和 Γ_8 两能级, 其裂距大致为几个毫电子伏^[9]. 而 2E 基态将不分裂, 仅转换到 Γ_8 能级. 这样的能级及其可能的光致发光跃迁可用图 6(a) 直观地表示. 尽管根据一阶晶体场理论, 2T_2 态的 Γ_7 能级应有高于 Γ_8 能级的能量, 但由于共价效应, 两者可能会出现反置, 因此, 这里分别以“ h ”和“ l ”表示 2T_2 态的两能级. 光致发光跃迁可出现在该两能级和基态 Γ_8 能级之间. 很显然, 这一理论图像与实验结果相符合. 而 $3d^2$ 杂质的自由离子态则包含 3F 基态和 3P 激发态. 在四面体晶体场中, 3F 基态将分裂为 $^3A_2(F)$, $^3T_2(F)$ 和 $^3T_1(F)$ 三个能级. 如图 6(b) 所示. 有研究表明^[18], $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ 中 $\text{Ti}^{2+}(3d^2)$ 的 $^3A_2(F) \rightarrow ^3T_1(F)$ 和 $^3A_2(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ 跃迁能量约为 5200 和 9100 cm^{-1} . 由于 $^3T_1(P)$, $^3T_1(F)$, $^3T_2(F)$ 和 $^3A_2(F)$ 四能级之间的能量间距远大于实验温度条件下的热激发

能, 热效应的结果是, 只有 $^3T_2(F) \rightarrow ^3A_2(F)$ 的光致发光跃迁是可能的, 如图 6(b) 中竖直箭头所示. 已有的光致发光测量显示^[19], ZnTe 中 $\text{Ti}^{2+}(3d^2)$ 的 $^3T_2(F) \rightarrow ^3A_2(F)$ 跃迁能量约为 2855 cm^{-1} , 明显小于本实验的谱线能量. 这就完全排除了本实验所观察到的光致发光谱线由 Ti^{2+} 导致的可能. 由此不难得出结论, 本实验观察到的谱线源于 Ti^{3+} 的深能级跃迁. 据作者所知, 这是关于 Ti^{3+} 存在于包括 ZnTe 在内的 II - VI 族化合物半导体中的首次光致发光证明.

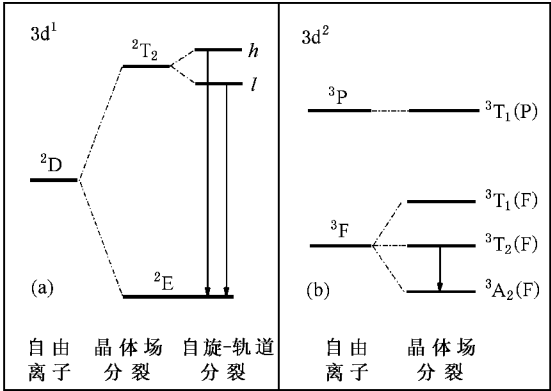


图 6 四面体 (T_d) 晶体场中 $3d^1$ 和 $3d^2$ 杂质电子能级结构示意图 竖直箭头表示容许的辐射跃迁

4. 结 论

用能量低于 ZnTe 禁带宽度的激光作为激发光源, 结合降低水汽干扰的有效措施, 本文获得了很好的光致发光光谱. 确切可靠地观察到位于 3903.5 和 3905.9 cm^{-1} 能量位置处的零声子光致发光谱线. 定性的理论分析表明, 两谱线的能量间距及其相对强度随温度的变化关系与四面体晶场中 $3d^1$ 杂质离子能级的行为是一致的. 该光致发光谱线因而被界定为源于 Ti^{3+} 深能级跃迁.

感谢 A Doernen 和褚君浩的有益讨论. 感谢 H J Schulz 等人提供样品. 在德国期间得到德国大众汽车厂基金会 (Volkswagen-Stiftung) 的资助

- [1] Kamata A and Yoshida H 1996 *Japan . J. Appl. Phys.* **35** L87
- [2] Biernacki S W , Scherz U and Schrepel C 1997 *Phys. Rev. B* **56** 4592
- [3] Fernández P , García J A , Remón A , Piqueras J , Muñoz V and Triboulet R 1998 *Semicond. Sci. Technol.* **13** 410
- [4] García J A , Remón A , Muñoz V and Triboulet R 1999 *Japan . J. Appl. Phys.* **38** 5123
- [5] Lovergine N , Longo M , Prete P , Gerardi C , Calcagnile L , Cingolani R and Mancini A M 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 685
- [6] Seong M J , Miotkowski I and Ramdas A K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7734
- [7] Kreissl J and Schulz H J 1996 *J. Cryst. Growth* **161** 239
- [8] Dziesiaty J , Peka P , Lehr M U , Schulz H J and Klimakow A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 17011
- [9] Hennel A M , Brandt C D , Wu Y T , Bryskiewicz T , Ko K Y , Lagowski J and Gatos H C 1986 *Phys. Rev. B* **33** R7353
- [10] Klimakow A , Dziesiaty J , Korostelin J , Lehr M U , Peka P and Schulz H J 1994 *Adv. Mater. Opt. Electron.* **3** 253
- [11] Mizokawa T and Fujimori A 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6669
- [12] Kocot K and Baranowski J M 1973 *Phys. Stat. (b)* **59** K11.
- [13] Kocot K and Baranowski J M 1977 *Phys. Stat. (b)* **81** 629
- [14] Słodowy P A and Baranowski J M 1972 *Phys. Stat. (b)* **49** 499
- [15] Wray E and Allen J W 1971 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **4** 512
- [16] Dörnen A , Selber H R , Baars E , Kaufmann B and Schulz H J 1998 *Verhandl. DPG (VI)* **33** HL24.58
- [17] Selber H R , Peka P , Schulz H J , Pohl U W , Kreissl J , Kaufmann B and Dörnen A 1997 *Mater. Sci. Forum* **258-263** 1401
- [18] Peka P , Lehr M U , Dziesiaty J , Müller S , Kreissl J , Rudolph P and Schulz H J 1994 *Mater. Sci. Forum* **143-147** 435
- [19] Selber H R , Schulz H J and Pohl U W 1997 *Solid State Commun.* **103** 265

Optimal photoluminescence spectrum from Ti-doped ZnTe^{*}

Shao Jun[†]

(4. Physikalisches Institut , Universität Stuttgart , D-70550 Stuttgart , Germany)

(State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

(Received 16 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

In this paper , experimental conditions are carefully optimized of excitation energy , power and degree of focus , water disturbance and temperature to overcome the difficulties involved in photoluminescence (PL) study of ZnTe :Ti . It is illustrated that : (i) Higher PL intensity is accessible with excitation energy just below the band-gap energy of ZnTe . (ii) Water disturbance not only changes the relative intensities of the PL lines but also increases the measuring error of the transition energies . (iii) Excitation with relatively stronger focus produces better PL spectrum . Two zero-phonon lines (ZPLs) are unambiguously identified at 3903.5 and 3905.9 cm⁻¹ , respectively . They are ascribed to be due to Ti³⁺ in ZnTe with the aid of the crystal field theory , the transition energy , the energy difference of the two ZPLs and the temperature dependence of the relative intensity of the ZPLs . It is the first evidence from PL study for the Ti³⁺ in II - VI compound semiconductors .

Keywords : Ti-doped , ZnTe , Photoluminescence

PACC : 7155 , 7855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai , China (Grant No. 02ZA14114) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60276006) , and the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (Grant No. G001CB3095) .

[†] E-mail : jshao@mail.sitp.ac.cn