

# ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶的压力光谱\*

方再利<sup>1</sup> 苏付海<sup>1</sup> 马宝珊<sup>1</sup> 刘南竹<sup>1</sup> 朱作明<sup>1</sup> 丁 琨<sup>1</sup> 韩和相<sup>1</sup> 李国华<sup>1</sup> 葛惟锟<sup>2</sup> 苏萌强<sup>2</sup>

(1 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)

(2 香港科技大学物理系, 香港)

**摘要:** 研究了 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $0.02 \leq x \leq 0.3$ ) 混晶的静压光致发光谱。每块样品都观察到一个峰值比相应混晶带隙低很多的发光峰, 来源于束缚在 Te<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 等电子陷阱上的激子复合发光, 且随压力 (0~7.0 GPa) 而蓝移。发光峰的压力系数比相应混晶带边的都要小, 随着 Te 组分的增加而减小, 与混晶带隙压力系数的差别也越来越大。由于压力下与发光峰对应的吸收能量逐渐接近并超过激发光的能量, 与发光峰有关的吸收效率降低, 发光峰积分强度随着压力增加而减小。据此估算了 Te<sub>n</sub> 等电子中心的 Stokes 位移, 发现 Stokes 位移随着 Te 组分的增加而减小。

**关键词:** Te 等电子陷阱; 压力; 光致发光

**PACC:** 7155G; 6250; 7855

中图分类号: O472<sup>+</sup>.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)04-0370-07

## 1 引言

近年来具有大弯曲因子的半导体混晶吸引了人们的广泛注意, 特别是在 GaNAs 和 InGaNAs 混晶的研究中表明, N 等电子陷阱和 GaNAs 以及 InGaNAs 导带边的相互作用对它们的能带结构产生了重要的影响<sup>[1,2]</sup>。类似的现象也在富 Te 的 ZnSTe 混晶中观察到<sup>[3,4]</sup>。另外, As 和 Te 原子也能在富 N 的 GaNAs 和富 S 的 ZnSTe 混晶中形成等电子陷阱<sup>[5~10]</sup>, 与 N、S 等类受主等电子陷阱不同, 它们是类施主等电子陷阱。它们首先束缚一个空穴, 然后再通过库仑相互作用吸引一个电子形成束缚激子, 因而类施主等电子陷阱的性质将主要受基体材料价带的影响。由于样品生长困难, 对富 N 的 GaNAs 混晶中 As 等电子陷阱的研究很少。而早期关于富 S 的 ZnSTe 混晶中 Te 等电子陷阱的研究都局限于 Te 组分小于 0.1 的范围<sup>[7~10]</sup>。近年来由于分子束外延生长技术的发展, 使得全组分或多种掺杂 ZnSTe 混晶的生长已经成为现实<sup>[4,5,11]</sup>。通过对 ZnSTe 混晶

中 Te 等电子陷阱的研究, 有助于我们了解这类大弯曲因子混晶材料(包括 GaNAs 混晶)的能带结构以及更多等电子陷阱与基体材料能带相互作用的性质。

静压下的光致发光(PL) 谱是研究等电子陷阱以及大弯曲因子混晶能带结构的有效工具。对富 As 的 GaNAs 以及富 Te 的 ZnSTe 混晶的静压光谱研究已经取得很大的成功<sup>[1~4]</sup>, 但是关于富 S 的 ZnSTe 混晶中 Te 等电子陷阱的压力行为的研究还很少。本文研究了 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $0.02 \leq x \leq 0.3$ ) 混晶的室温静压 (0~7.0 GPa) PL 谱。直到 Te 组分  $x = 0.3$ , 都观察到源于带隙中深能级的光致发光。所有发光峰的压力系数都比相应带边的压力系数要小, 同时都有较大的 Stokes 位移。我们将它们归结于束缚在 Te<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 等电子陷阱上的激子复合发光。

## 2 样品和实验

实验中所用 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶样品是由 VG-V80H 分子束外延系统生长在 (001) 晶向的半绝缘

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60176008)

方再利 男, 1976 年出生, 博士研究生, 现从事半导体光学性质的研究。

李国华 男, 1945 年出生, 研究员, 现从事半导体光谱的研究。

2002-06-24 收到, 2002-08-30 定稿

©2003 中国电子学会

GaAs 衬底上。各样品外延层的厚度( $d$ )在表 1 中列出。样品 A、B、C、D、E 和 F 的 Te 组分  $x$  由能量色散 X 射线谱仪测得, 分别是 0.02、0.08、0.15、0.21、0.25 和 0.30。关于样品更详细的信息可以在文献 [5] 中查到。样品从背面减薄至 20 μm, 切成约 100 μm × 100 μm 的小块, 装入金刚石对顶砧压室中。4:1 的甲醇乙醇混合液作为传压介质, 压力大小由红宝石的 R<sub>1</sub> 峰的位移来标定。所用的激发光源分别是 Kr<sup>+</sup>、Ar<sup>+</sup> 和 He-Cd 激光器的 406.7、488.0 和 325.0 nm 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。所有测量光谱都已对系统的光谱响应做了校准。

表 1 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶的样品参数以及拟和得到的发光峰零压峰值  $E_{PL}(0)$ 、压力系数  $\alpha$  和 Stokes 位移  $E_S$

Table 1 Sample parameters, the fitting results of peak energy of PL spectra under ambient pressure  $E_{PL}(0)$ , pressure coefficient of PL spectra  $\alpha$  and Stokes shift  $E_S$  for ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys

样品	$x$	$d/\mu\text{m}$	$E_{PL}(0)$	$\alpha$ (meV · GPa <sup>-1</sup> )	$E_S$ /eV
A	0.02	1.8	2.620(4)	53(3)	0.92(4)
B	0.08	2.8	2.400(4)	62(3)	0.41(5)
C	0.15	2.3	2.323(4)	50(3)	0.46(5)
D	0.21	1.6	2.228(2)	45(2)	0.13(4)
E	0.25	0.8	2.205(3)	39(2)	0.14(6)
F	0.30	0.36	2.169(2)	39(2)	0.18(5)

### 3 结果与讨论

#### 3.1 发光峰的压力系数

图 1 是六块样品归一化室温压头外常压 PL 谱。其中样品 A 由 325.0 nm 线, B 和 C 由 406.7 nm 线, D、E 和 F 由 488.0 nm 线激发。多数样品的发光峰都有明显的周期振荡现象, 这是薄膜样品光学干涉效应造成<sup>[12]</sup>。我们用样品 B 的反射谱(图 1 中的虚线), 来证明干涉效应的影响。Goede 等人<sup>[9]</sup>报道了 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $x = 0.02$ ) 混晶在 300K 常压下的 PL 谱, 观察到的发光峰的峰值为 2.65 eV 并将此峰指认为两个最近邻的 Te 杂质形成的 Te<sub>2</sub> 等电子陷阱上的束缚激子发光。我们测得的样品 A ( $x = 0.02$ ) 的发光峰峰值为 2.66 eV 左右, 因此我们认为样品 A 的光致发光也是来源于 Te<sub>2</sub> 等电子陷阱。对于  $x = 0.03 \sim 0.1$  的 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶, 其峰值位置在 2.51 eV 附近的发光峰被认为是来自由 3 个 Te 杂

质组成的 Te<sub>3</sub> 等电子中心的发光<sup>[8~10]</sup>。类似地, 我们把样品 B ( $x = 0.08$ ) 在 2.41 eV 附近的发光峰归结于 Te<sub>3</sub> 等电子中心的发光。通常在含 Te 的 II-VI 族三元混晶半导体中, 当 Te 组分更大时(如 ZnSe<sub>1-x</sub>-Te<sup>[13]</sup> 和 CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶<sup>[14]</sup> 中 Te 组分都达 0.2 以上)仍可观察到来自 Te 等电子陷阱的发光。考虑到在我们样品的生长过程中没有故意掺杂, 因此即使在 Te 组分达到 0.3 时, 我们仍然认为观察到的发光峰与由若干个 Te 杂质形成的 Te<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 等电子中心有关。

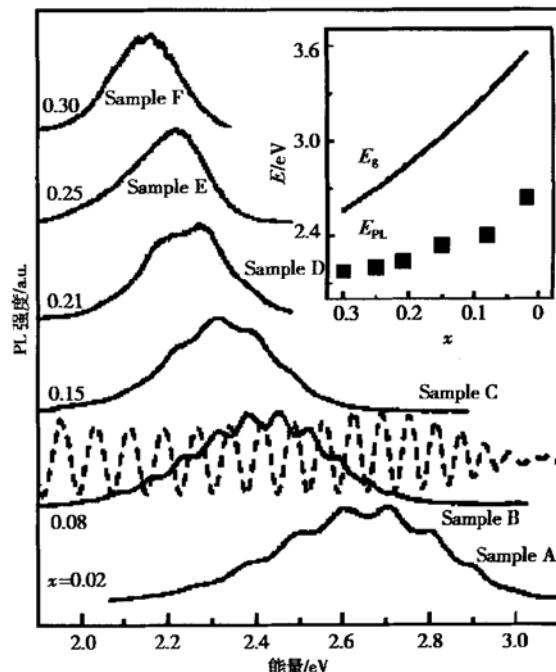


图 1 室温常压下 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶归一化的 PL 谱 插图是发光峰峰值和相应混晶带隙对 Te 组分的依赖关系。

Fig. 1 Normalized PL spectra of ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys under ambient pressure at 300K. The variations of PL peak energy and corresponding band gap are shown in the inset as function of Te composition.

在图 1 插图中我们还画出发光峰峰值能量  $E_{PL}$  (小方块) 和相应混晶带隙  $E_g$  随 Te 组分的变化。混晶带隙由同一系列样品的透射谱实验测得<sup>[5]</sup>, 它随组分的变化关系可以表示成:

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

其中  $b$  为弯曲因子, 等于 3.37 eV;  $E_{ZnTe}$  和  $E_{ZnS}$  表示 ZnTe 和 ZnS 的带隙, 分别等于 2.40 eV 和 3.64 eV。可以看出, 我们测得的 PL 峰的能量要比相应的混

晶带隙能量低很多,也证明它们是源于较深能级的发光。

图2是六块样品在不同压力下的归一化室温PL谱,每块样品所用的激发光与常压测量时相同。随着压力的增大,所有样品的发光峰都向高能方向移动,同时发光峰半高宽几乎不变。图3则是所有样品发光峰峰值能量随压力的变化,实线是对实验数据用最小二乘法线性拟合而得,拟合得到的发光峰零压峰值 $E_{PL}(0)$ 和压力系数 $\alpha$ 在表1列出。图3中还用虚线示意性画出ZnTe和ZnS带隙随压力的变化关系以作比较。图4是六块样品的发光峰压力系数对Te组分的依赖关系。从图4中可以看出,发光峰压力系数是随着Te组分的增加而减小的。通常,

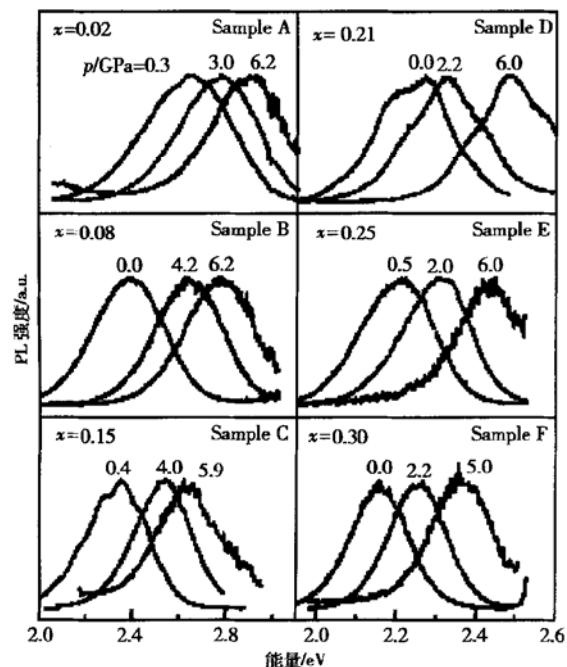


图2  $ZnS_{1-x}Te_x$  混晶样品在不同压力下归一化的室温光致发光谱

Fig. 2 Normalized room temperature PL spectra of  $ZnS_{1-x}Te_x$  alloys under selected pressures

三元混晶半导体带隙的压力系数 $dE_g/dp$ 可以由相应的二元化合物带隙压力系数线性内插得到。在图4中,虚线就是通过线性内插得到的 $ZnS_{1-x}Te_x$ 混晶带隙压力系数。不过对具有大弯曲因子的半导体混晶,弯曲因子随压力的变化也不可忽略,这时 $ZnS_{1-x}Te_x$ 混晶带隙压力系数可以表示为:

$$\frac{dE_g}{dp} = x \frac{dE_{ZnTe}}{dp} + (1 - x) \frac{dE_{ZnS}}{dp} - x(1 - x) \frac{db}{dp} \quad (2)$$

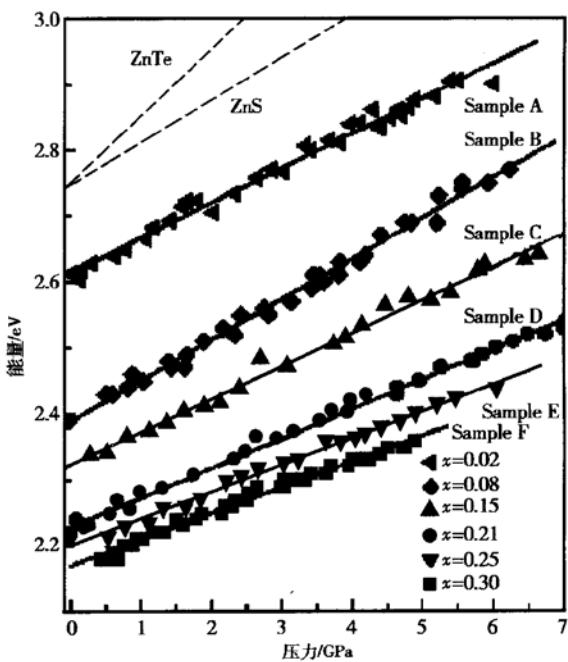


图3  $ZnS_{1-x}Te_x$  混晶发光峰峰值的压力依赖关系

Fig. 3 Pressure dependencies of PL peak energies for six  $ZnS_{1-x}Te_x$  alloys samples

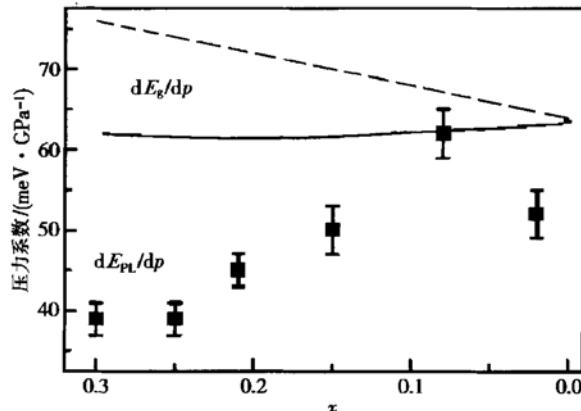


图4 发光峰压力系数随Te组分的变化关系 虚线和实线分别是根据线性内插和公式(2)得到的混晶带隙压力系数对Te组分的依赖关系。

Fig. 4 Te concentration dependence of pressure coefficient of PL peak. Dashed line and solid line are those of corresponding band gap obtained from interpolation and equation (2), respectively.

根据Hill关于弯曲因子 $b$ 的近似公式<sup>[15]</sup>,以及熟知的Murnaghan公式<sup>[16]</sup>,我们可以得到 $b$ 的压力系数:

$$\frac{db}{dp} = \frac{4b}{3(B + B'p)} \quad (3)$$

其中  $B$  和  $B'$  分别是体积弹性模量和它的压力系数。在计算中我们采用  $B$  在  $x=0\sim0.3$  之间的平均值和  $p=0$  来近似估算  $db/dp$ 。图 4 中的实线就是根据公式(3)计算得到的 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 混晶带隙压力系数, 可以看出, 它比用线性内插得到的压力系数小。但即使这样, 除样品 B 外, 所有样品的发光峰压力系数还是比相应混晶带边压力系数要小。这是深能级发光峰的特征。因而进一步证明在我们的实验中各样品的发光峰来自深能级 Te<sub>n</sub> ( $n\geq 2$ ) 等电子陷阱上的激子辐射复合发光。

另外, 和我们预期相反的是, 即使考虑到  $b$  随压効变化的效应以后, 等电子陷阱发光峰的压力系数和相应混晶带隙的压力系数之差仍然随 Te 组分的增加而增加。当 Te 组分较大时, 一方面较大原子团的局域势在实空间的范围更加扩展, 另一方面原子团的局域势和混晶的基本势之间的差别将变小。这两种效应都会使 Te<sub>n</sub> 原子团发光峰的压力系数和相应带边的压力系数更加接近, 但实验结果却相反。这种预期和观察上的差别可能有两方面的原因: 一方面可能是我们对弯曲因子对带隙压力系数影响的估算偏小, 如果能通过实验方法直接测量混晶带隙的压力系数将有助于进一步的讨论。另一方面可能是上述的分析还不够完全, 比如我们还没有分析晶格弛豫随压力的变化对发光峰压力系数的影响。因此, 还需要更进一步的理论分析来解释我们的实验结果。

### 3.2 发光峰强度随压力的变化

我们还研究了等电子中心发光峰的积分强度随压力的变化, 发现积分强度随压力的变化与所用的激发光的能量有关。图 5 是样品 D ( $x=0.21$ ) 在两种激发光同等激发功率激发下的发光峰积分强度随压力的变化关系。当用 488.0 nm 线激发时, 压力超过一定值后发光强度就开始减弱; 而用 406.7 nm 线激发时, 在实验所达到的压力范围内发光强度基本不变。我们提出一个简单的模型来解释这一实验结果。如图 6(a) 中的插图所示, 我们示意性地画出了杂质吸收带在合金带隙中的位置以及相应的吸收和发射过程。由于样品的发光来自具有深能级特征的 Te<sub>n</sub> 等电子陷阱, 与发光相对应的吸收发生在从深能级到导带之间的跃迁吸收。用 488.0 nm 线激发时, 激发光能量低于带隙能量, 随着压力的增加, 深能级到导带之间的吸收能量增大并逐渐接近直至超过激发

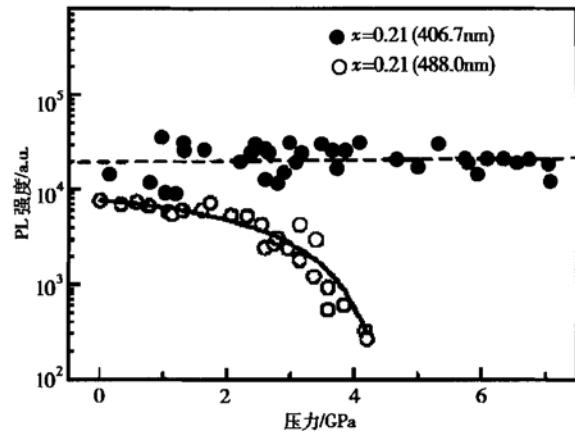


图 5 样品 D 在不同激发光同等激发功率激发下发光峰积分强度随压力的变化关系 实线是公式(7)拟合的结果

Fig. 5 Pressure dependences of integrated intensities of sample D under two laser energies in same power  
Solid line is fitting result by equation (7)

光能量, 导致深能级到导带的吸收效率降低, 因而发光峰积分强度也随之减小。而用 406.7 nm 线激发时, 由于该激光线能量较高, 在所施加的压力范围内深能级到导带之间的吸收能量离激发光能量还有相当大的距离, 因而吸收效率基本不变, 发光峰的积分强度也没有减弱。由以上分析, 在图 6(b) 中我们画出了样品 D 发光峰峰值  $E_{PL}$  以及对应的吸收能量 (Absorption) 随压力的变化。ZnS 中 Te 等电子陷阱发射带与吸收带之间存在比较大的 Stokes 位移  $E_S^{[7,10]}$ 。并假定 Stokes 位移  $E_S$  和吸收峰半宽  $G$  不随压力变化。图中虚线是 488.0 和 406.7 nm 激光线的能量位置。当吸收峰能量由于压力增加而接近直至超过 488.0 nm 激光线能量时, 在图 6(a) 中发光峰积分强度就开始下降了。

利用这一模型可以拟合积分强度的压力关系并估算 Te<sub>n</sub> 等电子中心的 Stokes 位移。从杂质吸收带到导带的吸收系数可以表示为<sup>[17]</sup>:

$$\beta = C \int \frac{k_c^2}{\xi_i^3 (1 + k_c^2 / \xi_i^2)^4} \delta(E_c - E_i - \hbar\omega) d\vec{k}_c \quad (4)$$

这里  $E_i$  是 Te<sub>n</sub> 等电子中心吸收带能级;  $E_c$  和  $\vec{k}_c$  是导带的能级和动量;  $\hbar\omega$  是激发光光子能量;  $C$  是常数。 $\xi_i$  表示杂质的局域化程度, 它与杂质能级  $E_i$  有以下关系:

$$\xi_i = \sqrt{2m_i^* (E_i - E_{V0}) / \hbar^2} \quad (5)$$

其中  $E_{V0}$  是价带顶能量;  $m_i^*$  是杂质的有效质量。假定在 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 合金中 Te<sub>n</sub> 等电子中心的态密度

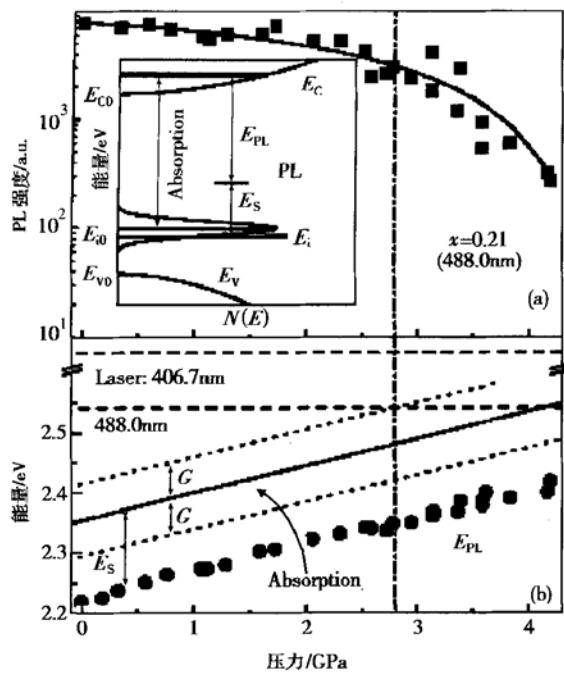


图 6 (a) 样品 D 在 488.0nm 线激发下的发光峰积分强度随压力的变化关系;(b) 样品 D 发光峰峰值和相应的吸收带随压力的变化关系 插图是等电子杂质带在混晶带隙中的吸收和发射过程示意图

Fig. 6 (a) Integrated intensity of PL peak as function of pressure of sample D excited by 488.0 nm laser energy; (b) Pressure dependence of PL peak energy and corresponding absorption band of sample D. Schematic diagram in the inset represents the emission and absorption processes of iso-electronic impurity band in the alloy band gap.

可以用一高斯函数来近似:

$$N(E_i) = \frac{2N_D}{G\sqrt{\pi}} \exp\left[-(E_i - E_{i0})^2/(G/2)^2\right] \quad (6)$$

这里  $G$  和  $E_{i0}$  分别是杂质吸收带态密度的半宽和中心能量位置;  $N_D$  是等电子中心的浓度。由于发光峰积分强度正比于吸收系数, 对以上杂质分布及导带动量  $\bar{k}_C$  进行积分就可以得到发光峰的积分强度:

$$I_p = C \int \frac{(E_i + \hbar\omega - E_{CO})^{3/2}}{(E_i - E_{V0})^{3/2} \left[ 1 + \frac{E_i + \hbar\omega - E_{CO}}{E_i - E_{V0}} \right]^4} \times \exp\left[-\frac{(E_i - E_{i0})^2}{(G/2)^2}\right] dE_i \quad (7)$$

其中  $E_{CO}$  是导带底能量。根据前面假设, 深能级的吸收能量和发光峰能量之间的 Stokes 位移  $E_S$  不随压力变化。这样, 深能级吸收带中心  $E_{i0}$  随压力的变

化可以表示为:

$$E_{CO} - E_{i0} = E_{PL}(p) + E_S = E_{PL}(0) + \alpha p + E_S \quad (8)$$

如果将价带顶选做能量零点, 即  $E_{V0} = 0$ , 则有:

$$E_{CO} = E_g = E_g(0) + \alpha' p \quad (9)$$

其中  $E_g(0)$  是常压下的带隙;  $\alpha'$  是带隙的压力系数。将 Stokes 位移  $E_S$ 、吸收带半宽  $G$  和常数  $C$  当作拟合参数, 通过公式(7)、(8) 和(9) 就可以拟合得到发光峰积分强度随压力的变化关系。

根据以上分析, 对不同样品选择合适的激发光能量, 使得在所测的压力范围内, 与发光相应的吸收峰能量可以接近直至超过激发光能量, 就可以观察到不同样品发光峰强度随压力的减小, 并由此拟合得到发光峰积分强度随压力的变化关系以及相应深能级的 Stokes 位移。对样品 D、A 和 C 的拟合结果如图 6(a) 以及图 7 中实线所示。可以看出, 理论计算与实验结果符合得很好。其他样品也有完全类似的结果。

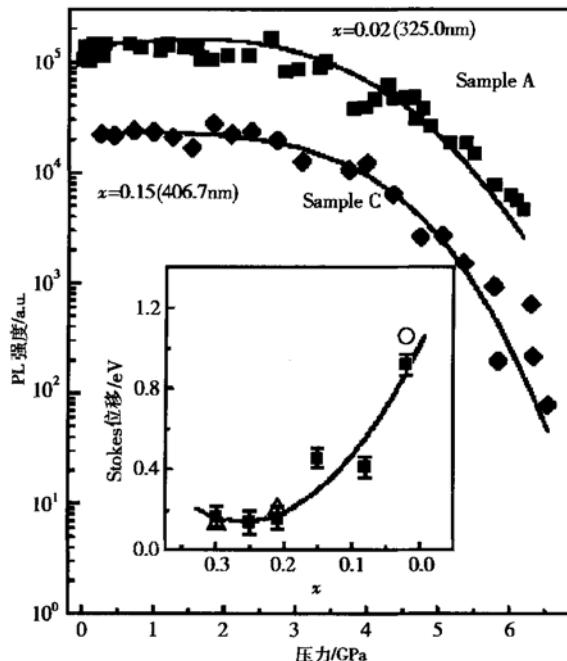


图 7 样品 A 和 C 发光峰积分强度的压力依赖关系 实线是公式(7)拟合的结果, 插图是 Stokes 位移随组分的变化关系。

Fig. 7 Pressure dependences of integrated intensities of samples A and C. Solid lines are fitting result by equation (7). The variation of Stokes shift  $E_S$  as function of  $x$  is shown in the inset.

在表 1 中列出了拟合得到的 Stokes 位移  $E_S$ 。拟合得到的样品 A ( $x = 0.02$ ) 发光峰的 Stokes 位移

$E_s$  是 920meV, 和 Fukushima 等<sup>[7]</sup>报道的 Te<sub>2</sub> 等电子中心的 Stokes 位移 930meV 非常接近. 我们还同时测量了样品 A 的 PL 谱和光致发光激发谱 (PLE), 由此得到的 Stokes 位移在 1.0eV 左右, 也和拟合结果较接近. 在图 7 的插图中, 我们画出了拟合得到的 Stokes 位移  $E_s$  随 Te 组分  $x$  的变化关系 (实方块), 其中实线只是为了观察方便而画的. 为了便于比较, 图 7 插图中还画出了样品 A 从 PLE 实验得到的  $E_s$  值 (小圆) 和样品 D ( $x=0.21$ ) 和 F ( $x=0.30$ ) 从变温测量得到的激活能<sup>[12]</sup> (空三角). 虽然激活能和 Stokes 位移有所不同, 但也可以作为一个参考数据. 以上这些从实验得到的数据进一步证明了我们通过拟合得到的 Stokes 位移是可信的. 从图 7 还可以看出 Stokes 位移随着 Te 组分的增加而减小. 前面已经指出, 样品 A 的发光峰来自 Te<sub>2</sub> 等电子陷阱中心, 而其他 Te 组分较大的样品则来自 Te<sub>3</sub> 或更大 Te<sub>n</sub> 原子团. Goede 等人<sup>[14]</sup> 已经观察到在 CdSTe 混晶中, 较大 Te<sub>n</sub> 原子团具有较小的晶格弛豫. 此外, 随着 Te 组分的增加, 等电子缺陷势与基体原子之间差别的降低, 也会导致晶格弛豫的降低. 因此 Stokes 位移  $E_s$  随 Te 组分的增加而减小是符合我们预期的结果. 但必须指出, 利用发光强度随压力的变化来拟合得到相应深能级的 Stokes 位移毕竟是一种间接的方法, 更直接的方法是同时测量 PLE 谱与 PL 谱来得到, 这方面的研究工作还在进一步进行中.

## 4 结论

我们测量了六块不同 Te 组分的 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $0.02 \leq x \leq 0.3$ ) 混晶样品在室温下的静压光致发光谱. 在所有的样品中都只观察到一个能量远低于混晶带隙的发光峰. 这些发光峰是源于束缚在 Te<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 等电子陷阱上的激子辐射复合发光. 在压力下, 这些发光峰均向高能方向移动. 通过拟合得到的所有样品发光峰的压力系数都比相应带隙的压力系数要小, 表现出明显的深能级压力行为的特点. 我们还发现这些发光峰的压力系数随 Te 组分的增加而减小, 与相应混晶带隙的压力系数的差别也越来越大. 这和我们预计的正好相反, 对此还需要进一步的理论分析. 我们还研究了发光峰的积分强度随压力的变化. 发现当激发光的能量比较接近发光峰的能量时, 发光峰的积分强度随压力的增加而减小. 我们

认为, 这是因为在较高压力下, 吸收带接近激发光能量从而导致吸收效率降低的缘故. 根据这个模型估算了各样品中 Te<sub>n</sub> 等电子中心的 Stokes 位移. Stokes 位移随着 Te 组分的增加而减小, 和我们预期一致.

## 参考文献

- [1] Wolford D J, Bradley J A, Fry K, et al. The nitrogen isoelectronic trap in GaAs. Proceeding of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors. Edited by Chadi J D, Harrison W A. New York: Springer-Verlag, 1984: 627
- [2] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W III, et al. Band anticrossing in GaInNAs alloys. Phys Rev Lett, 1999, 82: 1221
- [3] Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, et al. Interaction of localized electronic states with the conduction band: band anti-crossing in II-VI semiconductor ternaries. Phys Rev Lett, 2000, 85: 1552
- [4] Ge W K, Lam S B, Sou I K, et al. Sulfur forming an isoelectronic center in zinc telluride thin films. Phys Rev B, 1997, 55: 10035
- [5] Sou I K, Wong K S, Yang Z Y, et al. Highly efficient light emission from ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys. Appl Phys Lett, 1995, 66: 1915
- [6] Liu N Z, Li G H, Zhang W, et al. Pressure behavior of deep centers in ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alloys. Phys Stat Sol (B), 1999, 211: 163
- [7] Fukushima T, Shionoya S. Luminescence of bound excitons in tellurium-doped zinc sulfur crystals. Jpn J Appl Phys, 1973, 12: 549
- [8] Abdel-Kader A, Bryant F J, Hong J H C. Tellurium doping and implantation of zinc sulphide. Phys Stat Sol (A), 1984, 81: 333
- [9] Goede O, Heimbrodt W, Lau T, et al. Optical and RBS studies of ZnS : Te thin films. Phys Stat Sol (A), 1986, 94: 259
- [10] Heimbrodt W, Goede O. Energy transfer processes between Te<sub>n</sub> centers in ZnS : Te and CdS : Te. Phys Stat Sol (B), 1986, 135: 795
- [11] Lu Liwu, Zhang Yanhua, Mak K K, et al. DX-like centers in n-type Al-doped ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> grown by molecular beam epitaxy. Chinese Journal of Semiconductors. 2001, 22: 145 (in Chinese) [卢励吾, 张砚华, Mak K K, 等. 分子束外延生长 Al 掺杂 n 型 ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 的类 DX 中心. 半导体学报, 2001, 22: 145]
- [12] Liu N Z, Li G H, Zhu Z M, et al. Raman scattering and photoluminescence of ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> mixed crystals. J Phys: Condens Matter, 1998, 10: 4119
- [13] Reznitsky A, Permogorov S, Verbin S, et al. Localization of excitons and Anderson transition in ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> solid solu-

- tions. Solid State Commun, 1984, 52: 13
- [14] Goede O, Heimbrot W, Muller R. CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> as Persistence-type semiconductor mixed crystals. Phys Stat Sol (B), 1981, 105: 543
- [15] Hill R, Richardson D. The variation of energy gap with composition in ZnS-Te alloys. J Phys C: Solid State Phys, 1973,
- 6: L115
- [16] Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures. Proc Natl Acad Sci USA, 1944, 30: 244
- [17] Gold L, Roth L M. Galvanomagnetic theory for n-type germanium and silicon: Hall theory and general behavior of magnetoresistance. Phys Rev, 1957, 107: 358

## Pressure Behavior Study of Emission from ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> Mixed Crystal\*

Fang Zaili<sup>1</sup>, Su Fuhai<sup>1</sup>, Ma Baoshan<sup>1</sup>, Liu Nanzhu<sup>1</sup>, Zhu Zuoming<sup>1</sup>, Ding Kun<sup>1</sup>, Han Hexiang<sup>1</sup>, Li Guohua<sup>1</sup>, Ge Weikun<sup>2</sup> and Sou I-K<sup>2</sup>

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

(2 Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, China)

**Abstract:** The pressure behaviors of photoluminescence emissions of ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $0.02 \leq x \leq 0.3$ ) mixed crystals are studied at room temperature. One wide emission band with peak energy much lower than corresponding band gap of the mixed crystal is observed for each sample, which are ascribed to the radiative annihilations of excitons bound at Te<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) isoelectronic centers. The pressure coefficients of the emission bands are all smaller than those of the mixed crystals band gap and decrease with the Te composition, but the discrepancy of pressure coefficient between the emission band and corresponding alloys band gap increases. The absorption efficiency related to the emission band decreases due to the absorption energy approaches and exceeds the laser energy with pressure, that leads to the decrease of the integrated intensity of the emission bands. According to this model the Stokes shifts of Te<sub>n</sub> centers are calculated, which decreases with Te composition.

**Key words:** Te isoelectronic centers; pressure; photoluminescence

**PACC:** 7155G; 6250; 7855

**Article ID:** 0253-4177(2003)04-0370-07

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60176008)

Fang Zaili male, was born in 1976, PhD candidate. His research interests are in the optical properties of semiconductors.

Li Guohua male, was born in 1945, professor. He is engaged in the research on the semiconductor spectrum.