

文章编号: 1000-7032(2004)02-0168-05

GaP_{1-x}N_x 混晶中新束缚态的研究

吕毅军¹, 高玉琳¹, 林顺勇¹, 郑健生¹张 勇², Mascarenhas A², 辛火平³, 杜武青³

(1. 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005;

2. 美国可再生能源实验室, 美国; 3. 美国加州弗吉尼亚大学 电机工程系, 美国)

摘要: 利用变温光致发光(PL)谱及时间衰退发光谱研究了一系列 GaP_{1-x}N_x 混晶的光学性质。GaP_{1-x}N_x 混晶的 PL 谱从低组分的 NN 对束缚激子及其声子伴线到高组分杂质带发光的特征, 表现出明显的带隙降低的趋势。测量结果显示, 在组分 $x \geq 0.24\%$ 的样品的发光谱中 NN₁ 能量之下已经开始出现几个新的束缚态, 对其激活能的拟合及对时间衰退发光谱的分析表明, 新的束缚态一方面仍保留有 N 束缚激子的性质, 另一方面又表现出有别于 NN 对束缚激子的发光机制。说明新的束缚态有可能由新的 N 原子组成(如 NNN 原子)或与 NN 对束缚激子存在着某种相互作用。

关 键 词: 发光; III-V 族半导体; 带隙弯曲

中图分类号: O472.3

文献标识码: A

1 引 言

人们对等电子掺杂体系的光电性质已有了长期广泛而深入的研究, 重点一般集中在类施主(如 GaP: Bi) 或类受主(如 GaP: N) 的束缚态性质上^[1, 2]。传统的材料生长方法在 GaP 中能达到的掺 N 极限在 $[N] \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。由于 GaP 和 GaN 之间较大的物理特性的差异, 特别是晶格结构和晶格常数的差异, 使得 GaP 和 GaN 存在较大的可混溶性间隙从而难以生长出高质量的高掺 N 的 GaP 材料。随着材料生长技术的进步, 20 世纪 90 年代, 通过金属有机物气相外延(MOVPE)和分子束外延(MBE)等材料生长方法, 在非平衡条件下(如高温生长)获得了高浓度的掺 N, 以至形成 GaP_{1-x}N_x 混晶。如 Baillargeon 等^[3]用 MBE 的方法得到了 $x < 7.6\%$ 的掺 N 浓度, Miyoshi 等^[4]用 MOVPE 得到了 $x < 4\%$, Bi 等^[5]生长出了浓度高达 $x = 16\%$ 的 GaP_{1-x}N_x 混晶。GaP_{1-x}N_x 混晶的带隙特殊之处在于其不是 GaP 和 GaN 的线性内插关系, 而是存在着巨大的带隙弯曲^[6]。由于 N 的引入导致了该材料体系有大的带隙降低和较大的带隙弯曲系数, 使得 GaP_{1-x}N_x 混晶又被称为“反常”混晶^[5, 7]。GaP: N 不但有较大的掺杂范围($10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 而且还有着相当高的形成杂质带的掺

杂浓度^[8], 从而使它成为研究等电子掺杂形成杂质带的独特材料体系。在低掺杂浓度下($[N] < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), 只有孤立 N 中心 A 线及其声子伴线的发光; 而在较高浓度下($[N] \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 存在一系列的 NN 对及其声子伴线的发光^[9], 最近, 在 $[N]$ 高达 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的浓度下(或组分 $x = 0.4\%$) 仍观察到最深的 NN₁ 对的发光; 在更高浓度下, 发光谱明显展宽, 难以分辨出精细结构^[10]。

文献[3, 11]认为对 $x < 0.4\%$, GaP_{1-x}N_x 保持着间接带半导体的特征, 而 Zhang 等^[10]的实验结果则相反, 只对 $x = 1\% \sim 3\%$ 的 GaP_{1-x}N_x 可在室温下观察到吸收边保持着直接带的特征(能量的平方根依赖关系)。实际上, 即使在低浓度的 GaP: N 中, 由于“电子云”在 K 空间的发散, GaP: N 可看作“准直接跃迁”的半导体。文献[12, 13]指出在 $[N] > 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x > 0.4\%$), GaP: N 可看作 GaP_{1-x}N_x 混晶, 带隙降低的原因是由于孤立 N 原子引起的杂质带效应。Zhang 等^[10]在吸收谱中发现在 $x > 0.9\%$ 的样品中仍可清楚分辨出 NN₁、NN₃ 和 A 线的吸收峰, 即使 $x = 3.1\%$, NN₁ 吸收峰仍然可见, 表明新的导带是由一系列 N 在杂质带效应影响下的非均匀展宽相互重叠引起的。 $x > 0.43\%$ 时, NN₁ 零声子线的低能端发光反而增强, Zhang 等^[10]通过选择激发证实在 NN₁ 零声子线的

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(60276002); 福建省自然科学基金(A0110007)资助项目

作者简介: 吕毅军(1973-), 男, 福建人, 博士, 副教授, 主要从事 III-V 族化合物半导体光学性质的研究。

E-mail: yiju@yanan.xmu.edu.cn, Tel: (0592)2182454

低能端存在着真实的束缚态, 并认为这可能是由于 N 簇原子(如 NNN 原子对)引起的。

本文分析了一系列 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶与 N 相关的光学过程, 组分 x 从 0.05% 变化到 3.1%, 相当于 $[\text{N}]$ 从 $1.24 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 到 $7.66 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。着重研究了组分 $x = 0.24\%$, 0.43% , 0.6% 混晶的性质, 发现了一系列新的束缚态。

2 实 验

样品由美国国家可再生能源实验室(NREL)提供, 系用气源分子束外延方法生长在(100)GaP 衬底上的 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶。在衬底上生长厚度为 200 nm 的缓冲层, 生长温度为 640 °C; $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 外延层的生长温度为 520 °C, 对浓度为 $x = 0.05\%$, 0.12% , 0.24% , 0.43% , 0.6% , 0.81% 的样品, 外延层厚度为 250 nm, 而对 $x = 1.3\%$, 2.0% ,

2.3% , 3.1% 的样品, 外延层厚度为 750 nm。

低温 PL 谱和变温 PL 谱采用 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线作为激发光源。测试系统包括 GDM-1000 双光栅单色仪, C31034 光电倍增管, PAR-124A 锁相放大器, 样品放置在 CSA-202E 低温装置中, 对 $x = 0.24\% \sim 0.6\%$ 的样品, 温度变化范围在 17 ~ 130 K。时间衰减发光谱的激发光源为 Nd:YAG 的倍频 532 nm 线, 脉冲频率 30 Hz, 脉冲宽度 5 ns, 激光脉冲的峰值功率约为 20 kW。利用 165Boxcar 取样积分器测量, 样品温度为 19 K。

3 结果与分析

图 1 所示为一系列不同组分的 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 样品的低温 PL 谱, 按谱形不同大致分成三类。组分较低时(图 1(a) $x = 0.05\%$, 0.12%), $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 的 PL 谱与低掺杂浓度的 GaP:N 发光谱形极为相

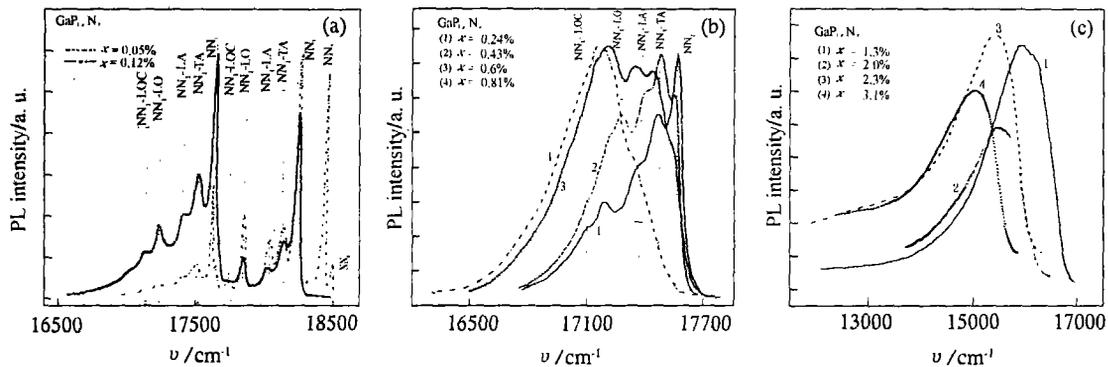


图 1 低温 17 K 下 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶 PL 谱

Fig.1 PL spectra of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys at 17 K.

似, 同样有一系列尖锐的 NN 对束缚激子发光峰及其声子伴线, 说明在这种掺杂水平下, $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 仍然表现为 GaP:N 束缚激子的特征, 各发光峰能量位置分别标于图中。与 GaP:N 规律类似, 随着 x 组分的提高, 由于载流子转移效应, $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 的主要发光峰逐渐移向低能端。组分较高时(图 1(b) $x = 0.24\% \sim 0.81\%$), NN_1 以上能量的发光峰已检测不到(对 $x = 0.24\%$, 实际上仍能看到十分微弱的 NN_3 零声子线, 在图 1(b)中并未画出), PL 谱线宽逐渐展宽并向低能端移动, NN_1 的各声子伴线的发光相对零声子线逐渐增强, 最终超过零声子线的发光。这种现象曾被解释为波函数去局域化的结果, 即声子伴线的增强和零声子线的减弱^[14]; 另一原因是随着 NN_1 浓度的提高, NN_1 零声子线出现自吸收效应^[9]。但是 Zhang 等^[10]通过选择激发在 NN_1 零声子线能量以下激发时

发现在 NN_1 零声子线的低能端仍然存在着真实的束缚态。图 1(b)中所标 NN_1 零声子线及其伴线的位置是以 $x = 0.24\%$ 样品的能量位置为基准进行标识的。由图可见, 随着组分的提高, 各发光峰位置并不与所标识位置一致, 低能端发光逐渐增强, 表明可能存在新的束缚态。对 $x = 0.81\%$ 样品, 则难以分辨出 NN_1 及各声子伴线的位置, 其 PL 谱已开始表现出杂质带发光的性质。对更高组分的样品(图 1(c) $x = 1.3\% \sim 3.1\%$), 所有样品的 PL 谱表现为一宽的发光峰和一长带尾, 红移现象仍然存在, 显示了带隙降低的趋势。本文主要讨论图 1(b)中各组分样品出现的新束缚态的性质, 对其他组分的样品, 我们将另文讨论。

我们对 $x = 0.24\% \sim 0.81\%$ 的各样品作了变温 PL 谱测量, 发现 NN_1 低能端各声子伴线位置的发光强度随着温度的升高相对 NN_1 零声子线

的发光强度逐渐增强,这与黄昆因子 S 不随温度变化的理论相违背,更进一步说明了在 NN_1 低能端确实有新的态存在。我们对各变温 PL 谱作了谱形分解,分解位置以 NN_1 及其声子伴线和 NN_1 -LOC 为准,结果见图 2、图 3。分解后的结果与实验曲线符合得相当好,对 0.24% 的样品, NN_1 及其声子伴线低温下基本符合变温规律,但 $x = 0.43\%$ 和 $x = 0.6\%$ 的样品有一定偏差,可以认为在 NN_1 声子伴线位置存在新的束缚态,其变温规律仍然符合高温下载流子转移跃迁效应。

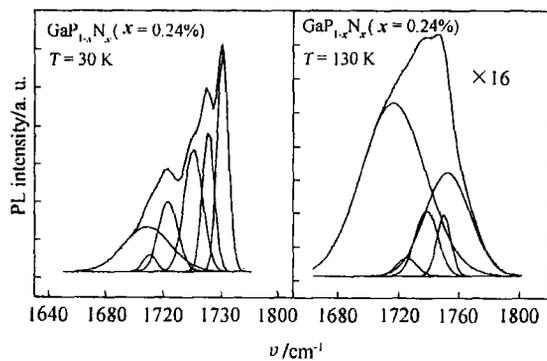


图 2 不同温度下对 $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.24\%$) 样品的谱形拟合

Fig.2 The spectra profiles under different temperatures of $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.24\%$).

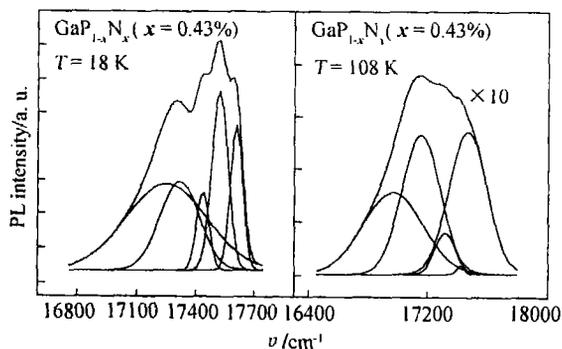


图 3 不同温度下对 $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.43\%$) 样品的谱形拟合

Fig.3 The spectra profiles under different temperatures of $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.43\%$).

从图 2、3 中可以看出,在 NN_1 能量位置以下同时存在几个发光峰,但是新出现的发光峰与 NN_1 声子伴线的位置发生重叠。随着温度的升高,低能端的发光强度逐渐占据主导地位,说明在 NN_1 以下存在着不止一个新的束缚态,低能端发光强度的增强是载流子转移效应的结果。对 $x = 0.6\%$ 样品的拟合结果与此类似,而对 $x = 0.81\%$

的样品,由于已不能清楚分辨出各个发光峰,其 PL 谱已难以分解。利用发光热猝灭规律的经典公式:

$$I = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E/KT}} \quad (1)$$

对 NN_1 -LOC 位置发光峰的积分强度进行拟合,各组分激活能结果如下:

111 meV ($x = 0.24\%$), 65 meV ($x = 0.43\%$), 39 meV ($x = 0.6\%$)。

图 4 所示为 $x = 0.43\%$ 样品的拟合结果,从实验数据中可以看到明显的载流子转移效应。由于公式(1)并未考虑载流子转移效应的影响,拟合结果与实验数据并未很好重合。拟合结果只反映 NN_1 -LOC 位置发光峰本身的热猝灭规律:随着组分的提高,激活能逐渐降低。较大的激活能可能是无辐射复合的影响,也可能是电子热离化的结果,但是在 NN_1 能量之下及在实验温度范围内 ($T \leq 130$ K),后者的可能性很小,主要是无辐射复合的影响。随着组分的提高,激活能降低至接近空穴束缚能(40 meV),这反应了无辐射复合的影响加剧,是杂质带效应增强的结果。

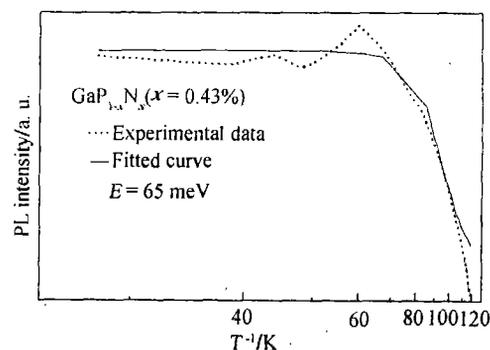


图 4 对 $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.43\%$) 样品最低能端束缚态激活能的拟合

Fig.4 The fit to the activation energy of the lowest new bound state of $GaP_{1-x}N_x$ ($x = 0.43\%$) alloy.

为了进一步检验各发光峰的复合类型,我们对各发光峰做了时间衰减谱测量,发现 NN_1 零声子线符合单指数衰减规律,而 NN_1 低能端发光峰的衰减则不符合单指数衰减规律。图 5 所示为 $x = 0.43\%$ 样品 19 K 下在 17604 cm^{-1} (NN_1) (图 5(a)) 和 17232 cm^{-1} (NN_1 -LOC) (图 5(b)) 的时间衰减发光谱。对图 5(b) 用双指数规律进行较好的拟合果,高达 362 ns 的慢过程表明,在低能端存在

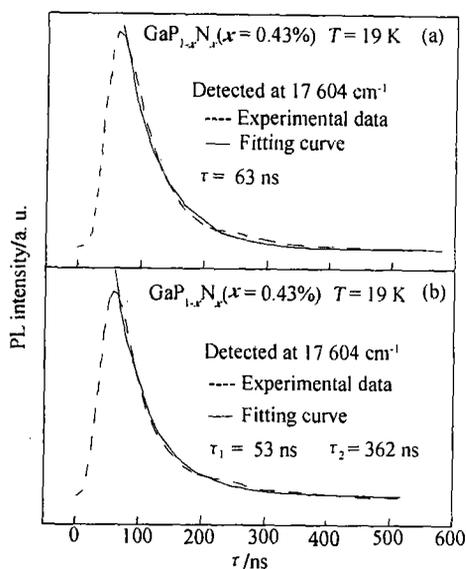


图5 19 K下 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.43\%$) 样品的发光衰减曲线

Fig.5 Decay curves of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.43\%$) at 19 K.

着与 NN 对束缚激子不同的发光机制。我们将另文讨论其发光动力学过程。

通过对 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶变温 PL 谱和发光衰减谱的测量,我们发现即使在有明显声子伴线的样品中 ($x=0.24\%$), 在 NN_1 零声子线的低能端已经开始出现几个新的束缚态, 更高组分下 ($x=0.43\%$, 0.6%), 这种现象更为明显。组分 $x=0.81\%$ 时已难以分辨出各发光峰位置, 说明在 $x=0.81\%$ 甚至更低的组分下, 已经有杂质带发光的特征了。文献[10]中估计的杂质带发光的转折点在 $x=1.0\%$ 左右则有些偏高。组分升高, NN_1 低能端的激活能逐渐降低, 但即使在较高组分下, 激活能仍接近空穴束缚能。 NN_1 根据 HTL 模型, GaP:N 中孤立 N 或 NN 对束缚激子是由于原子电负性差异产生的裸电子态, 这个电子通过库仑相

互作用束缚一个空穴而形成的, 升温时空穴首先热离化。激活能在高组分下接近空穴束缚能的结果说明新的束缚态仍有 N 束缚激子的性质, 但是时间衰减谱的测量又表明存在着新的发光机制。一种可能是这种束缚态是由 N 原子组成的新的束缚态(如文献中所提的 NNN 原子), 一方面有 N 束缚激子的性质, 另一方面其发光机制又有别于其他孤立 N 或 NN 对束缚激子的发光; 另一种可能是这些新的束缚态未必与 N 原子有关, 但它们与 NN 对束缚激子存在某种相互作用, 或这两种可能同时存在, 还需进一步实验证实。

4 结 论

研究了一系列 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 这一引人注目的半导体混晶的光学性质。低温下的 PL 谱中, 从低组分的 NN 对束缚激子及其声子伴线到高组分杂质带发光的特征, 表现出明显的带隙降低趋势。变温 PL 谱结果显示, 即使在有明显声子伴线的样品中 ($x=0.24\%$), 在 NN_1 零声子线的低能端已经出现几个新的束缚态, 更高组分下 ($x=0.43\%$, 0.6%), 这种现象更为明显, 组分 $x \geq 0.81\%$ 时已难以分辨出各发光峰位置, 表现出杂质带发光的性质。对组分 $x=0.24\% \sim 0.6\%$ 样品的激活能拟合表明, 随着组分的提高, 激活能逐渐降低至空穴束缚能的水平, 这说明新的束缚态仍有 N 束缚激子的性质。另一方面, 发光的时间衰减测量又表明, 新束缚态的发光机制有别于其他孤立 N 或 NN 对束缚激子的发光机制, 说明新的束缚态有可能由新的 N 原子组成(如 NNN 原子)或与 NN 对束缚激子存在着某种相互作用关系。

参 考 文 献:

- [1] HOPFIELD J J, THOMAS D G, LYNCH R T. Isoelectronic donors and acceptors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1966, 17:312-315.
- [2] ALLEN J W. Energy levels of nitrogen-nitrogen pairs in gallium phosphide [J]. *J. Phys. C1*, 1968, 2(1):1136-1138.
- [3] BAILLARGEON J N, CHENG K Y, HOLFLEER G E, et al. Luminescence quenching and the formation of the $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloy in GaP with increasing nitrogen content [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(20):2540-2542.
- [4] MIYOSHI S, YAGUCHI H, ONABE K, et al. Metalorganic vapor phase epitaxy of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys on GaP [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63:3506-3508.
- [5] BI W G, TU C W. N incorporation in GaP and band gap bowing of $\text{Ga}_x\text{P}_{1-x}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(24):3710-3712.
- [6] TISCH U, FINKMAN E, SAIZMAN J. The anomalous bandgap bowing in GaAsN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(3):463-465.
- [7] BELLAICHE L, WEI S H, ZUNGER A. Band gaps of GaPN and GaAsN alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(26):3558-3560.

- [8] ZHANG Y, MASCARENHAS A, XIN H P, *et al.* Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(11):7479-7482.
- [9] THOMAS D G, HOPFIELD J J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide [J]. *Phys. Rev.*, 1966, **150**(2):680-689.
- [10] ZHANG Yong, FLUEGEL B, MASCARENHAS A, *et al.* Optical transitions in isoelectronically doped semiconductor GaP:N an evolution from isolated centers, pairs, clusters to an impurity band [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(7):4493-4500.
- [11] LIU X, BISHOP S G, BAILLARGEON, *et al.* Band gap bowing in GaP_{1-x}N_x alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(2):208-210.
- [12] YAGUCHI H. Theoretical study of conduction band edge formation in GaP_{1-x}N_x alloys using a tight-binding approximation [J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **189/190**:500-504.
- [13] MIYOSHI S, ONABE K. Band structure of GaP_{1-x}N_x ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) ordered alloys; semiempirical tight-binding calculation [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**, Part 1(9A):4680-4686.
- [14] MIGLIORATO P, MARGARITONDO G, PERFETTI P, *et al.* GaP:N photoluminescence at high nitrogen concentrations [J]. *Solid State Commun.*, 1974, **14**(10):893-896.

Study on the New Bound States in the GaP_{1-x}N_x Alloys

LU Yi-jun¹, GAO Yu-Lin¹, LIN Shun-yong¹, ZHENG Jian-sheng¹

ZHANG Yong², MASCARENHAS A², XIN H P³, TU C W³

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. National Renewable Energy Laboratory, USA;

3. Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, USA)

Abstract: GaP_{1-x}N_x alloy is a remarkable and promising semiconductor for its giant band-gap bowing effect and its potential application in optoelectronic devices. In this article, we carried out a series of studies on the optical properties of GaP_{1-x}N_x alloys, especially focusing on the samples with composition $x = 0.24\%$, 0.6% , 0.81% , using temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra and transient photoluminescence spectra. At 17 K PL spectra, the GaP_{1-x}N_x alloys exhibit an obvious tendency of band-gap reduction with increasing composition x . When composition $x < 0.24\%$, the NN₁ zero-phonon line and its replicas in GaP_{1-x}N_x alloys are well resolved, displaying similar characteristic to dilute nitrogen doped GaP; while $0.24\% < x < 0.81\%$, the PL peak energy red-shift effect continues and the emission intensity of the NN₁ replica region is enhanced relative to the corresponding zero-phonon line due to the carriers transferring effect with increasing composition x . In addition, the PL linewidth broadens and the fine structure is gradually illegible. At higher compositions, the PL spectra shift to lower energy and become wide band emission with long emission tail. The fit to the spectra profiles confirm that several new bound states exist below the energy of NN₁ zero-phonon line even when the composition is as low as 0.24% , where the phonon replicas are apparently legible, but the energy of the new bound states might superimpose with the NN₁ phonon replicas. At higher composition ($x = 0.43\%$, 0.6%), the new bound states and the carriers transferring effect are more obvious. While at $x = 0.81\%$, it is hard to distinguish the energy position of each bound state, indicating a trend from doping bound states to impurity band. Such trend suggests a lower critical point from bound states to impurity band compared with references. The activation energy of the new bound states decreases with increasing composition x from 0.24% to 0.6% , but still keeps at a level of the hole binding energy. That suggests the new bound states still have the properties of N-related bound excitons. On the other hand, the double-exponential decay lifetime of the new bound states reveals the different emission mechanism from that of the NN pairs bound excitons. The conclusion is drawn that the new bound states might be the N-related bound states (for instance, the NNN triplets) below the NN₁ bound exciton, or have certain interaction with the NN pairs bound excitons.

Key words: luminescence; III-V semiconductor; band-gap bowing