

# $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:N}$ 束缚激子的压力行为\*

张 勇 余 琦 郑健生 颜炳章 吴伯僖

(厦门大学物理学系)

李国华 汪兆平 韩和相

(中国科学院半导体研究所)

1988 年 2 月 8 日收到

本文研究了 77 K 温度下  $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{:N}$  样品的静压光致发光. 在  $P > 10\text{kbar}$  时, 可清楚地观察到  $\text{NN}_i$  的发光. 同时, 观察到压力下  $\text{N}_x$  带发光猝灭及谱带窄化现象. 结果表明, 压力效应明显地加强了  $\text{N}_x \rightarrow \text{NN}_i$  的热助能量转移过程. 对  $\text{N}_x$  能级和  $\text{NN}_i$  能级的压力行为进行了分析和拟合计算, 得到相应能级的压力系数及波函数中各能谷的有关参数.

## 一、引 言

由于理论和实际应用上的重要性, 人们对等电子杂质氮在  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 体系中的行为进行了广泛和深入的研究<sup>[1,2]</sup>. 在  $\text{GaP:N}$  中, 孤立 N 中心和不同间距的 NN 对中心可产生一系列尖锐的束缚激子发光谱线, 称为 A 线和  $\text{NN}_i$  线<sup>[3]</sup>. 在  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:N}$  中, 由于混晶无序效应使得谱线产生非均匀加宽, 给谱线的辨认带来很大困难. 早期 Craford 等人<sup>[4]</sup>认为, 无序效应使 A 线成为较宽的谱带  $\text{N}_x$ ,  $\text{NN}_i$  也相应地展宽, 但它们的行为仍与  $\text{GaP:N}$  中类似. Wolford 等人<sup>[5]</sup>对离子注 N 的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x = 0.87$ ) 低温光致发光的研究表明, 低温下不存在 NN 对的发光. 从而认为  $x \leq 0.87$  的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:N}$  中不存在 NN 对发光<sup>[2,4]</sup>. 然而, Münir 等人<sup>[5]</sup>及 Roessler 等人<sup>[6]</sup>的工作表明, 在较高温度下,  $x < 0.87$  样品的光谱中仍可能有  $\text{NN}_i$  的贡献. Kash<sup>[7]</sup>的工作对低温下  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:N}$  中观察不到  $\text{NN}_i$  的原因作出了解释. 根据文献[7]的模型, 由于激子在  $\text{N}_x$  带内的快速转移, 使得激子从孤立 N 中心到 NN 对中心的隧穿转移受到抑制.  $\text{GaP:N}$  中这种转移是非常显著的<sup>[8]</sup>, 可以认为, 低温下 NN 对的发光主要通过这种转移实现的. Kash 等人<sup>[9]</sup>的工作表明, 处于  $\text{N}_x$  带内低能态的激子可通过热激活转移到 NN 对中心. 这种热助转移可能通过两种途径: 一是束缚激子热离化为自由激子或自由载流子后被 NN 对俘获; 二是束缚激子从  $\text{N}_x$  带的低能态激活到高能态后通过隧穿转移到 NN 对中心. 对  $x = 0.96$  的样品, 当温度升高到 30 K 以上, 光谱中明显地出现  $\text{NN}_i$  线, 而低温下则观察不到<sup>[9]</sup>. 对于组分  $x$  更低的样品, 即使温度升高, 由于谱线的展宽效应, 常规的

\* 国家自然科学基金资助的课题.

光致发光中仍无法观察到  $NN_i$  线。

静压光谱技术是研究杂质电子态的有效手段,借助压力改变晶体能带及杂质势场,从而改变杂质电子态,可获得有关杂质中心特征的重要信息.近年来,对等电子杂质N在  $\text{GaP}^{[10-14]}$ ,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$   $^{[15-17]}$ ,  $\text{GaAs}^{[18,19]}$  中的压力行为已有不少实验和理论工作.其中对于  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{N}$  的工作仅限于  $x \leq 0.65$  的组分范围,且压力较低 ( $P < 10$  kbar),这些工作均未涉及到不同中心之间的关系.本工作通过静压光致发光技术,在 0—32 kbar 的压力范围内,对  $x = 0.85$  的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{N}$  中孤立N中心与  $NN$  对中心的束缚激子能级的压力行为及它们之间的能量转移问题进行了分析和讨论.通过加压,我们在  $x = 0.85$  这样的较低组分的样品中清楚地观察到  $NN$  对的发光.结果表明,压力效应使得热助激子转移过程明显地加强.

## 二、实验方法

样品为 LPE 的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{N}$  材料,  $x = 0.85$ ,  $[\text{N}] \approx 10^{18}\text{cm}^{-3}$ .

压力装置采用金刚对顶压结构,实验方法和光路详见文献[20].用  $\text{Ar}^+$  激光器的 5145 Å 线激发样品,激发密度估计为  $10^3 \text{ W/cm}^2$ .发光经 GDM-1000 双光栅单色仪分光,由 RCAC31034A 光电倍增管检测后送 PAR 1112 光子计数器处理,然后记录光谱.

## 三、实验结果

图 1 给出  $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}:\text{N}$  样品 77 K 的静压光致发光谱,压力变化范围为 0—32 kbar.在常压下,光谱中只能观察到  $N_x$  带及其声子伴线.随着压力增大,光谱形状发生变化,表现为低能端的强度相对于  $N_x$  带增强.当  $P > 10$  kbar 时,在  $N_x$  带的低能端约 126 meV 处出现一个新的发光峰,随着压力继续增大,该峰的强度逐渐超过  $N_x$  带,并在光谱中占主导地位.当  $P = 32$  kbar 时,该峰与  $N_x$  带的距离为 94 meV.从相对能量位置及谱线峰值能量随压力变化的规律来看,这个在压力下出现的发光峰即为  $NN_i$ ,该峰低能侧的不对称性表明存在声子伴线结构.压力下  $NN_i$  的出现,表明压力效应有利于  $N_x \rightarrow NN_i$  的激子转移.

图 2 给出束缚激子发光的几条谱带的峰值能量随压力的变化关系及导带底能级的压力关系.  $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$  中各能谷的压力系数可由  $\text{GaP}^{[11,12]}$  和  $\text{GaAs}^{[19]}$  的数据线性内插得得:  $dE_T/dP = 10.7 \text{ meV/kbar}$ ,  $dE_L/dP = 4.2 \text{ meV/kbar}$ ,  $dE_X/dP = -1.4 \text{ meV/kbar}$ .在  $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}:\text{N}$  中,  $N_x$  能级的压力行为与  $\text{GaP}:\text{N}$  中的  $A$  线有所不同.第一,当  $P < 10$  kbar 时,  $N_x$  能级与压力近似成线性关系,压力系数为  $2.22 \text{ meV/kbar}$ ,在  $\text{GaP}:\text{N}$  中,  $A$  线的压力系数接近于零 $^{[11]}$ .其主要原因是  $N_x$  能级比  $A$  线具有更强的局域性,其束缚激子波函数中具有更多的  $\Gamma$  谷和  $L$  谷成分,故压力行为受  $\Gamma$  谷和  $L$  谷的影响更大,出现正的压力系数.第二,在相当高的压力下仍有  $N_x$  的发光.在  $\text{GaP}:\text{N}$  中,由于束缚激子相对自由激子能级的束缚能只有 11 meV,当  $P > 8$  kbar 时,束缚激子能级与自由激子能级共振,发光过程转变为自由激子发光 $^{[11]}$ .在我们的实验中,直至 32 kbar 仍可观察到

N<sub>x</sub> 的发光, 这时 N<sub>x</sub> 能级的束缚能由常压下的 66 meV 减小到 9 meV. 当 P > 10 kbar 时, N<sub>x</sub> 能级的压力关系出现非线性, N<sub>x</sub> 能级上移到 P = 14 kbar 附近达到最大值, 然后

开始下移, 逐渐与 X 能谷的变化规律相接近. 其主要原因是由于加压使得 N<sub>x</sub> 能级浅化, 波函数中 X 能谷分量增加的结果. 另外, 此时 N<sub>x</sub> 能级与自由激子能级比较靠近, 两能级之间也会有一定的相互作用, 影响到 N<sub>x</sub> 线的压力行为. 但这里未出现与 GaP:N 中类似的 N<sub>x</sub> 线转变成自由激子发光的明显迹象. 对 N<sub>x</sub> 线(或 A 线)与自由激子能级靠近后的相互作用对压力行为的影响尚需进一步的工作. 此外, 压力的另一重要效应是使得 N<sub>x</sub> 能

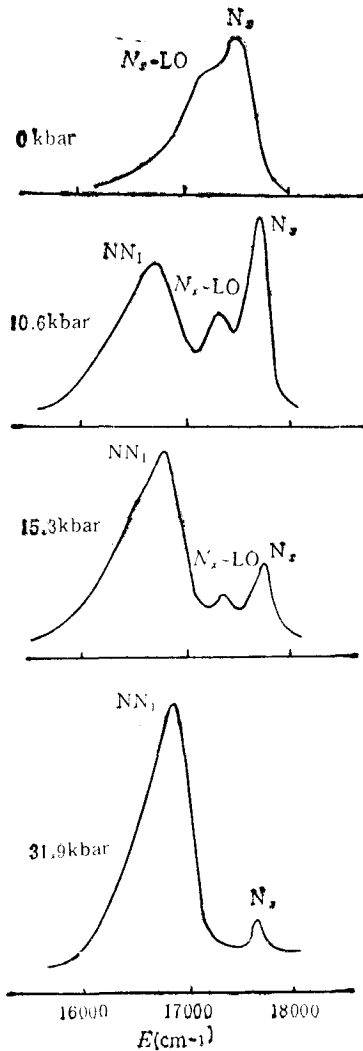


图 1 GaAs<sub>0.15</sub>P<sub>0.85</sub>:N 样品在 77K 下变压力光致发光谱

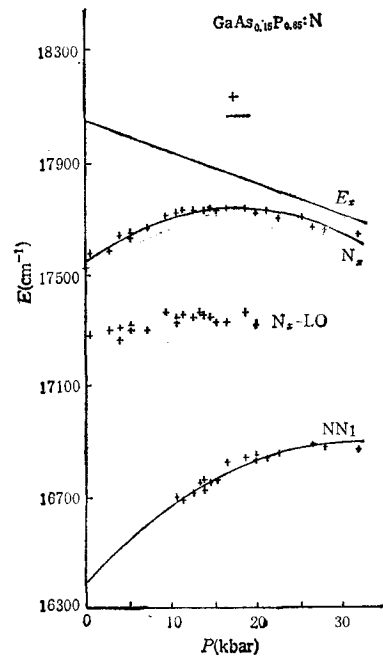


图 2 能级随压力的变化 77K; + 为实验值; 实线为拟合曲线

级的非均匀展宽效应减弱, N<sub>x</sub> 带的半宽 (FWHM) 由常压下的 55 meV 减小到 32 kbar 时的 17 meV. 其原因是压力使得波函数在 K 空间变得比较局域化, 从而波函数在实空间变得较为扩展, 因而 (As,P) 配置不同造成的能量色散通过在较大范围内平均而减小. N<sub>x</sub> 带的半宽随压力的变化见图 3.

NN<sub>1</sub> 能级的压力关系与 GaP:N 中的情形相似. 当 NN<sub>1</sub> 在光谱中出现后, 其压力行为已表现出非线性, 随压力增大, 压力系数减小, 但是, 直至 30 kbar 左右仍具有正的压力系数. 在 P < 20 kbar 范围内, 压力系数约为 2.4 meV/kbar, 比 N<sub>x</sub> 能级大, 也比 GaP:N 中 NN<sub>1</sub> 能级的压力系数 1.43 meV/kbar<sup>[11]</sup> 大. 这种差别表明在混晶中 NN<sub>1</sub> 中

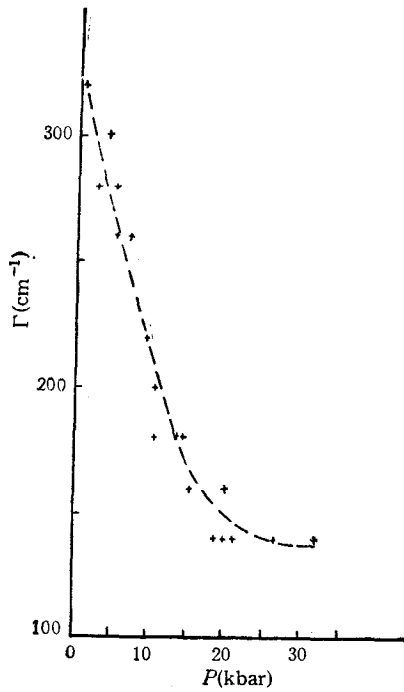


图3 GaAs<sub>0.15</sub>P<sub>0.85</sub>:N 的 N<sub>x</sub> 带半宽与压力的关系 77K

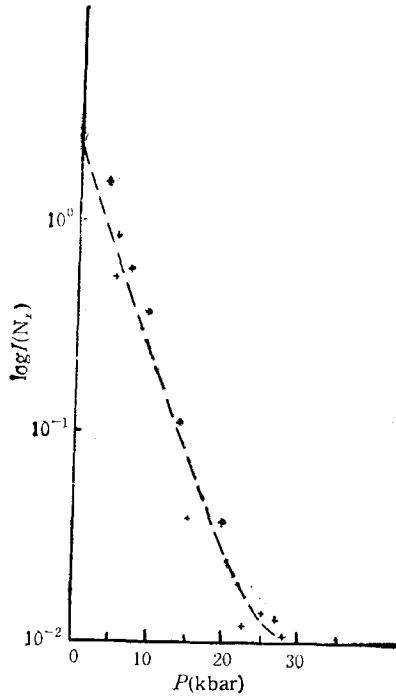


图4 GaAs<sub>0.15</sub>P<sub>0.85</sub>:N 的 N<sub>x</sub> 带发光强度随压力的变化 77K

心是更局域化的中心,其波函数具有更多的Γ谷和L谷成分,故其压力行为更富有Γ谷和L谷的特征. 预计在更高的压力下, NN<sub>1</sub> 能级也将出现负的压力系数.

压力还具有使 N<sub>x</sub> 带发光猝灭的效应. 在我们所观察的压力范围内, N<sub>x</sub> 带的强度下降至少二个数量级. 图4给出 N<sub>x</sub> 带发光强度与压力的关系.

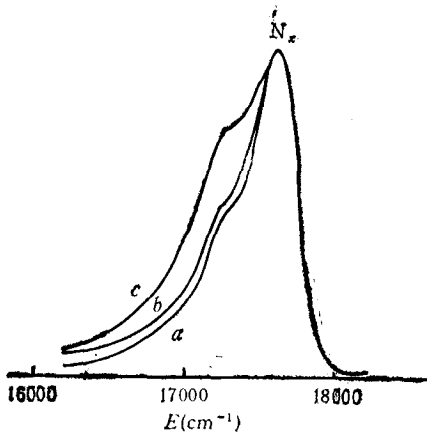


图5 GaAs<sub>0.15</sub>P<sub>0.85</sub>:N 在常压下不同激发密度的光致发光谱 a 为 I<sub>0</sub>; b 为 0.5 I<sub>0</sub>; c 为 0.15 I<sub>0</sub>

常压下,改变激发密度,发现光谱形状发生明显变化. 降低激发密度,低能部分的发光相对 N<sub>x</sub> 带增强,如图5所示,这与低温下的情况有显著差别<sup>[4]</sup>. 这一结果意味着在温度较高情况下,确实存在 NN 对的发光,只是由于无序展宽效应而无法分辨出来. 加压情况下的变激发密度实验也有类似的结果,当激发较弱时,在较低的压力下就可观察到 NN<sub>1</sub> 的谱线. 加压或改变激发密度,都无法将 NN<sub>3</sub> 或更浅的 NN<sub>i</sub> 线分辨出来. 这可能是由于 NN<sub>3</sub> 的能级位置与 N<sub>x</sub>-LO 相距很近,因此在目前的实验条件下较难分辨出来. 实验中发现, N<sub>x</sub>-LO 与 N<sub>x</sub> 的距离从常压下的 37 meV 左右增

大到 49 meV 左右,可能与 NN<sub>3</sub> 的谱线有一定关系. 这一问题还有待更进一步的工作.

#### 四、分析和讨论

对 GaP:N 中束缚激子能级的压力行为已有不少理论工作<sup>[12-14]</sup>, 在一定程度上能与实验结果较好地符合. 对 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>:N 系统, 目前尚未见到这方面的理论计算工作. 本文给出一个唯象的理论模型, 这一模型可以较好地描述束缚激子能级的压力行为.

由于等电子中心具有深中心的特征, 其压力行为不取决于能带的某一个能谷的行为, 而是由各个能谷的作用共同决定. 根据杂质态的 Green 函数方法, 束缚态的波函数  $\Phi$  的  $k$  分量为

$$a_k = \frac{\langle k|V|\Phi\rangle}{E_k - E},$$

$V$  为杂质势,  $|k\rangle$  为导带电子 Bloch 函数,  $E_k$  为相应的电子能量,  $E$  为杂质态的能级.  $E$  可表示为

$$E = \sum_k |a_k|^2 E_k + \langle \Phi|V|\Phi\rangle. \quad (1)$$

压力对能带的影响可等效为<sup>[12]</sup>各能谷以一定的速率线性地随压力移动, 同时, 各能谷的曲率(或有效质量)随压力变化.

压力对所考虑的系统可视为一个微扰作用. 在不太大的压力范围内, 我们假设束缚激子波函数中  $k$  分量随压力的变化具有如下形式:

$$|a_k|^2 = |a_k^0|^2(1 + \alpha_k P),$$

式中  $\alpha_k = 1/|a_k^0|^2 \cdot d|a_k^0|^2/dP$ , 表示  $k$  分量的相对变化率. 假设在压力下 (1) 式等号右端第二项  $\langle \Phi|V|\Phi\rangle$  的变化比起第一项的变化要小得多, 则由 (1) 式可得束缚激子能级的压力关系为

$$E = E_0 + \sum_k |a_k^0|^2 \left[ \alpha_k E_k^0 + \frac{dE_k}{dP}(1 + \alpha_k P) \right] P, \quad (2)$$

式中  $E_0 = \sum_k |a_k^0|^2 E_k^0 + \langle \Phi_0|V|\Phi_0\rangle$ , 代表常压下的能级位置. (2) 式给出的束缚激子能级的压力关系为二次曲线. 若写成

$$E = E_0 + bP + cP^2, \quad (3)$$

则

$$b = \sum_k |a_k^0|^2 \left( \frac{dE_k}{dP} + \alpha_k E_k^0 \right), \quad c = \sum_k |a_k^0|^2 \alpha_k \frac{dE_k}{dP}.$$

当压力较低时,  $\alpha_k P \ll 1$ , (2) 式简化为

$$E = E_0 + \sum_k |a_k^0|^2 \left( \frac{dE_k}{dP} + \alpha_k E_k^0 \right) P = E_0 + bP. \quad (4)$$

这时能级对压力的关系是线性的, 实验结果正是如此.

进一步近似, 我们用  $\Gamma, L$  和  $X$  三个能谷等效整个导带的作用, 则 (2) 式简化为

$$E = E_0 + \sum_{\Gamma, L, X} |a_k^0|^2 \left[ \alpha_k E_k^0 + \frac{dE_k}{dP}(1 + \alpha_k P) \right] P. \quad (5)$$

用 (5) 式对整个压力变化范围进行拟合计算, (5) 式可以在整个压力区很好地符合

实验结果. 拟合结果见表 1. 由拟合结果可得系数  $b$  和  $c$ , 则在  $P < 32$  kbar 范围内,  $N_x$  和  $NN_i$  能级的压力关系分别为

$$E(N_x) = 2176 + 2.64P - 0.0742P^2, \quad (6)$$

$$E(NN_i) = 2033 + 4.08P - 0.0676P^2 \quad (7)$$

式中能量单位均为 meV. 由表 1 可见, 拟合所得的参数值均是比较合理的.  $|a_r^0|^2(NN_i) > |a_r^0|^2(N_x)$ ,  $|a_x^0|^2(NN_i) < |a_x^0|^2(N_x)$ , 表明  $NN_i$  中心比  $N_x$  中心具有更强的局域性;  $\alpha_r, \alpha_L < 0$ ,  $\alpha_x > 0$ , 表明深中心在压力作用下都一定程度地浅化, 波函数中  $\Gamma$  谷和  $L$  谷的成分减少,  $X$  谷的成分增加. 拟合所得到的各能谷分量的数值, 与理论计算的结果也比较一致<sup>[21]</sup>. 由拟合曲线外推得到常压下  $NN_i$  能级的位置在  $N_x$  能级之下 143 meV 处, 与 GaP:N 中  $A$  线与  $NN_i$  线的距离相近. 此外, 比较 (6), (7) 两式中的系数可见,  $b(NN_i) > b(N_x)$ ,  $c(N_x) > c(NN_i)$ , 表明在线性区深中心压力系数较大, 且出现非线性的压力也较大, 这与 GaP:N 中  $A$  线及  $NN_i$  线的结果相似<sup>[11]</sup>. 拟合计算时要求满足归一化条件  $\sum_k |a_k^0|^2 = 1$  及约束条件  $\sum_k |a_k^0|^2 \alpha_k = 0$ .

表 1 拟合计算结果

	$E_0(\text{eV})$	$ a_r^0 ^2$	$ a_L^0 ^2$	$ a_x^0 ^2$	$\alpha_r(\text{kbar}^{-1})$	$\alpha_L(\text{kbar}^{-1})$	$\alpha_x(\text{kbar}^{-1})$
$N_x$	2.176	0.080	0.461	0.459	-0.0201	-0.0202	0.0277
$NN_i$	2.033	0.125	0.455	0.420	-0.0123	-0.0180	0.0280
理论计算 <sup>[23]</sup>		0.0379	0.4829	0.4792			

由于压力下  $\Gamma$  谷分量的减小, 而辐射跃迁几率  $\propto |a_r|^2$ , 故压力导致发光效率下降. 这仅是发光的压力猝灭效应的原因之一, 发光猝灭更重要的原因是压力使激子的热激活过程大大地加强了. 因而, 解释  $N_x$  带发光猝灭现象需考虑三个因素: 第一, 束缚能减小, 激子热离化几率增大; 第二, 带宽变窄,  $N_x \rightarrow NN_i$  的隧穿转移几率增大; 第三, 辐射跃迁几率下降.

随着压力增大,  $NN_i$  的发光逐渐在光谱中占主导地位. 这是由于伴随着  $N_x$  能级热激活过程的加强,  $N_x \rightarrow NN_i$  的激子转移显著地加强. 首先, 压力使得  $N_x$  能级的热激活能明显地减小, 加强了  $N_x \rightarrow NN_i$  的激子热离化转移. 另一方面, 加压减弱了混晶无序效应对  $N_x \rightarrow NN_i$  隧穿转移的抑制作用. 压力下, 谱带窄化, 使得陷于  $N_x$  带中低能态所对应的  $N$  中心上的激子易于被激活出来, 参与隧穿转移, 增加了  $NN$  对中心俘获的机会; 同时, 谱带窄化还意味着激子的局域性减弱, 增大了激子的隧穿长度, 从而使热助隧穿转移过程加强.

## 五、结 论

本工作研究了液氮温度下,  $x = 0.85$  的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{N}$  材料的光致发光的压力行为, 结果表明, 在  $x = 0.85$  这样的较低组分的样品中, 确实存在  $NN$  对发光, 压力效应使得束缚激子能级浅化, 谱带明显地窄化, 从而使得  $N_x \rightarrow NN_i$  的热助激子转移显著地加

强。压力较低时,  $N_x$  和  $NN_1$  能级均具有正的压力系数, 能级移动与压力呈线性关系; 压力较高时,  $N_x$  和  $NN_1$  能级都出现非线性的压力关系; 压力更大时, 出现负的压力系数。利用本文所提出的束缚激子能级压力关系的表达式, 可很好地拟合实验结果, 并得到束缚激子波函数中  $\Gamma, L$  和  $x$  三个能谷的有关参数。

- [ 1 ] M. G. Craford and N. Holonyak, Jr., The Optical Properties of the Nitrogen Isoelectronic Trap in GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, in Optical Properties of Solids: New Developments, ed. by B. O. Seraphin, North-Holland, Amsterdam (1976), P. 187.
- [ 2 ] R. J. Nelson, Excitons in Semiconductor Alloys, in Excitons, ed. by E. I. Rashba and M. D. Sturge, North-Holland, (1982), p. 319.
- [ 3 ] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**(1966), 580.
- [ 4 ] D. J. Wolford *et al.*, *Solid State Commun.*, **19**(1976), 741.
- [ 5 ] M. Munir *et al.*, *Sov. Phys Semicond.*, **15** (1981), 721.
- [ 6 ] D. M. Roessler and Don E. Swets, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 804.
- [ 7 ] J. A. Kash, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 7069.
- [ 8 ] P. J. Wiesner *et al.*, *J. Lumin.*, **12/13**(1976), 265.
- [ 9 ] J. A. Kash *et al.*, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 3753.
- [ 10 ] B. Gil *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 3398.
- [ 11 ] X. S. Zhao *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **1**(1984), 157.
- [ 12 ] G. L. Yang, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 197.
- [ 13 ] B. Gil *et al.*, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 2701.
- [ 14 ] B. S. Wang, *Chinese Phys. Lett.*, **3**(1986), 277.
- [ 15 ] R. J. Nelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 685.
- [ 16 ] R. J. Nelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 3511.
- [ 17 ] R. J. Nelson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **29**(1976), 515.
- [ 18 ] 赵学恕等, 物理学报, **33**(1984), 588.
- [ 19 ] D. J. Wolford and J. A. Bradely, *Solid State Commun.*, **53**(1985), 1069.
- [ 20 ] 李国华等, 半导体学报, **5**(1984), 558.
- [ 21 ] H. Mariette *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 5706.

## PRESSURE BEHAVIOR OF BOUND EXCITONS IN GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>:N

ZHANG YONG YU QI ZHENG JIAN-SHENG YAN BING-ZHANG WU BO-XI

(Department of Physics, Xiamen University)

LI GUO-HUA WANG ZHAO-PING HAN HE-XIANG

(Institute of Semiconductors Academia Sinica)

### ABSTRACT

The photoluminescence of GaAs<sub>0.15</sub>P<sub>0.85</sub>:N has been investigated under hydrostatic pressure at 77 K. The  $NN_1$  emission is clearly seen when  $P > 10$  kbar. Meanwhile, luminescence quenching and band narrowing of  $N_x$  line have been observed under pressure. The results show that the pressure effectively enhances the  $N_x \rightarrow NN_1$  thermally assisted exciton transfer processes. The pressure behaviors of  $N_x$  and  $NN_1$  levels have been analysed and fitted to a theoretical model. The pressure coefficients of the levels and some parameters related to their wavefunctions have been determined by fitting calculations.