

GaP:N 束缚激子发光动力学的研究*

郑健生 张 勇

(物理学系)

摘 要

本文在带一带激发条件下,用发光动力学的方法,研究了15k—150k温区内 GaP:N 中束缚激子发光的能量转移过程,以及同束缚机制相关的发光热猝灭过程。分析结果表明,无辐射复合在转移和热猝灭过程中起重要作用。由于无辐射复合几率随温度升高而增大,发光热猝灭的表现激活能比发光中心本身热离化的激活能偏大,而且,能量转移越显著,所得的表现激活能越大。对于 NN_1 和 NN_3 中心,发光热猝灭规律的具体分析结果完全符合 HTL 模型。

一、引 言

自从1965年 Thomas 等人^[1,2]发现N在 GaP 中的等电子陷阱作用以来,等电子陷阱束缚激子的机制问题一直为人们所关注。关于束缚机制有两种模型:先后束缚电子、空穴而形成束缚激子的 HTL^[3]模型和整个地束缚激子的 Allen^[4,5]模型。实验上, Cohen 和 Sturge^[6]在 GaP:N 的激发谱中发现, $j \leq 7$ 的 NN_j 中心存在一系列类受主激发态,其离化能为 40meV 左右,他们认为离化能对应着 HTL 模型的空穴束缚能。Sturge 等人^[8]采用选择激发的方法研究了 NN_j 中心的发光热猝灭规律,得到的结论是:对于 NN_1 和 NN_3 , 热激活能接近 40meV, 发光热猝灭是由于空穴热离化。上述结果都表明,对较深的 NN_j 中心,等电子陷阱可产生两种束缚态:电子束缚态和激子束缚态。张新夷等人^[9]提出,文献[8]的结论是在零声子线与声子伴线具有相同温度关系的前提下作出的,而他们在带一带激发下发现零声子线与相应 LO^Γ 声子伴线具有完全不同的温度关系(将另文讨论)。他们得到的 NN_j 中心的热激活能都接近于相应的激子束缚能,因而认为发光热猝灭是整个激子与 N-N 对分离的结果。文献[8]、[9]描述发光热猝灭规律都采用发光学中的经典公式^[10]。

* 中国科学院科学基金资助的课题。本文1984年4月日收到。

$$I = B / (1 + Ae^{-E/KT}) \quad (1)$$

张渭滨等人^[11]指出,在带一带激发下,由于存在激子从浅中心热离化向深中心转移的现象,若形式上用(1)式去拟合实验结果,转移的效应会使深中心热激活能的拟合值偏大。定性地考虑了转移影响后,得到与文献[8]同样的结论。

本工作在带一带激发下,研究了15k—150k范围内CaP:N样品的变温光致发光,用发光动力学的方法分析了GaP:N中激子能量转移问题,以及同束縛机制相联系的光致发光猝灭过程。

二、实验方法

本实验中采用了三种不同N浓度的6个样品,见表1。样品的N浓度是用光吸收法测出的。SG-1、SG-2、SG-3及SG-4是一组取自同一片材料、经过不同处理的四个样品,引入无辐射复合中心,以观察无辐射复合强弱不同对能量转移和热猝灭过程的影响。

表1 样品情况
Table 1 Sample conditions

编号	G ₁ -Y	HG-1	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4
[N](cm ⁻³)	1.0×10 ¹⁹	2.0×10 ¹⁸	2.4×10 ¹⁸	2.4×10 ¹⁸	2.4×10 ¹⁸	2.4×10 ¹⁸
样品处理				1MeV电子辐照 φ=10 ¹² /cm ²	1MeV电子辐照 φ=10 ¹⁴ /cm ²	表面粗磨

实验中用Ar⁺激光器的4880Å线作为激发源,它的光功率约为4mw。样品的发光经GDM-1000双光栅单色仪分光,再由冷却的C31034光电倍增管和PAR124A锁相放大器检测,并记录光谱。样品置于CSA-202E致冷器的样品室中,其控温和指示精度均为±0.5k。

对所有的实验结果都进行了必要的光谱校正。

三、实验结果

在低温光致发光谱中,可以观察到所有NN_i(i=1,2,……,10)线和A线。图1是HG-1样品在17k下的光致发光谱。我们计算了各个样品在不同温度下各条谱线的积分强度,结果如图2—6中所示。随温度升高,浅中心(i≥5)的发光很快热猝灭,NN₄、NN₃及NN₁的发光随之增强,依次达到极大值后才开始热猝灭。对于未经处理的样品,NN₄一般在30k以下达到最大值,NN₃一般在50k以下达到最大值,NN₁达到最大值的温度对不同样品差别较大,在50—80k之间。对NN₃和NN₁,发光强度的最大值

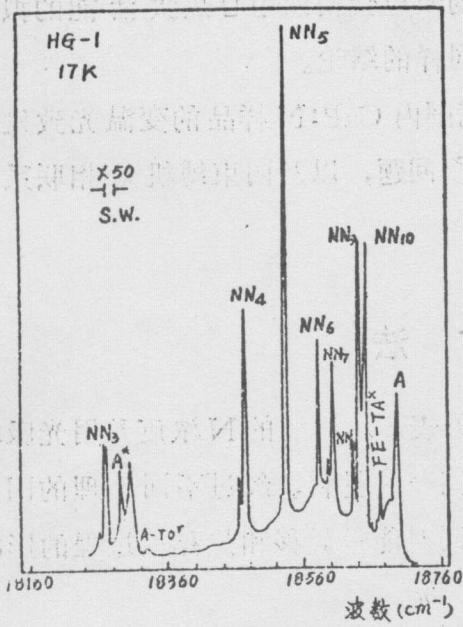


图1 HG-1样品低温光致发光谱。
Fig1 Low temperature photoluminescence of sample HG-1.

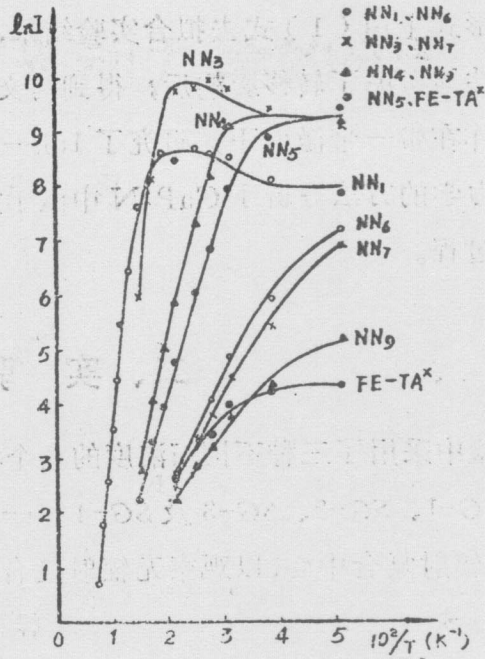


图2 G1-Y样品的实验结果和拟合计算曲线。
Fig2 Experimental results and fitting curves of sample G1-Y.

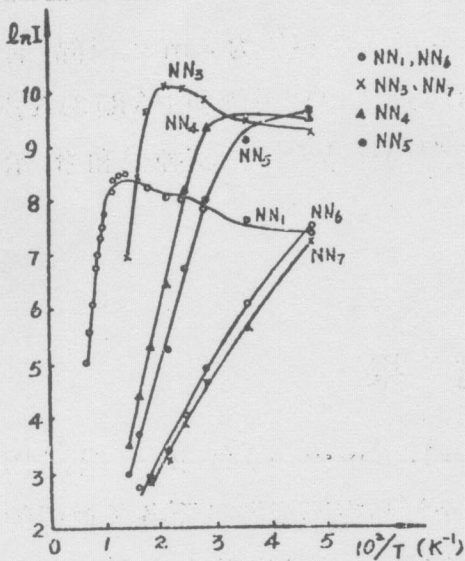


图3 SG-1样品的实验结果和拟合计算曲线。
Fig3 Experimental results and fitting curves of sample SG-1.

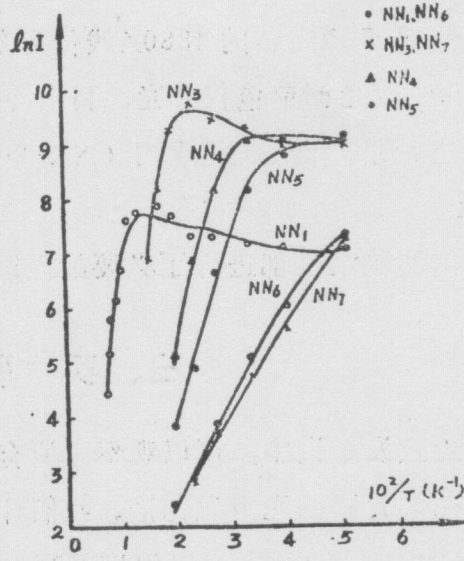


图4 SG-2样品的实验结果和拟合计算曲线。
Fig4 Experimental results and fitting curves of sample SG-2.

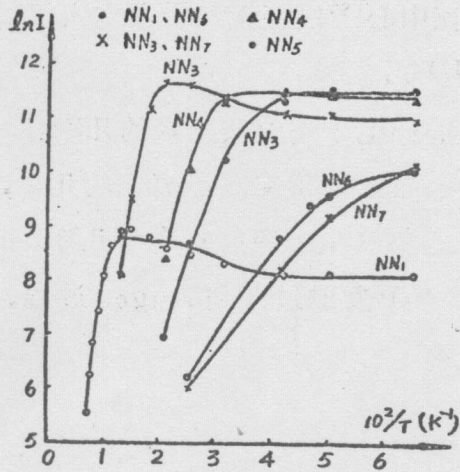


图5 SG-3样品的实验结果和拟合计算曲线。

Fig5 Experimental results and fitting curves of sample SG-3.

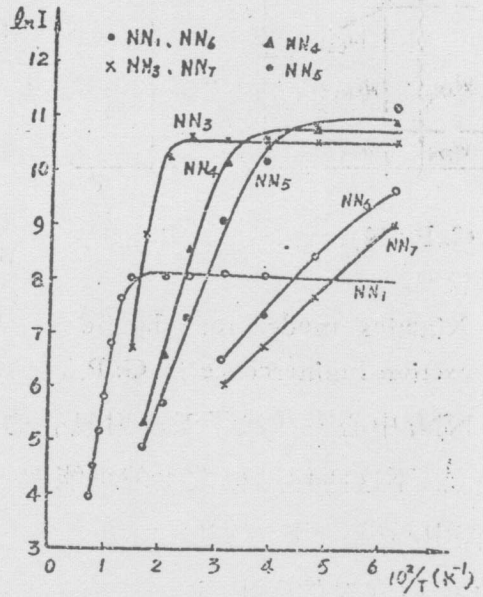


图6 SG-4样品的实验结果和拟合计算曲线。

Fig6 Experimental results and fitting curves of sample SG-4.

可达低温下的2—3倍，激子热离化转移相当显著；对于经过电子辐照的样品，发光强度增强的幅度随辐照剂量的增大而明显地减小，发光强度达到最大值的温度随之降低，转移作用减弱；对于表面粗磨的样品，则几乎观察不到发光强度的增强，这时表面复合非常强，转移作用已十分微弱了。

四、束缚激子发光的动力学分析和计算

在带一带激发下，激发产生的自由载流子可以同时与晶体中各种辐射复合中心及无辐射复合中心发生关系，由于各个中心的俘获及热离化等过程对温度的关系不同，激发能量在各个中心的分布情况必然随温度变化。这样在研究某个中心的热猝灭过程时，就需考虑其它中心所发生的变化对该中心的影响。因此，每个中心的发光强度表达式中一般都应包括其它中心的有关因素。(1)式显然是过分简单了。Dapkus等人^[12]曾经用HTL模型进行GaP:N束缚激子发光效率的动力学计算，但他们只考虑一个发光中心的情况。本工作要考虑的是同时存在多种发光中心的情况，采用图7所示的动力学模型，所用的符号意义如下：

表3 对NN₁中心用 $I=B/[1+A \cdot \text{Exp}(-E/KT)]$ 拟合的结果
 Table 3 Fitting results of NN₁ with $I=B/[1+A \cdot \text{Exp}(-E/KT)]$

参 数 \ 样 品	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	G ₁ -Y	HG-1
B	4710	2780	8170	4810	3790	3940
A	2.59×10^4	2.29×10^4	1.55×10^4	2.79×10^4	6.71×10^6	2.43×10^6
E(meV)	86.2	80.6	78.8	66.4	95.6	78.7

吴伯僖教授、刘士毅教授对本工作的关怀和支持，作者表示衷心的感谢。

移量随之减小，明显地表现为两条曲线随温度升高而越来越趋于一致。正是由于无辐射复合几率随温度变化的原因，若形式上用式(1)去拟合实验结果，所得的表观激活能将随转移作用的增强而增大，计算结果见表3。SG-1—SG-4这组样品的结果清楚地说了这个问题。在图8中，对NN₁中心，我们还给出了扣除无辐射复合的温度关系项影响后的曲线。

参 考 文 献

- [1] Thomas, D. G., Hopfield, J. J., Froch, C. J., *Phys. Rev. Lett.*, 15 (1965), 857.
- [2] Thomas, D. G., Hopfield, J. J., *Phys. Rev.*, 150(1966), 680.
- [3] Hopfield, J. J., Thomas, D. G., Lynch, R. J., *Phys. Rev. Lett.*, 17 (1966), 312.
- [4] Allen, J. W., *J. Phys. C.*, 1 (1968), 1136.
- [5] Allen, J. W., *J. Phys. C.*, 4(1971), 1936.
- [6] Cohen, E., Sturge, M. D., *Phys. Rev.*, B15 (1977), 1039.
- [7] Sturge, M. D., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 32(1978), 49.
- [8] Sturge, M. D., Cohen, E., Rodgers, K. F., *Phys. Rev.*, B15 (1977), 3169.
- [9] 张新夷等, 中国科学(A辑), 1982, 4:326.
- [10] Mott, N. F., Gurney, R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1948, 219.
- [11] 张渭滨, 郑健生, 发光与显示, 5 (1984), 8.
- [12] Dapkus, D. P., et al., *J. Appl. Phys.*, 45(1974), 4920.
- [13] Kash, J. A., Collet, J. H., Wolford, C. J., *Phys. Rev.*, B27(1983), 2294.
- [14] Henry, C. H., Lang, D. V., *Phys. Rev.*, B15(1977), 989.

表 2
Table 2
拟合计算结果
Results from fitting calculations

样品	NN ₁				NN ₃				无 辐 射	
	B ₀₁	B' ₀₁	C ₁ A ₁	E ₁	B ₀₃	B' ₀₃	H ₃	E ₃	A ₀	E ₀
G-Y	2910	0.114	2.61×10 ³	40	10000	0.402	2.26×10 ⁷	76.7	2.27×10 ³	58.8
HG-1	2930	0.0592	4.20×10 ³	40	9850	0.506	1.80×10 ⁷	75.9	6.22×10 ⁴	76.8
SG-1	1650	0.0519	14.9	40	10600	0.417	8.86×10 ⁶	78.7	2.39×10 ³	74.3
SG-2	1120	0.0353	16.0	40	8130	0.370	1.12×10 ⁶	65.8	3.50×10 ³	74.0
SG-3	3270	0.0125	3.92	40	61800	0.257	1.27×10 ⁶	70.2	3.18×10 ³	74.1
SG-4	3090	0.00269	16.0	40	38300	0.00511	1.38×10 ⁷	73.9	1.04×10 ⁴	64.0

* 拟合时取E₁=40meV, E₃、E₀的单位均为meV。

五、讨 论

从实验结果可看出, NN₃发光热猝灭的起始温度对不同样品相差不大, 而 NN₁ 则差别较大。这是因为 NN₃、NN₁ 中心空穴热离化使发光热猝灭, 前者是通过电子同时热离化来实现的; 后者则是通过裸电子态电子的逃逸来实现的, 即取决于 C₁ 的大小, 因而与所含杂质等因素有关。从表 2 可看出, G₁-Y 和 SG-1 两个样品之间 C₁ 相差约 2 个数量级。对 SG-1 样品, 因为 C₁ 很小, 表示裸电子逃逸的几率很小, 尽管空穴热离化过程可能早已发生, 但在 80k 以下, 这一过程并不导致明显的发光热猝灭, Kash 等人^[13]在

Ga(AsP):N 发光寿命随温度变化的实验中曾观察到类似现象。对 G₁-Y 样品, C₁ 相对较大, 在 50—70k 范围内, NN₁ 的空穴热离化已能相当显著地引起发光热猝灭。

从表 2 可看到, 随无辐射复合作用的增强, 转移因子 B'₁₀ 随之减小, 对表面粗磨的样品 SG-4, B'₁₀ 几乎等于零。在式 (4) 中去掉转移项之后, 可得:

$$I'_i = B_{i0} / [(1 + A_0 e^{-E_0/KT})(1 + F_i)] \quad (5)$$

I'_i 为不存在转移时发光强度的温度关系, SG-4 样品的结果基本上就属于这种情况。图 8 是对 G₁-Y 样品根据 (4)、(5) 两式计算的结果, 从图中可清楚地看出, 随温度升高, 由于无辐射复合几率的增大, 由浅中心热离化释放出来的能量更快地转移到无辐射复合中心, 式 (4) 中

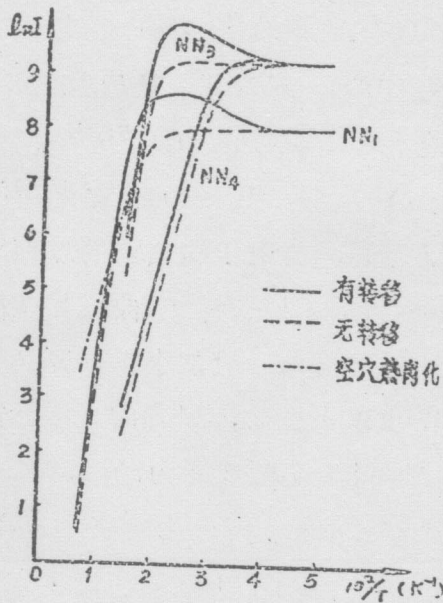


图 8 G₁-Y 样品转移和无辐射复合的影响。

Fig8 In fluences of energy transfer and nonradiative recombination in sample G₁-Y.

的温度下, 电子热离化过程可不考虑。可认为 $C_i \ll 1$, 即低温下裸电子态俘获空穴形成束缚激子的几率要比逃逸到其它中心的几率大得多^[13]。进一步考虑深中心对电子的俘获几率 W_{nS} 是与温度有关的, W_{nS} 实际上包括了多种无辐射复合中心的作用, 与温度无关的因素用 W'_{nS} 表示, 与温度有关的因素等效为一个激活能形式^[14] $W_{nS}^0 e^{-E_0/KT}$, 则 $p_i = p_{i0} / (1 + A_0 e^{-E_0/KT})$, $p_{i0} = W_{n_i} / (\sum_i W_{n_i} + W'_{nS})$, $A_0 = W_{nS}^0 / (\sum_i W_{n_i} + W'_{nS})$, 按相对俘获几率的含义, 可认为 $p_i \ll 1$ 。并令 $B_{i0} = p_{i0} G$, $B'_{i0} = p_{i0}$ 。最后得到发光强度表达式

$$I_i = [B_{i0} + B'_{i0} \sum_{j \neq i} F_j I_j] / [(1 + A_0 e^{-E_0/KT})(1 + F_i)] \quad (4)$$

其中

$$F_i = \begin{cases} D_i e^{-E_i/KT} (1 + A_i e^{-E_i/KT}) & i \geq 3 \\ C_1 A_1 e^{-E_1/KT} & i = 1 \end{cases}$$

式(4)中各项具有明确的物理意义: B_{i0} 为低温下 NN_i 中心发光强度的饱和值, B'_{i0} 为转移因子, 即低温下 NN_i 中心对电子的相对俘获几率, 它的大小与无辐射复合的强弱是紧密相关的, $B'_{i0} \sum_{j \neq i} F_j I_j$ 代表其它中心激子热离化对 NN_i 中心发光强度的贡献, 即转移量; F_i 为 NN_i 中心本身的热离化规律, $A_0 e^{-E_0/KT}$ 为无辐射复合几率随温度变化对各个中心发光强度的影响。式(4)反映了多种发光中心之间及它们与无辐射复合中心之间的竞争关系, 描述了外部激发能量在不同中心之间的分配随温度的变化情况。由式(4)可看出, 任何一个发光中心的热离化都同时对其它中心产生影响。

我们用式(4)去拟合实验结果。对于 $i \geq 3$ 的 NN_i 中心, 式(4)中 F_i 反映的不是单一激活能的过程。若把 F_i 等效为一个单一激活能形式, 即 $F_i = H_i e^{-E_i/KT}$, 对于 NN_4 和 NN_5 , 得到的热激活能分别都在 40meV 和 30meV 左右, 与 Sturge 等人^[18]的结果一致。对于 NN_3 , 所得的热激活能都在 70—80meV 之间, 与电子和空穴的总束缚能 81meV 相近。表 2 给出了拟合所得部分参数值。图 2—6 给出了拟合计算曲线与实验结果的比较, 两者符合得相当好, 拟合计算值与实验结果的相对偏差一般都小于 10%。如果不考虑无辐射复合几率随温度的变化, 对 NN_1 中心, 在 70k 以下拟合, 得到的热激活能约为 45meV, 这与空穴束缚能相近; 当拟合点取至 150k 时, 得到的激活能为 70—90meV。这意味着 NN_1 的发光热猝灭不是单一激活能过程。当温度较低时, 可认为是空穴热离化, 而温度较高时, 其热激活能较大, 主要是无辐射复合的影响, 因为电子束缚能比空穴束缚能大几倍, 电子热离化过程在我们所考虑的温度范围内 ($T < 150k$) 发生的可能性很小。

对 NN_1 和 NN_3 , 拟合计算结果表明, NN_3 中心激子的热离化过程是由于电子和空穴同时热离化, 而 NN_1 中心激子的热离化过程是由于空穴热离化, 它们的发光热猝灭过程又同时受到无辐射复合的影响。

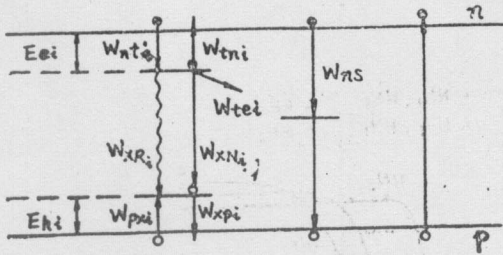


图 7 GaP : N 束缚激子发光的动力学模型。

Fig7 Kinetics model for bound-exctjion luninescence in GaP.

W_{nii} : NN_i 中心俘获电子的几率,
 W_{tni} : NN_i 中心裸电子态电子热离化的几率,
 W_{tci} : NN_i 中心裸电子态电子逃逸的几率 (裸电子态电子可以隧穿到中性受主或其它深中心^[8]或直接与受主空穴辐射复合^[7]),

W_{pxi} : NN_i 中心裸电子态俘获空穴的几率,
 W_{xpi} : NN_i 中心束缚激子空穴热离化的几率,
 W_{xRi} : NN_i 中心束缚激子辐射复合的几率,

W_{xNi} : NN_i 中心束缚激子无辐射复合的几率 (包括多声子发射过程和 Auger 过程, 在低温下这两种过程发生的可能性很小^[8]),

W_{ns} : 深中心俘获电子的几率,

G : 电子-空穴对的产生率。

在弱的带-带激发下, 稳态动力学方程组为:

$$dn/dt = G - n \sum_i W_{nii} - n W_{ns} + \sum_i N_{i-} \cdot W_{tni} = 0$$

$$dN_{i-}^e/dt = n W_{nii} - N_{i-} (W_{tci} + W_{tni}) - N_{i-}^x W_{xRi} = 0$$

$$dN_{i-}^x/dt = N_{i-} W_{pxi} - N_{i-}^x (W_{xpi} + W_{xRi}) = 0$$

方程组中 $N_{i-}^e = N_{i-} + N_{i-}^x$, 表示被电子占据的 NN_i 中心的总浓度, N_{i-} 是形成裸电子态的 NN_i 中心的浓度, N_{i-}^x 是形成束缚激子态的 NN_i 中心的浓度。由以上方程组可解出:

$$N_{i-}^x = \frac{p_i \left[G + \sum_{j \neq i} (W_{xRj} + W_{xpj}) \frac{W_{tnj}}{W_{pxj}} N_{j-}^x \right]}{\left[W_{xRi} + \frac{W_{tci} + (1-p_i)W_{tni}}{W_{pxi}} (W_{xRi} + W_{xpi}) \right]} \quad (2)$$

其中 $p_i = W_{nii} / (\sum W_{nii} + W_{ns})$, 代表 NN_i 中心对电子的相对俘获几率。将热离化几率写成激活能形式:

$$W_{tni} = W_{tni}^0 e^{-E_{ci}/KT}, \quad W_{xpi} = W_{xpi}^0 e^{-E_{hi}/KT}$$

并令: $A_i = W_{xpi}^0 / W_{xRi}$, $C_i = W_{tci} / W_{pxi}$, $D_i = W_{tni}^0 / W_{pxi}$

则可得发光强度表达式如下:

$$I_i = W_{xRi} N_{i-}^x = \frac{p_i [G + \sum_{j \neq i} (1 + A_j e^{-E_{hj}/KT}) D_j e^{-E_{cj}/KT}]}{\{1 + [C_i + (1-p_i) D_i e^{-E_{ci}/KT}] (1 + A_i e^{-E_{hi}/KT})\}} \quad (3)$$

对于 $i \geq 3$ 的中心, 电子束缚能较小 ($E_{ei} \leq 41 \text{ meV}^{[6]}$), 当温度升高时, 电子、空穴可同时热离化; 对于深中心 NN_1 , 电子束缚能很大 ($E_{e1} = 120 \text{ meV}^{[6]}$), 在不太高

A Study of Recombination Kinetics of Bound Excitons in GaP:N

Zheng Jiansheng Zhang Yong

(Department of physics)

Abstract

In this paper, the energy transfer process of bound exciton between different luminescent centers and the luminescence quenching process related to bound mechanism have been studied by using the recombination kinetics method, band to band excitation in the range of 15k—150k in GaP:N with different nitrogen concentrations and different nonradiative recombination conditions. The results indicate that nonradiative recombination plays an important part in the energy transfer and thermal quenching processes. Because the probability of nonradiative recombination increases with increasing temperature, the apparent activation energies of thermal quenching are larger than the activation energies corresponding to the thermal ionization process of luminescent centers, and the more evident the energy transfer is, the larger apparent activation energies obtain. For NN_1 and NN_3 Centers, the detail analyses have shown that their thermal quenching mechanisms are completely consistent with the HIL model.