

# ZnS 中 Te 等电子中心的时间分辨光谱研究<sup>\*</sup>

杨旭东<sup>1)†</sup> 徐仲英<sup>1)</sup> 罗向东<sup>1)</sup> 方再历<sup>1)</sup> 李国华<sup>1)</sup> 苏荫强<sup>2)</sup> 葛惟昆<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (中国科学院半导体所超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

<sup>2)</sup> (香港科技大学物理系, 香港)

(2004 年 6 月 14 日收到 2004 年 9 月 8 日收到修改稿)

用时间分辨光谱研究了很大的 Te 组分范围内的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.005-0.85$ ) 合金的发光动力学特性, 结果表明: 不同形态的 Te 等电子中心具有不同的辐射复合寿命, 从几个 ns 到几十个 ns 的范围内变化, 当  $x = 0.15$  左右时, 寿命达到最大值 (约 40 ns). 其物理机理源于不同的 Te 等电子中心具有不同的局域化特性. 当 Te 组分较小时, 等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_2, \text{Te}_3$  或  $\text{Te}_4$  时, 相应发光寿命增加, 表现出不断增强的激子发光局域化特性; 而当 Te 组分较大时, Te 原子团变得较大, 其局域势与基体原子势的相互作用增强, 等电子中心的局域化特性减弱, 而基体价带扩展态特征变得明显起来, 相应发光寿命逐渐减小. 还研究了激子束缚能随 Te 组分的变化以及发光强度随温度的变化关系, 所得结果进一步支持了时间分辨光谱研究所得到的结论.

关键词: ZnS, 等电子中心, 时间分辨光谱, 局域态

PACC: 7320D, 7847

## 1. 引言

近年来, GaAsN, ZnSTe 等具有大的能带弯曲因子的三元半导体材料引起了人们很大的兴趣, 除了在材料、器件方面大量的应用研究外, 相关的基础研究主要集中在局域的等电子中心与基体能带的相互作用上<sup>[1-5]</sup>. 根据原子电负性和尺寸的不同, 等电子中心可以分为类施主型 (例如 GaPN 和 GaAsN 中的 N 原子和 N 原子团)<sup>[6,7]</sup> 和类受主型 (例如 ZnSTe 中的 Te 原子和 Te 原子团). 在 ZnSTe 合金中, 由于 Te 和 S 较大的原子电负性差别, Te 等电子中心在晶格场中引入短程局域势, 并首先束缚一个空穴, 然后通过长程库仑作用束缚一个电子, 从而形成一个束缚激子. 当 Te 组分变化时, 等电子中心可以形成  $\text{Te}_1, \text{Te}_2, \dots, \text{Te}_n$  等包含不同 Te 原子数目 ( $n$ ) 的多种等电子中心. 随着 Te 组分的进一步增加,  $\text{Te}_n$  原子团不断增大. 最新的理论计算与压力光谱等实验研究表明, 不同的 Te 等电子中心的局域化特性有很大的差异. 当  $n \leq 4$  时,  $\text{Te}_n$  等电子中心的局域强度随着  $n$  的增加而增加, 在压力光谱上表现出明显的深

中心特性. 当 Te 组分较高时 (Te 组分  $\geq 0.08$ ), 与 Te 有关的局域态与基体价带会发生相互作用, 形成具有局域-非局域双重性质的混合态, 随着 Te 组分的进一步增加, 该态来自价带扩展态的成分增加, 其局域化特性大大降低从而表现出较多的扩展态特性<sup>[8-10]</sup>.

本文用时间分辨光谱研究了  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  合金中 Te 等电子中心的发光动力学特性, 实验发现, 不同形态的 Te 等电子中心 ( $\text{Te}_1, \text{Te}_2, \text{Te}_3, \dots, \text{Te}_n$ ) 具有不同的发光寿命: 当 Te 等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_4$  时, 相应发光寿命增加, 表现出不断增强的激子发光局域化特性; 而当 Te 组分较大时, Te 原子团继续增大, 发光寿命逐渐减小, 表明其局域性程度降低, 而扩展态特性得到增强. 本文还研究了激子束缚能随 Te 组分的变化以及不同 Te 组分样品发光强度随温度的变化关系, 所得结果进一步支持了时间分辨光谱研究所得到的结论.

## 2. 实 验

实验所用的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  三元合金样品是在 VG-

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究专题经费 (批准号: G001CB3095), 国家自然科学基金 (批准号: 10334040, 10274081) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: young@red.semi.ac.cn

V80H 系统上用 MBE 方法生长<sup>[11]</sup>,衬底为(001)半绝缘 GaAs,外延层厚度为 1 μm, Te 组分为  $x = 0.005 - 0.85$ . Te 的含量由 EDAX DX-4 系统上能量色散 x 射线谱仪测定.光致发光谱测量系统包括 HR250 单光栅单色仪和 GaAs 光电倍增管,时间分辨光谱测量使用单光子计数技术实现.稳态光谱用氦镉激光器 325 nm 线激发,时间分辨光谱则用倍频后的掺钛蓝宝石飞秒激光脉冲激发,激发波长为 360 nm.样品温度在 10 到 300 K 范围内连续可调.

3. 实验结果和讨论

图 1 表示 10 K 下不同 Te 组分的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  样品的稳态光致发光谱,其发光强度已归一化.由图可以看出,随着 Te 组分的增加,发光峰逐渐红移.需要

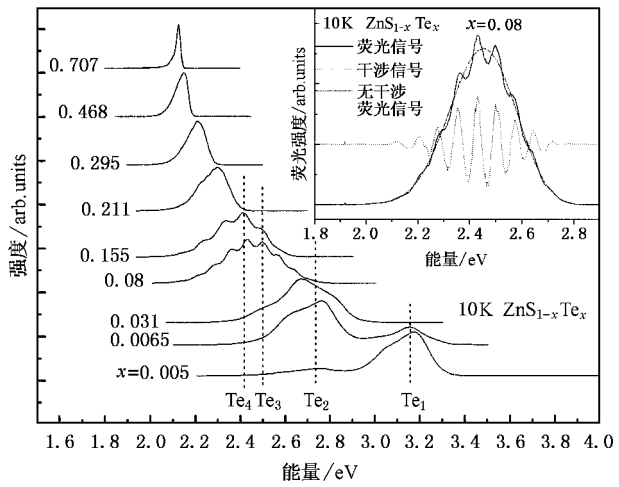


图 1 10 K 下,不同 Te 组分的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  样品的光致发光谱(虚线所指能量位置为不同 Te 等电子中心的发光能量位置.插图显示光学干涉对发光光谱的影响以及去掉干涉效应后的光谱形状)

指出的是,光谱曲线中存在周期性振荡现象,这点已经被证明是由光干涉造成的<sup>[10]</sup>.图 1 中插图给出了  $x = 0.08$  样品的实验光谱、干涉图样以及消除干涉因素后拟合得到的光谱.对于不同样品发光光谱的指认,我们已经作过报道<sup>[10,12]</sup>:当  $x = 0.005$  时,发光主要来自  $\text{Te}_1$  等电子中心,峰值能量位置在 3.2 eV 左右;当  $x = 0.0065$  和 0.03 时,发光主要来自  $\text{Te}_2$  等电子中心,峰值能量位置在 2.7 eV 附近;当  $x = 0.08$  时,发光主要来自  $\text{Te}_3$  等电子中心,峰值能量位置在 2.5 eV 左右;当  $x$  更大时,发光来自于更大的  $\text{Te}_n$  ( $n > 4$ ) 团簇.根据文献[8]的计算结果, $\text{Te}_4$  等电

子中心的能量位置比  $\text{Te}_3$  约低 67 meV.在图 1 中用虚线表示出了已经指认的  $\text{Te}_1, \text{Te}_2, \text{Te}_3, \text{Te}_4$  的发光峰能量位置.从图 1 还可以看到,发光峰的半宽先是随  $x$  值增加而增加,然后逐渐减小,当  $x = 0.707$  时,发光峰位红移至 2.1 eV,其半宽仅为 24 meV.发光峰半宽的变化反映了发光机理的相应变化,我们将在后面作进一步的讨论.

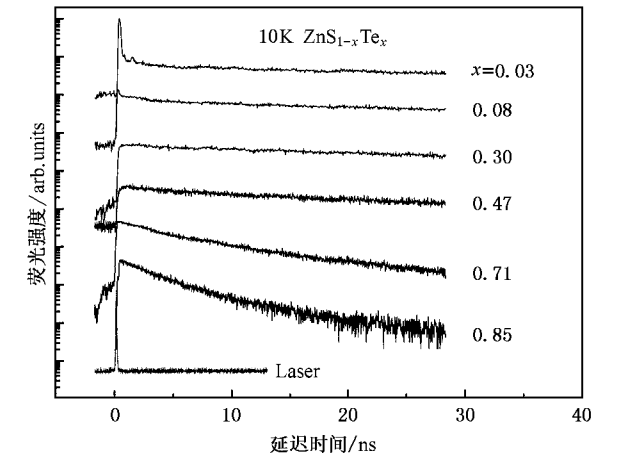


图 2 10 K 下,不同  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  合金的荧光衰减曲线(测量时,取发光光谱的峰值能量位置为监测能量位置.最低曲线为激光脉冲的响应曲线)

下面从发光动力学角度出发,来研究不同 Te 等电子中心的局域化特性.我们采用时间分辨光谱技术测量了不同样品的荧光衰减特性.图 2 是 10 K 下几个典型样品的荧光衰减曲线,以发光光谱的峰值能量位置作为监测能量位置.例如, $x = 0.03$  样品的荧光衰减曲线,测量的能量位置为 2.7 eV,此时发光以  $\text{Te}_2$  为主,而时间零点附近的快速衰减是激光散射造成的.而对  $x = 0.08$  样品,测量能量位置为 2.5 eV,发光以  $\text{Te}_3$  为主,依此类推.从图 2 可以看出,不同样品具有不同的荧光衰减特性,也就是说,不同的 Te 等电子中心具有不同的荧光衰减过程.通常,荧光衰减时间可以用指数函数拟合得到,在低温实验条件下,由于非辐射复合可以不计,因此,实验测得的荧光衰减时间即可看成激子发光的辐射复合寿命.

图 3(a) 具体给出了激子辐射复合寿命随  $x$  的变化关系:当  $x$  值较小( $x < 0.15$ )时,荧光寿命随组分  $x$  的增加而增加, $x = 0.155$  样品的荧光寿命达最大值,约 40 ns.换句话说,当 Te 等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_2, \text{Te}_3$  或者  $\text{Te}_4$  时,相应发光寿命增加.

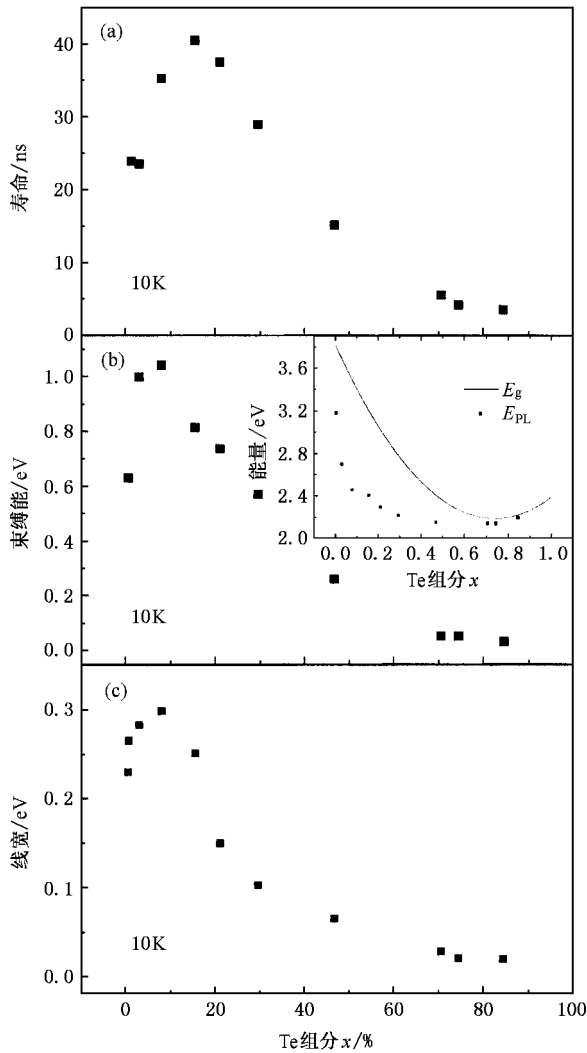


图 3 (a) 实验测得的辐射复合寿命与  $\text{Te}$  组分的关系. (b) 激子束缚能与  $\text{Te}$  组分的关系, 其中插图为按 (1) 式计算得到的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  带隙能量与实验得到的荧光光谱峰值能量. (c) 荧光 linewidth 与  $\text{Te}$  组分的关系

这是因为  $\text{Te}$  等电子中心是一种强束缚态, 通过短程局域势首先束缚一个空穴, 然后通过长程库仑势吸引一个电子, 形成一个束缚激子. 当  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_3$  或者  $\text{Te}_4$  时, 其束缚能级越来越深, 束缚态在实空间越局域, 相应波函数越扩展, 从而使得电子空穴波函数交叠积分减小, 相应增加了激子辐射复合寿命<sup>[13,14]</sup>.

当  $x$  进一步增加时 ( $x > 0.15$ ), 实验发现发光寿命单调减小. 这是因为随着  $\text{Te}$  组分继续增大, 发光主要来自更大的  $\text{Te}$  杂质原子团 ( $\text{Te}_n$ ), 较大原子团的局域势在实空间会扩散, 使得  $\text{Te}$  原子团的局域势与基体原子势的差别减小,  $\text{Te}$  等电子局域态与基体价带相互作用增强, 形成局域-非局域混合态. 此

时,  $\text{Te}$  等电子中心的局域性减弱, 从而使得激子辐射复合寿命减小. 当  $\text{Te}$  组分很大 ( $x > 0.7$ ) 时, 发光寿命已经变得很短, 只有几个 ns, (如图 3(a) 所示), 此时发光已具有明显的扩展态(合金态)的特性.

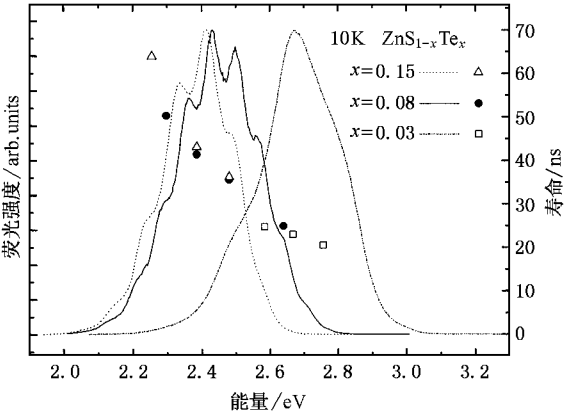


图 4 10 K 下, 三个不同  $\text{Te}$  组分的  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  样品的荧光光谱和不同能量位置的荧光衰减时间

如上所述, 不同的  $\text{Te}$  等电子中心具有不同的辐射复合寿命, 对于这一点, 我们还可以从下面的实验得到进一步证实. 我们测量了同一  $\text{Te}$  组分样品不同能量位置的辐射复合寿命, 当监测能量位置变化时, 荧光衰减寿命也发生变化. 能量越低, 寿命越长. 图 4 给出了其中三个样品的实验结果. 对  $x = 0.03$  的样品, 测量荧光衰减的能量位置分别为 2.76, 2.67 和 2.58 eV, 可以看出, 能量低的位置具有较长的辐射复合寿命. 这是因为能量高的发光主要是来自于  $\text{Te}_2$  等电子中心, 而能量低的发光时除  $\text{Te}_2$  发光外, 还加入了来自局域化程度更强的  $\text{Te}_3$  等电子中心的发光成分, 从而导致较长的寿命. 而对于  $x = 0.08$  和 0.15 两块样品, 情况也一样.  $x = 0.08$  样品发光的高能端包含  $\text{Te}_2$  等电子中心的发光成分, 中央位置以  $\text{Te}_3$  发光为主, 而低能端则包含  $\text{Te}_4$  或者更大  $\text{Te}$  团的发光成分, 因此发光寿命有明显的差异. 我们在其他样品中也观察到类似的现象: 发光低能端对应较强的局域态, 并有较长的辐射复合寿命, 而高能端则对应较弱的局域态, 表现出较短的辐射复合寿命.

图 3(b) 给出了激子束缚能  $E_b$  随  $\text{Te}$  组分的变化. 我们取  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  合金的带隙能量  $E_g$  和发光峰值能量  $E_{PL}$  的差作为激子束缚能.  $E_g$  可按下列公式计算得到:

$$E_g(x) = xE_{\text{ZnTe}} + (1-x)E_{\text{ZnS}} - bx(1-x), \tag{1}$$

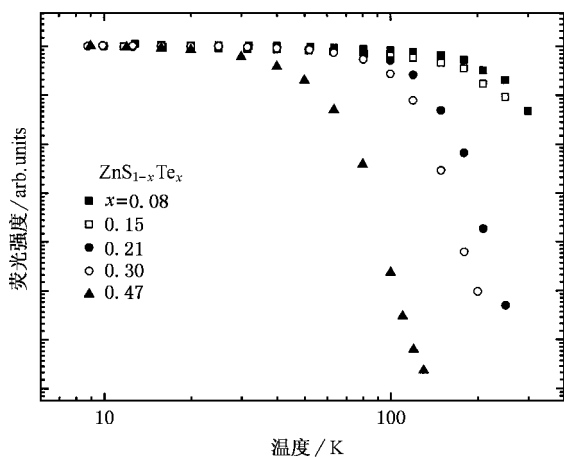


图5 不同  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  样品的发光积分强度随温度的变化

式中,低温下的  $\text{ZnS}$  和  $\text{ZnTe}$  带隙能量分别为 3.82 和 2.39 eV,能带弯曲因子  $b$  取 3.0 eV<sup>[15]</sup>,由此拟合得到的带隙随  $\text{Te}$  组分的变化如图 3(b)插图中的实线所示.插图中实心圆点为低温荧光峰值能量位置.从图 3(b)可以看出,当  $x$  值从 0.005 增加到 0.08 时,激子束缚能  $E_b$  从 0.6 eV 增加到 1.0 eV 左右,与此相对应, $\text{Te}$  等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_3$  或者  $\text{Te}_4$ .这一结果与前面所述的发光寿命随  $x$  值的变化规律是一致的,表明  $\text{Te}$  等电子中心的局域化特性与组成该等电子中心的  $\text{Te}$  原子数目有关,多个  $\text{Te}$  原子组成的等电子中心具有较大的局域势和较深的激子束缚能.当  $x$  进一步增加时, $\text{Te}$  原子团变得更大,其局域势与基体原子势的差别逐渐减小,从而使得  $\text{Te}$  等电子中心的局域性减弱,而基体价带扩展态特征变得明显起来,因此,激子束缚能  $E_b$  单调减小.

作为一个重要参考,我们也把实验测得的不同样品的发光光谱线宽随  $\text{Te}$  组分  $x$  的变化如图 3(c)所示.可以看出,总体上其变化规律与发光寿命和激子束缚能随  $x$  的变化非常相似.通常,强的局域态伴随着发光线宽增加<sup>[7,16,17]</sup>.当然,对于我们研究的不同  $x$  值的样品,由于具体参与发光的等电子中心的数目和性质有所变化,因此要准确确定某一发光中心的线宽变化有一定难度.但从图 1 可以看出,从  $x = 0.005$  到 0.155 四个样品,其主要发光峰分别大

致对应  $\text{Te}_1, \text{Te}_2, \text{Te}_3$  和  $\text{Te}_4$  等电子中心,因此可以认为,当  $\text{Te}$  等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_2, \text{Te}_3$  或者  $\text{Te}_4$  时,发光峰的线宽明显增加(从 0.22 meV 约增加到 0.3 meV).然后逐渐减小则同样是由局域态与非局域态的混合造成的.这个结果进一步支持了不同的  $\text{Te}$  等电子中心具有不同的局域化特性这一结论.

我们进一步研究了不同样品发光强度随温度的变化关系,实验结果如图 5 所示.可以看出,不同样品具有不同的温度特性,当温度由 10 K 上升至 100 K 时, $\text{Te}$  组分分别为 0.08, 0.15, 0.21, 0.30, 0.47 样品的发光强度各自衰减了 8%, 18%, 25%, 43% 和 99%.如果把荧光强度开始明显衰减时的温度看作荧光淬灭的临界温度,那么  $x = 0.08, 0.15, 0.21, 0.30$  和 0.47 五个样品的荧光淬灭的临界温度分别为 280, 246, 142, 118 和 58 K,即随着  $x$  值的增加,荧光淬灭温度迅速减小.原则上激子发光强度的热淬灭过程与激子的局域化深度有关,局域化程度越强,激子束缚能越大,激子要逃逸热势垒越困难,因此相应荧光淬灭的临界温度也变得越高.由于不同样品发光对应不同的  $\text{Te}$  等电子中心发光,所以测得的荧光温度特性与激子束缚能随组分变化的规律一致.

## 4. 结 论

总之,本文用时间分辨光谱研究了  $\text{Te}$  组分从 0.5% 到 85% 范围内  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  合金中  $\text{Te}$  等电子中心发光动力学过程,实验发现随着  $x$  的增加,发光寿命先是增加,在  $x = 0.15$  左右时达到最大值,当  $x$  继续增加时,发光寿命单调减小.其物理机理是由于不同的  $\text{Te}$  等电子中心具有不同的局域化特性:当  $\text{Te}$  组分较小时,等电子中心从  $\text{Te}_1$  逐渐演变到  $\text{Te}_2, \text{Te}_3$  或  $\text{Te}_4$  时,激子局域化特性逐渐增强.而当  $\text{Te}$  组分较大时, $\text{Te}$  原子团变得较大,其局域势与基体原子势的相互作用增强,等电子中心的局域化特性减弱,而基体价带扩展态特征变得明显起来.本文还研究了不同  $\text{Te}$  组分样品的激子束缚能以及发光强度随温度的变化,所得结果进一步支持了时间分辨光谱研究所得到的结论.

- [1] Hjalmarson H P, Vogl P, Wolford D J and Dow J D 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 810
- [2] Shan W *et al* *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [3] Wei S H and Zunger A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76**, 664
- [4] Walukiewicz W *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1552
- [5] Wu J *et al* 2003 *Phys. Rev. B*, **67** 35207
- [6] Luo X D, Huang J S, Xu Z Y, Yang C L, Liu J, Ge W K, Zhang Y, Mascarenhas A, Xin H P and Tu C W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1697
- [7] Buyanova I A, Pozina A, Bergman J P, Chen W M, Xin H P and Tu C W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 52
- [8] Li J B and Wang L W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 205319
- [9] Li J B and Wang L W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 033102
- [10] Fang Z L, Li G H, Liu N Z, Zhu Z M, Han H X, Ding K, Ge W K and Sou I K 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085203
- [11] Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, Wang H and Wong G K L 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1915
- [12] Fang Z L, Su F H, Ma B S, Ding K, Han H X, Li G H, Sou I K and Ge W K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 31705
- [13] Feldmann J, Peter G, Göbel E O, Dawson P, Moore K, Foxon CT and Elliott RJ 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2337
- [14] Citrin D S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3393
- [15] Liu N Z, Li G H, Zhu Z M, Han H X, Wang Z P, Ge W K and Sou I K 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 4119
- [16] Seong M J, Alawadhi H, Miotkowski I, Ramdas A K and Miotkowska S 1999 *Phys. Rev. B* **60** 16275
- [17] Seong M J, Alawadhi H, Miotkowski I, Ramdas A K and Miotkowska S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1866

## Time-resolved photoluminescence of Te isoelectronic center in ZnS<sup>\*</sup>

Yang Xu-Dong<sup>1†</sup> Xu Zhong-Ying<sup>1)</sup> Luo Xiang-Dong<sup>1)</sup> Fang Zai-Li<sup>1)</sup> Li Guo-Hua<sup>1)</sup> Su Yin-Qiang<sup>2)</sup> Ge Wei-Kun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

<sup>2)</sup> (Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

(Received 14 June 2004 ; revised manuscript received 8 September 2004)

### Abstract

The recombination dynamics of localized exciton in  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  ternary alloys has been investigated by time-resolved photoluminescence (PL) in a large Te concentration range from 0.005 to 0.85. It is found that the radiative recombination lifetimes of different Te isoelectronic centers show a significant difference, varying from a few nanoseconds to tens of nanosecond. The lifetime reaches a maximum of  $\sim 40$  ns in the sample of  $x = 0.15$ . The present results could be understood in terms of the exciton localization effect. When the Te concentration is small, the Te isoelectronic centers evolve gradually from a single Te impurity ( $\text{Te}_1$ ) to the Te clusters ( $\text{Te}_n$ ). The exciton localization is enhanced, resulting in the increase of exciton recombination lifetime. When the Te concentration is further increased, the Te clusters ( $\text{Te}_n$ ) become large enough to hybridize the Te localized states and the host valence band states. Therefore, the excitons bound to Te isoelectronic centers become more or less delocalized, resulting in a shorter lifetime. Furthermore, the concentration dependence of the exciton binding energy and the PL intensity variation with temperature have been measured. The results further confirm the above conclusion.

**Keywords :** ZnS, isoelectronic center, time-resolved photoluminescence, exciton localization

**PACC :** 7320D, 7847

<sup>\*</sup> Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (Grant No. G001CB3095), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10334040 and 10274081).

<sup>†</sup>E-mail : young@red.semi.ac.cn