

文章编号: 1000-7032(2005)01-0077-06

GaN 混晶的瞬态发光特性

高玉琳¹, 吕毅军¹, 郑健生¹,
ZHANG Yong², MASCARENHAS A², XIN H P³, TU C W³

(1 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005 2 National Renewable Energy Laboratory USA

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

摘要: 通过对 GaP_{1-x}N_x 混晶的瞬态发光特性的研究, 揭示了在低组分下 N 杂质从 NN_i 对束缚激子的特性逐渐向高组分下形成 GaP_{1-x}N_x 混晶的杂质带的演变。在较低组分下, 样品的发光由 NN_i 对束缚激子及其声子伴线构成, 从 NN₁ 到 NN₄ 的衰减时间分别在 90~30 ns 变化。当组分提高到 x~1.3% 以上时, 样品的发光呈现出一个宽带, 并按单指数规律衰减, 辐射复合寿命大约在数十个纳秒量级, 且随着 N 组分的增加, 寿命相对减小; 但在最高组分 (x~3.1%) 时, 其寿命仍与 NN₄ 束缚激子的寿命相当 (~30 ns), 说明 GaP_{1-x}N_x 混晶新形成的杂质带仍然保持束缚激子较长的辐射复合寿命。且该杂质带低能端载流子的寿命比高能端载流子的寿命长, 导致了其时间分辨谱向低能端的移动。同时在低组分样品的时间分辨谱的测量中, 直接观察到了从较浅 NN_i 对束缚激子向较深 NN_i 对束缚激子的能量传输现象。

关键词: GaN 混晶; 时间分辨谱; 能量传输

中图分类号: O472.3 PACC 7280E; 3250 7125T

文献标识码: A

1 引言

随着材料生长技术的进步, 近年来, 人们通过金属有机物气相外延 (MOVPE) 和分子束外延 (MBE) 等方法在 GaP 中实现了高浓度的氮掺杂, 得到了质量较高的 GaP_{1-x}N_x 混晶^[1~3]。作为一种新型的 III-V 族含氮半导体化合物, GaN 混晶具有独特的光电性质, 如存在着较大的带隙降低和巨大的带隙弯曲系数, 因此, GaN 混晶通常又被称为“反常”混晶, 近年来引起了人们广泛关注, 并成为当前的一个研究热点。实际上, 人们对低浓度的单晶 GaP-N 体系已进行了几十年的研究^[4~9], 在理论和实验上都已经有了较为深入的认识。图 1 为 GaN 混晶在稳态下的低温光致发光谱 (PL 谱)^[10], 对于较低组分的混晶, 其发光主要来自 NN_i 对及其声子伴线的发光, 如: x=0.05%~0.24% 的样品, 它们具有清晰可分辨的 NN_i 对及其声子伴线的精细结构。随着 N 浓度的

增加, 各发光中心的谱线逐渐展宽, 由于激子的能量传输效应^[11~12], 较浅 NN_i 对 (i 较大) 的能量向较深的 NN_i 对转移而猝灭, 使得较深的 NN_i 对及其声子伴线成为发光的主要来源。当 N 组分增加到 x=0.81% 以上时, 发光谱明显展宽, 以至于难以分辨出精细结构, 而是完全形成一个具有很长低能带尾的宽带, 且混晶的发光能量随着 N 浓度的增加而大大地降低。对于 GaP_{1-x}N_x 较大的带隙降低, Baillargeon 等用介电原理来进行解释^[2], 而且对于 x~0.45% 以上的混晶, 由于其发光强度更弱, 因而认为 x≥0.45% 的 GaP_{1-x}N_x 混晶是间接带隙半导体^[13]。后来, Miyoshi 等人^[14]认为 GaP_{1-x}N_x 混晶的带隙降低来源于孤立 N 中心所形成的杂质带; Zhang 等人^[15]进一步指出杂质带的低能端 (即新的带边) 主要由 NN_i 对复合中心及其他 N 杂质态形成, 从而大大地降低了混晶的带隙, 而且他们得到的 GaP_{1-x}N_x 混晶的吸收系数在 x~3% 时高达 10⁴ cm⁻¹, 尽管由于谱线的

收稿日期: 2004-04-20 修订日期: 2004-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (60276002); 厦门大学预研基金 (Y07005) 资助项目

作者简介: 高玉琳 (1969-), 女, 重庆人, 博士, 主要从事 III-V 族半导体材料光学性质的研究。

E-mail: ylgao@xmu.edu.cn Tel: (0592) 2182454

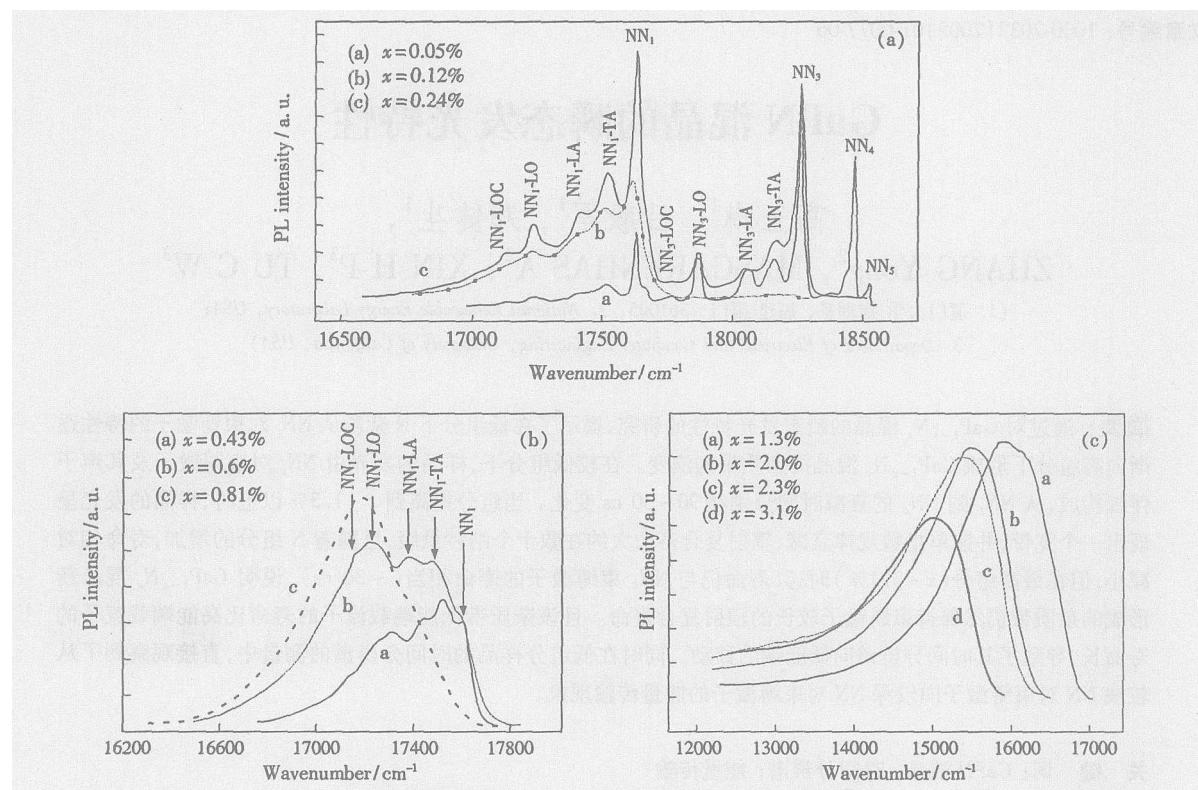


图 1 GaP_{1-x}N_x 混晶在 17 K 左右的稳态光致发光谱^[9]

Fig 1 The photoluminescence spectra of GaP_{1-x}N_x albys at 17 K.

严重展宽而使得这一数据有所偏高,但从吸收系数与能量的平方根成正比以及较强的发光效率,似乎说明在 $x \sim 4\%$ 这个组分范围内,仍可认为是准直接带跃迁材料。

目前,对 GaPN 混晶的稳态光学性质的研究较为广泛,而对其瞬态发光特性的研究则较少^[16, 17],特别是有关其时间分辨谱的研究。本文在低温下测试了 $x = 0.05\% \sim 3.1\%$ 的发光衰减特性及时间分辨光谱,得到了混晶呈单指数规律衰减,且具有较长的发光寿命(数十纳秒);同时在低组分的样品中,首次从时间分辨光谱中直接观察到了激子的能量传输效应。

2 样品及实验

实验样品由美国国家可再生能源实验室(NREL)提供的用气源分子束外延(MBE)方法生长在(100)GaP衬底上的 GaP_{1-x}N_x 混晶。GaP 衬底厚度为 200 nm, 生长温度为 640 °C; GaP_{1-x}N_x 外延层的生长温度为 520 °C。相对浓度(原子数分数)为 $x = 0.05\%, 0.12\%, 0.24\%, 0.43\%, 0.6\%, 0.81\%$ 的样品,其外延层厚度为 250 nm;而 $x = 1.3\%, 2.0\%, 2.3\%, 3.1\%$ 的样品,其外延层厚度为 750 nm。

激发光源为 Nd³⁺YAG 的倍频 532 nm 线,脉冲频率为 30 Hz, 脉冲宽度为 5 ns, 激光脉冲的峰值功率约为 20 kW。测试系统包括 GDM-1000 双光栅单色仪、165Boxcar 取样积分器, 实验结果由光谱记录仪记录。样品置于 CSA-202E 低温恒温器中的样品架上。

3 实验结果及讨论

3.1 GaPN 混晶的发光衰减特性

对于低组分的样品,测量了各 NN_i 对的发光衰减,它们均呈单指数规律衰减(图 2)。对于不同的组分,各 NN_i 对的发光寿命稍有不同: $x = 0.05\%$ 时, NN₁、NN₃、NN₄ 的发光寿命分别为 93.0、64.7、30.0 ns; $x = 0.12\%$ 时, NN₁、NN₃ 的寿命分别为 103.9、45.4 ns;对于 $x = 0.24\%$ 时,只有 NN₁ 中心及其声子伴线的发光,该发光中心的寿命为 93.2 ns。当 N 浓度提高到 $x = 0.43\% \sim 0.81\%$ 时,各样品的发光谱线逐渐展宽, NN₁ 的零声子线已经不明显,分别在其发光最强或较强的能量位置测试其发光衰减特性,对实验数据的拟合表明各样品的发光仍然呈单指数规律衰减(图 3),其发光寿命分别为 60.7 ns($x = 0.43\%$),

58.1 ns($x=0.60\%$), 44.8 ns($x=0.81\%$), 与低组分样品中 NN₃ 的发光寿命非常接近。

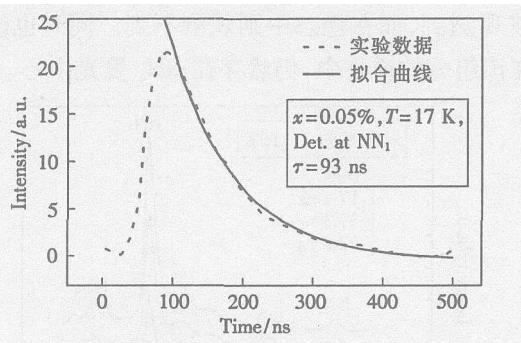


图 2 NN₁ 对中心的发光衰减特性

Fig 2 The radiative decay of NN₁ pair ($x = 0.05\%$).

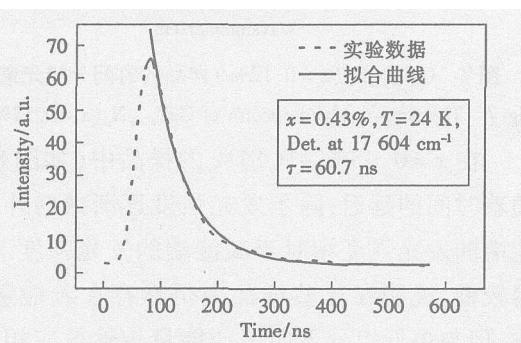


图 3 较高组分样品的发光寿命

Fig 3 The radiative decay of the alloys ($x = 0.43\%$).

随着氮浓度的进一步增加 ($x = 1.3\% \sim 3.1\%$), 样品的发光呈现出明显的宽带发射。分别在它们发光最强的能量位置测量了各自的衰减谱, 发现它们仍然呈单指数规律衰减, 如图 4。它们的辐射复合寿命随着氮浓度增加而稍有减小, 但在低温下, 均在数十个纳秒量级 (22 K 左右, $x = 1.3\%$, 56.3 ns; $x = 2.0\%$, 58.8 ns; $x = 2.3\%$, 46.6 ns; $x = 3.1\%$, 35.9 ns), 这一结果比自由激子的寿命(通常为几个纳秒)大得多。

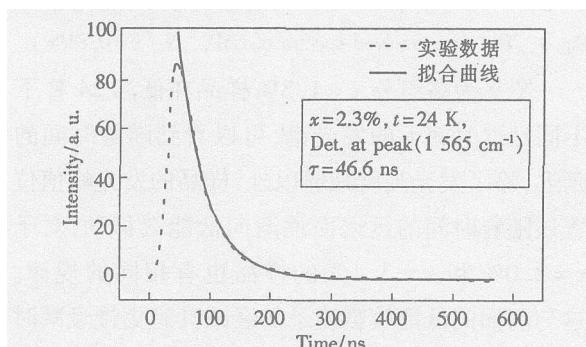


图 4 高组分样品的发光衰减特性

Fig 4 The radiative decay of the alloys ($x = 2.3\%$).

对于 GaP_{1-x}N_x 混晶体系的发光跃迁性质, 目前还存在一定的争论: Baillargeon 等人^[2] 和 Liu 等人^[12] 认为对于 $x > 0.4\%$ 的 GaP_{1-x}N_x 仍然保持为间接带隙半导体。Yaguchi 等人^[18] 用半经验紧束缚方法计算出在较高 N 组分下, GaP_{1-x}N_x 为间接带隙。而 Bellaiche 等人^[19] 用超大原胞赝势法的计算则表明 GaP_{1-x}N_x 混晶间接跃迁与直接跃迁的转换点在 $x_c = 3\%$ 。我们认为 GaP_{1-x}N_x 混晶新的带边主要是由 NN_i 对及其他 N 杂质态相互作用形成杂质带^[10-15]。在 GaP_{1-x}N_x 体系中, 随着氮浓度的增加, 孤立 N 中心猝灭, 形成 NN_i 对, 在更高浓度下, 甚至有可能形成 NNN 原子团簇^[15], NN_i 对以及 NNN 原子团簇等杂质态之间相互作用形成了与 N 有关的杂质带, 使得其带边延伸到 NN₁ 的能量以下, 从而大大降低了 GaP_{1-x}N_x 混晶的带隙。而 GaP_{1-x}N_x 混晶的诸多发光性质如: 较大的吸收系数、吸收系数与能量的平方成正比^[15] 以及较强的发光效率^[10-15] 等都说明 GaP_{1-x}N_x 混晶新形成的带边具有直接跃迁的性质。同时我们的实验表明, 在 $x \sim 3\%$ 的浓度范围内, GaP_{1-x}N_x 混晶仍然有着较大的发光寿命, 虽然与 NN₁ 束缚激子的寿命(约 90 ns)相比有所下降, 但也只下降到与 NN₃ 束缚激子相当的水平, 表明在这个浓度范围, GaP_{1-x}N_x 混晶新的带边仍然保持了束缚激子较长的发光寿命。

对高组分的样品, 在不同能量位置对其发光衰减进行了测量。测量结果表明, 低能端的发光寿命相对较长, 而高能端的发光寿命则较短。不同能量位置处的发光寿命如图 5 所示, 无论是在

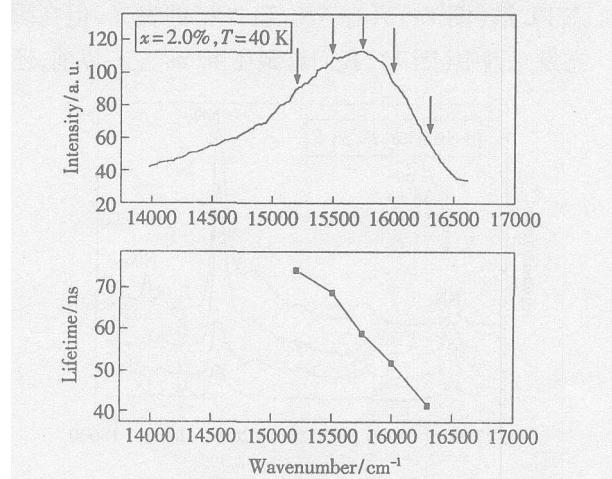


图 5 高组分样品发光寿命与能量的关系

低温还是较高温度下, 能量越高的位置, 其发光寿命越短。这说明在 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶中, 高能端载流子具有较快的衰减时间, 而低能端载流子的衰减则要慢一些。

3.2 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶的时间分辨谱

当激发光停止以后, 测量了样品经过不同延迟时间的发光谱, 即时间分辨荧光谱 (TRPL)。在低组分的样品中, 直接观测到了 NN 对束缚激子的能量传输效应。在以往的报道中, 对 NN 对束缚激子间的能量传输的观察较为间接^[7 11 12]。图 6 为 $x=0.05\%$ 的样品在 33 K 下的时间分辨谱, 其中 t_1, t_2, t_3, t_4 分别对应 0 时刻和延迟 34、52、71 ns。可以看到, 在 0 时刻, NN_1 的发光强度相当微弱, NN_3 的发光则相当强, 但随着时间的延迟和发光的衰减, 在 t_2, t_3 时刻, NN_3 的强度随着发光衰减而减弱, 而 NN_1 的强度不但不随发光的衰退而减弱, 反而增强, 在 t_4 时刻, 虽然 NN_1 的发光有所减弱, 但与 NN_3 及其声子伴线的衰减相比, NN_1 发光的增强效应仍然存在。我们认为这是由于较浅的 NN_i 对向较深的 NN_1 对的能量传输的结果, 在本实验中, 主要是 NN_3 以及 NN_4 向 NN_1 的能量转移。从图中看到在延迟到 $t_3=52$ ns 时刻, NN_1 仍然保持相当高的发光强度, 而到 $t_4=71$ ns 时刻, 其发光强度则减弱, 这说明从 NN_3 向 NN_1 的能量转移过程主要发生在 50 ns 以内。对于 $x=0.12\%$, $x=0.24\%$ 的样品, 从其时间分辨荧光光谱上仍然可见从较浅的 NN_i 对向较深的 NN_1 对的能量转移, 特别是在 $x=0.12\%$ 的样品中, 其稳态 PL 谱 (图 1a) 只有 NN_3 和 NN_1 的发光, 但在瞬态发光谱中 (图 7), 我们看到在 40 ns 左右以前, 还

存在着较明显的 NN_4 的发光, 然后随着时间的进一步延迟, NN_4 中心的能量向较深的 NN_3, NN_1 中心转移而猝灭, 因而 NN_4 的发光只能在瞬态中被观测到, 而在稳态中则观测不到。同时也说明在该组分的样品中, 仍然存在 NN_4 发光中心。

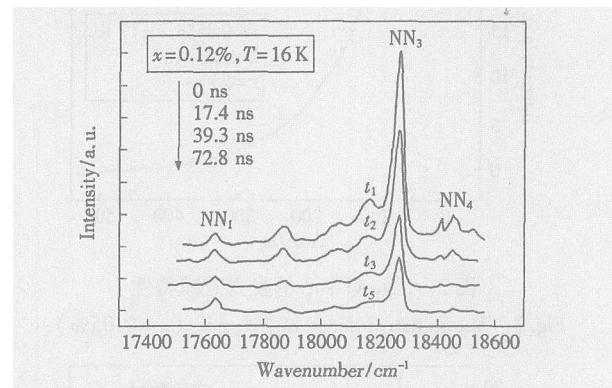


图 7 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.12\%$) 样品的时间分辨光谱

Fig. 7 The time resolved spectra of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.12\%$).

在 $x=0.43\% \sim 0.81\%$ 的样品中 (如图 8), 随着时间的延迟, 除了发光强度逐渐减弱外, 低能端的发光强度相对于高能端的发光强度下降得较慢, 说明在这些样品中仍然存在着能量传输, 但与更低组分下明显的能量传输效应相比, 有所减弱。

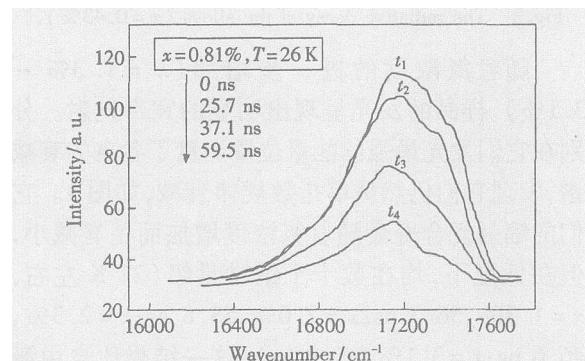


图 8 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.81\%$) 样品的时间分辨光谱

Fig. 8 The time resolved spectra of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.81\%$).

图 9 为高组分 $x=1.3\%$ 样品在低温 24 K 下不同延迟时间下的发光谱, 可以看到随着时间的延迟, 除了发光强度减弱以外, 样品的发光峰值位置还随着时间的延迟而逐渐向低能端移动, 对于 $x=2.0\%$ 和 $x=3.1\%$ 的样品也有相同的规律。这与前面的低能端载流子的衰减具有更慢衰减时间相一致, 正是由于高能端的载流子在较短的时间内的发光衰减, 使得在较长的时间延迟下, 只剩

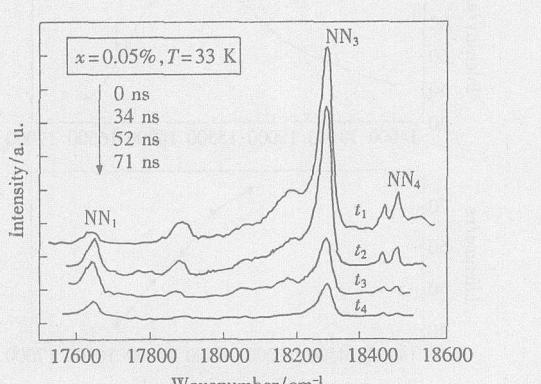


图 6 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.05\%$) 样品的时间分辨光谱

Fig. 6 The time resolved spectra of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0.05\%$).

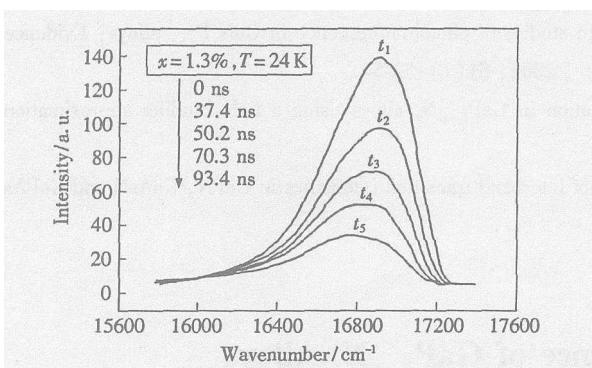


图 9 GaP_{1-x}N_x ($x=1.3\%$) 样品的时间分辨光谱

Fig 9 The time resolved spectra of GaP_{1-x}N_x ($x=1.3\%$). 下低能端的载流子的辐射复合, 从而导致时间分辨荧光谱向低能端移动。

参 考 文 献:

- [1] Miyoshi S, Yaguchi H, Onabe K, et al. Metalorganic vapor phase epitaxy of GaP_{1-x}N_x alloys on GaP [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **63**(25): 3506-3508.
- [2] Baillargeon J N, Cheng K Y, Hofstetter G E, et al. Luminescence quenching and the formation of the GaP_{1-x}N_x alloy in GaP [J]. *Appl Phys Lett*, 1992, **60**(20): 2540-2542.
- [3] Bi W G, Tu C W. N incorporation in GaP and band gap bowing of GaN_xP_{1-x} [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **69**(24): 3710-3712.
- [4] Thomas D G, Hopfield J J, Frosch C J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide [J]. *Phys Rev Lett*, 1965, **15**(22): 857-860.
- [5] Zheng J S, Zhang Yong. Coupling of nitrogen bound excitons with phonons in GaP:N [J]. *Sci Sin*, 1986 A**29**: 862-869.
- [6] Zheng J S, Yen W M. Luminescence decay of excitons bound to nitrogen pairs in GaP:N [J]. *J Lumin*, 1988, **39**(5): 233-237.
- [7] Bouma T, Scholten A J, Zondag H A, et al. Exciton-phonon interaction and energy transfer of nitrogen bound excitons in GaP [J]. *Phys Rev*, 1994, **49**(3): 1720-1726.
- [8] Zhang Yong, Ge W-K. Behavior of nitrogen impurities in III-V semiconductors [J]. *J Lumin*, 2000, **85**: 247-249.
- [9] Lu Yijun, Gao Yulin, Lin Shunyong, et al. Study on the new bound states in the GaP_{1-x}N_x alloys [J]. *Chin J Lumin* (发光学报), 2004, **25**(2): 168-172 (in Chinese).
- [10] Gao Y L, Lu Y J, Zheng J S, et al. Photoluminescence spectra of GaP_{1-x}N_x alloys [J]. *Chin J Semicond* (半导体学报), 2003, **24**: 476-480 (in Chinese).
- [11] Wiesner P J, Street R A, Wolf H D. Exciton energy transfer in GaP:N [J]. *Phys Rev Lett*, 1975, **35**(20): 1366-1369.
- [12] Zheng J S, Zhang Yong. Energy transfer and thermal quenching processes of bound exciton luminescence in GaP:N [J]. *Sci Sin*, 1986 A**29**: 870-879.
- [13] Liu X, Bishop S G, Baillargeon J N, et al. Band gap bowing in GaP_{1-x}N_x alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **63**(2): 208-210.
- [14] Miyoshi S, Yaguchi H, Onabe K, et al. Intermediate range between N-doped GaP and GaP_{1-x}N_x alloys: difference in optical properties [J]. *J Cryst Growth*, 1994, **145**(1-4): 87-92.
- [15] Zhang Yong, Fleig 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*, 2000, **B62**(7): 4493-4500.
- [16] Yaguchi H, Miyoshi S, Arimoto H, et al. Nitrogen concentration dependence of photoluminescence decay time in GaP_{1-x}N_x alloys [J]. *Solid State Electronics*, 1997, **41**(2): 231-233.

4 结 论

测试了组分在 $x=0.05\% \sim 3.1\%$ 的 GaP_{1-x}N_x 混晶的瞬态发光特性。在我们所探讨的组分范围内, 样品的发光寿命为数十个纳秒, 与 NN 对束缚激子的寿命在同一个数量级, 说明了在 N 组分增加到 3% 左右, 混晶新形成的杂质带仍然保持了束缚激子较长寿命的特征。且该杂质带低能端的载流子具有比高能端载流子更长的寿命, 从而导致其时间分辨谱向低能端的移动。同时在我们的实验中, 首次直接观测到了明显的 NN 对束缚激子之间的能量传输效应。

- [17] Buyanova IA, Pozina G, Bergman JR, et al. Time resolved studies of photoluminescence in $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. Evidence for indirect direct band gap crossover [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(1): 52-54.
- [18] Yaguchi H. Theoretical study of conduction bandedge formation in $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys using a tight binding approximation [J]. *J. Cryst Growth*, 1998, **189 / 190**: 500-504.
- [19] Bellaiche L, Wei SH, Zunger A. Composition dependence of interband transition intensities in GaPN , GaAN and GaPA s alloys [J]. *Phys Rev*, 1997, **B56**(16): 10233-10239.

Transient Photoluminescence of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ Alloys

GAO Yu lin¹, LU Yi jun¹, 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 $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys (or heavily doped nitrogen in GaP) are usually referred as abnormal alloy due to their giant band gap effect. Recently many attentions have been paid to the study on their photoelectric properties. In this paper, the radiative decay and time resolved spectra were employed to investigate the transient photoluminescence of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloys with $x=0.05\% \sim 3.1\%$ at low temperature. For the low N concentration ($x=0.05\% \sim 0.81\%$) samples with emission of different NN_i lines and their sidebands, the lifetime is about $30 \sim 100$ ns in accordance with the decay time of NN_4 , NN_3 and NN_1 center. For the samples with N concentration up to $1.3\% \sim 3.1\%$, the photoluminescence shows a broadened band and their radiative recombination exhibit the typical exponential decay with $56 \sim 36$ ns much longer than that of the free excitons (usually about several nanoseconds), but shorter than that of the samples of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ with $x=0.43\% \sim 0.81\%$, whose photoluminescence composed mostly of NN_4 and its sidebands. And it has a trend that compared to the NN_i bound excitons, the radiative decay time of the alloys decrease with increasing the N composition. However the lifetime only decrease to the same level of that of the NN_4 center (about 30 ns) which indicates that the newly nitrogen impurity band of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloy with $x \sim 3\%$ has kept the indirect property of bound excitons with long lifetime, although many PL properties suggested that it has direct band gap. At the same time, due to the longer lifetime for the carriers at the lower energy, the decay time at different detected energies showed that the higher the detected energy, the shorter the lifetime.

In addition to the luminescence decay, the time resolved photoluminescence were detected. For the high nitrogen concentration samples (GaPN alloys), the energy peak shifts to the lower energy side with the time delay due to the shorter lifetime at higher energy side. For the low nitrogen concentration samples, especially for $x=0.05\%$ and 0.12% , the relative intensity of deep exciton becomes stronger with the time delay, which is obvious that the energy transfers from shallow center to deep centers e.g. from NN_4 to NN_3 and NN_1 . In previous reports, the energy transfer between different NN_i excitons was studied by rather indirect method such as thermal quenching. It is the first time to observe the energy transfer directly between excitons bound to NN_i .

Key words GaPN alloy; time resolved spectra; energy transfer