

GaP:N,Zn 中等电子陷阱与 Zn 受主之间的辐射复合*

余琦 张勇 郑健生 颜炳章

(厦门大学物理系)

1988年7月12日收到

本文在 17—100K 的温度范围内对 GaP:N,Zn 样品进行了变温光致发光的研究。在低温下,观察到 NN_1 -Zn, Zn-LO 的发光峰,其中 NN_1 -Zn 是一个双峰结构。研究 NN_1 -Zn 复合发光强度随温度的变化关系,表明了 NN_1 中心裸电子态的存在。本工作证实了 NN_1 和 NN_2 中心的 HTL 模型。

关键词: GaP:N,Zn, 光致发光, 束缚激子

一、引言

1965年, Thomas 等人发现在 GaP 中掺入等电子杂质 N 后,大大地提高了 GaP 的发光效率^[1], 其原因在于 N 的掺入替代了 GaP 中 P 原子而形成一系列具有准直接跃迁性质的等电子发光中心^[2]。等电子陷阱的概念一经提出,关于等电子陷阱束缚激子的束缚机制便十分引人注目。目前,关于束缚机制主要有两种模型,即 HTL 模型^[3]和 Allen 模型^[4]。

我们的工作是在 GaP:N 的样品中离子注入受主杂质 Zn,研究等电子中心与受主杂质的相互作用,进而考察等电子中心束缚激子的机制。图 1 是 GaP:

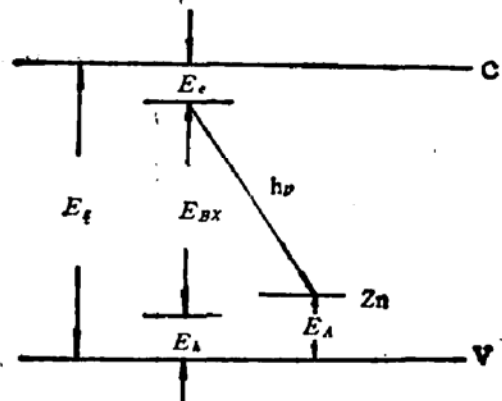


图 1 N 裸电子束缚态与受主 Zn 空穴之间的光跃迁示意图

N,Zn 材料中束缚激子发光及 N 裸电子态与 Zn 受主空穴之间复合发光的跃迁示意图,其中: $h\nu = E_c - E_A - E_c$, Zn 受主束缚能 $E_A = 70.1meV$ ^[4]。对 NN_1 、 NN_2 中心, Sturge 等人^[4]用时间分辨谱看到了 NN_1 -Zn 的复合发光, NN_2 -Zn 的能量位置为 2.234 eV (18018 cm^{-1}), NN_1 -Zn 的能量位置为 2.156eV。我们在 17—100K 的温度范围研究了 GaP:N_iZn 的光致发光谱,在低温下看到 NN_1 -Zn 和 Zn-LO 的发光峰,其中 NN_1 -

* 国家自然科学基金资助的项目。

Zn 是双峰结构。研究了 NN_1 -Zn 的发光强度随温度的变化, 表明 NN_1 中心裸电子态的存在, 证实了 NN_1 中心的 HTL 模型。

二、实 验

1. GaP:N,Zn 样品的制备

用光吸收法^[5]测得 GaP:N 样品的 N 浓度为 $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。以 170 keV 的能量、 10^{16}cm^{-2} 的剂量, 离子注入 Zn, 样品在 900°C 温度下、氢气气氛中退火 60 分钟。

2. 光致发光谱的测量

把样品置于 CSA-202E 致冷器样品室中, 用 YJ-5Ar⁺ 激光器作激发光源。在实验过程中, 对激光功率进行了监控。激光经光斩波器调制后聚焦在样品上, 样品发光由 GDM-1000 双光栅单色仪进行分光, 经 C31034 光电倍增管接收, PAR 124A 锁相放大器检测, 在记录仪上记录光谱, 光谱分辨率为 1cm^{-1} 。

三、实验结果与分析

1. 与 Zn 有关的三个发光峰

GaP:N,Zn 样品的部分光谱见图 2。在能量为 18020cm^{-1} , 18015cm^{-1} 和 18002cm^{-1} 处出现三个与 Zn 有关的发光峰。前两个峰是 NN_3 -Zn 的复合发光峰, 即 NN_3 中心裸电子态与 Zn 受主空穴之间的辐射复合产生的, 它是一个双峰结构。在文献[4]中, Sturge 等人利用时间分辨光谱观察到的 NN_3 -Zn 发光峰的能量位置在 2.2337eV , 即 18017cm^{-1} 处, 这与我们从光致发光谱中得到的 NN_3 -Zn 发光峰值能量位置相吻合。第三个发光峰

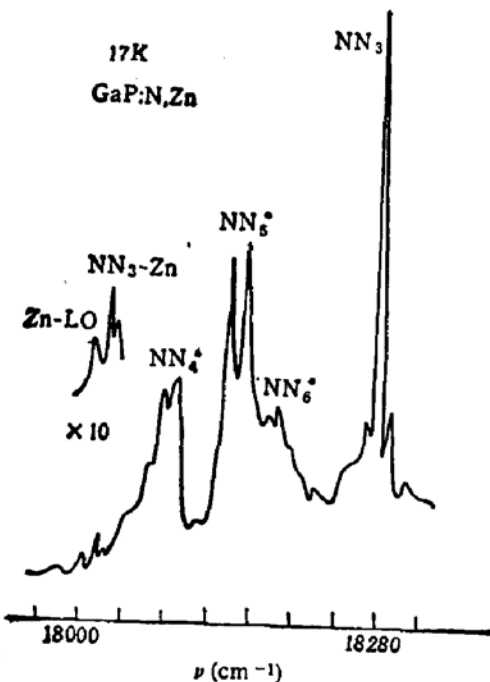


图 2 GaP:N,Zn 光致发光谱

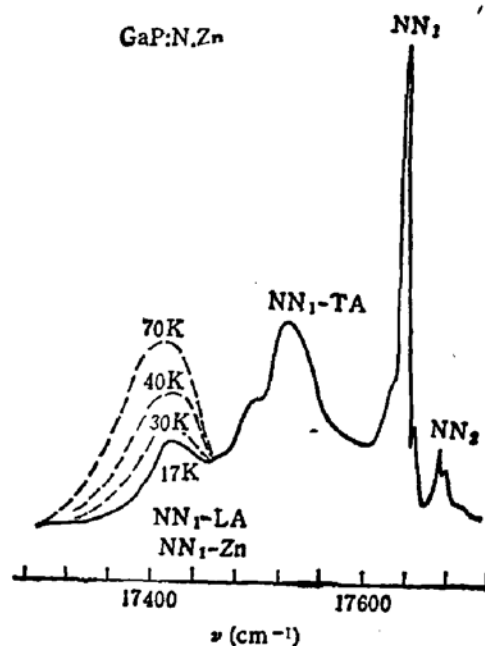


图 3 GaP:N,Zn 的变温光致发光谱

是导带电子到 Zn 受主的 LO 声子助跃迁的发光,即 Zn-LO. 取禁带宽度 $E_g = 2350 \pm 2\text{meV}^{[4]}$, Zn 受主空穴束缚能 $E_A = 70.1\text{meV}$,则得到声子能量为 $48 \pm 2\text{meV}$,与 LO 声子的能量 $46.8\text{meV}^{[6]}$ 相近. 所以,从能量位置来判定,与 Zn 有关的三个发光峰分别为 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ (双峰)和 Zn-LO.

2. $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 复合发光与温度的关系

我们在 17—100K 的温度范围内对 GaP:N, Zn 样品进行了变温光致发光的测量,部分光谱如图 3 所示. 由于 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 的能量位置为 $2.156\text{eV}^{[4]}$,与 $\text{NN}_i\text{-LA}$ 伴线的能量位置($2.157\text{eV}^{[7]}$)近乎重叠,所以在光谱中无法分辨. 要得到 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 复合发光强度与温度的关系,必须用适当的方法分离 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 与 $\text{NN}_i\text{-LA}$ 的发光. 由文献[7]的结果,认为在 GaP:N 中, NN_i 中心的发光强度与其声子伴线的强度比与温度无关. 我们可在未掺 Zn 的 GaP:N 样品的光谱中,求出 $S_{\text{NN}_i\text{-LA}} = \text{NN}_i\text{-LA 强度}/\text{NN}_i \text{强度} \approx 0.5$, 积分强度的求法按文献[7]. 这样,在 GaP:N, Zn 样品中, $\text{NN}_i\text{-LA}$ 的强度 = $\text{NN}_i \text{强度} \times S_{\text{NN}_i\text{-LA}}$, 便可实现 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 的强度与 $\text{NN}_i\text{-LA}$ 强度的分离, 求出 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 的发光强度与温度的关系, 见图 4. 图 4 中曲线 a

是 GaP:N 样品(不掺 Zn)中 NN_i 线的发光强度与温度的关系,从图中可见,随温度上升,隧穿转移与热离化转移的结果,使 NN_i 中心的发光增强,在温度大约为 80 K 时开始迅速猝灭. 应当特别指出的是,在温度 $T = 50\text{--}60\text{K}$ 左右,空穴已开始热离化,但由于裸电子态的逃逸几率较小,所以空穴热离化并不导致明显的发光猝灭. 图 4 中曲线 b、c 分别是 GaP:N, Zn 样品中 NN_i 线的发光强度、 $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 发光强度与温度的关系. 从曲线 b 中可见, NN_i 中心的发光随温度上升而加强,大约在 $T = 65\text{K}$ 开始猝灭,这表明: 由于掺 Zn, 导致了 NN_i 中心裸电子态的逃逸几率增大,所以在较低的温度下 NN_i 中心的发光就开始热猝灭. 从曲线 c 可见,在低温下,由于束缚激子空穴的屏蔽作用, NN_i 中心裸电子态与 Zn 受主空穴的复合几率较小, $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 复合发光较弱. 随着温度上升, $T > 50\text{K}$ 以后, NN_i 中心束缚激子的空穴开始热离化,使 NN_i 中心裸电子态与 Zn 受主空穴复合的几率增大(也即 NN_i 中心裸电子态的逃逸几率增大), $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 的发光强度增强. 随温度继续升高,一方面无辐射跃迁几率增大;另一方面, Zn 受主空穴也开始热离化,所以在 $T = 77\text{K}$ 左右, $\text{NN}_i\text{-Zn}$ 的复合发光开始猝灭. 从图 4 中可以比较得出, GaP:N 中 NN_i 中心的热猝灭温度高于 GaP:N, Zn 中 NN_i 中心的热猝灭温度,表明掺 Zn 的结果使 NN_i 中心裸电子态的逃逸几率增大,降低了热猝灭温度. NN_i 中心裸电子态的存在,进一步证实了 NN_i 中心的 HTL 模型. 郑健生等人^[8]测量了 GaP:N 中 NN_i 中心的发光衰退时间与温度的关系,也得到了类似的结果.

利用简单的类氢模型^[9],可以说明上述结果. 根据类氢模型,基态波函数为:

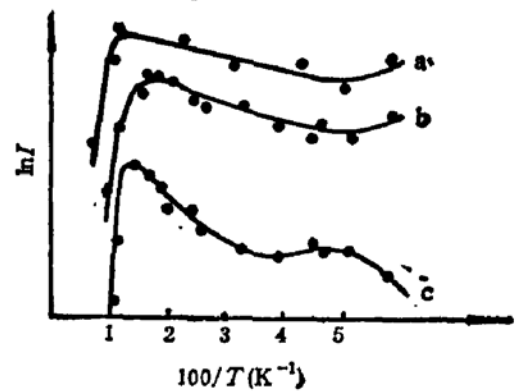


图 4 发光强度与温度的关系

其中: a—GaP:N 中的 NN_i 线,
b—GaP:N, Zn 中的 NN_i 线,
c—GaP:N, Zn 中的 $\text{NN}_i\text{-Zn}$

$$\phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (1)$$

a_0 为玻尔半径。在裸电子态处, N 束缚激子空穴出现的几率为:

$$W_{ex} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_{ex}} \right)^3, \quad a_{ex} = \hbar / \sqrt{2\mu_{ex} E_{ex}} \quad (2)$$

E_{ex} 为激子束缚能, μ_{ex} 为折合质量。在裸电子态处, Zn 受主空穴出现的几率为:

$$W_{Zn} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_{Zn}} \right)^3 \cdot e^{-2R_0/a_{Zn}} \quad (3)$$

R_0 为 N 、 Zn 原子的平均间距, $a_{Zn} = \hbar / \sqrt{2\mu_{Zn} E_{Zn} E_{Zn}}$ 为受主空穴束缚能, μ_{Zn} 为有效质量。这样, 裸电子态和 Zn 受主空穴的复合几率与裸电子态和束缚激子空穴的复合几率 (即束缚激子的复合几率) 之比为:

$$\gamma = W_{Zn} / W_{ex} = \left(\frac{a_{ex}}{a_{Zn}} \right)^3 e^{-2R_0/a_{Zn}} \quad (4)$$

在低温下, $R_0 \gg a_{Zn}$, 所以 γ 很小^[9]; 随温度上升, 束缚激子空穴热离化, a_{ex} 很大, 所以 γ 增大; 温度继续上升, Zn 受主空穴也开始热离化, $a_{Zn} \rightarrow \infty$, 所以 $W_{Zn} \rightarrow 0$ 。

四、结 论

(1) 在 $GaP:N, Zn$ 样品的光致发光谱中, 位于 $(18020\text{cm}^{-1}, 18015\text{cm}^{-1})$, 18002cm^{-1} 能量处, 观察到 NN_1-Zn , $Zn-LO$ 的发光谱线。

(2) 对 $GaP:N, Zn$ 样品中 NN_1 、 NN_1-Zn 发光强度与温度关系的分析, 表明了 NN_1 中心裸电子态的存在, 进一步证实了 NN_1 中心的 HTL 模型。

参 考 文 献

- [1] D. G. Thomas, J. J. Hopfield and C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 857 (1965).
- [2] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
- [3] J. W. Allen, *J. Phys. C*, **1**, 1136 (1968).
- [4] M. D. Sturge *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 49 (1978).
- [5] 顾炳章, 郑健生, 厦门大学学报, (2), 185 (1981).
- [6] P. J. Dean *et al.*, *Phys. Rev.*, **B4**, 1926 (1971).
- [7] 郑健生, 张勇, 中国科学 A29, 870 (1986).
- [8] J. S. Zheng and W. M. Yen, *J. Lumin.*, **30**, 233 (1988).
- [9] J. C. Campbell *et al.*, *Phys. Rev.*, **B10**, 1755 (1974).

Radiative Recombination between Isoelectronic Trap and Zn Acceptor in GaP:N, Zn

Yu Qi, Zhang Yong, Zheng Jiansheng and Yan Bingzhang

(Department of Physics Xiamen University)

Abstract

The photoluminescence of Zn⁺ implanted GaP:N has been studied at different temperatures ranging from 17 to 100K. At low temperatures NN₂-Zn and Zn-LO emission lines were observed. NN₂-Zn was a doublet. Analysing the temperature dependence of NN₁-Zn emission, it showed the existence of bare electron bound state for NN₁ center. This work further confirms the HTL model for NN₁ and NN₂ centers.

KEY WORDS: GaP: N, Zn, Photoluminescence, Bound exciton.