

# 混晶 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$ ( $x=0.4$ ) 中的 $N_X$ 和 $N_\Gamma$ 发光带的研究\*

俞容文 郑健生 颜炳章

(厦门大学物理系 厦门 361005)

**摘要** 本文采用变温条件下的光致发光谱和选择激发发光谱对混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) 中的  $N_X$  和  $N_\Gamma$  发光带进行了研究。在选择激发条件下, 实验未观察到混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) 中  $N_\Gamma$  -  $N_X$  的带间能量转移现象。从变温光致发光谱得到在温度  $T < 50\text{K}$  时,  $N_\Gamma$  和  $N_X$  的激活能分别为  $E_a(N_\Gamma) = 5.8\text{meV}$  和  $E_a(N_X) = 11.2\text{meV}$ ; 在温度  $T > 50\text{K}$  时,  $N_\Gamma$  和  $N_X$  的激活能分别为  $E_a(N_\Gamma) = 67\text{meV}$  和  $E_a(N_X) = 32\text{meV}$ 。根据实验结果, 我们提出,  $N_X$  和  $N_\Gamma$  中心分别来自孤立 N 中心和 N 束缚激子分子的发光。

PACC: 7135, 7155, 7855

## 1 引言

人们对低组分  $x < 0.90$  的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  混晶, 特别是间接带(类 GaP)和直接带(类 GaAs)转变点  $x_c = 0.45$  附近的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  材料已进行了大量研究<sup>[1-5]</sup>。在组分  $x < 0.90$  时, 随着组分  $x$  的减小, 和 X 导带有关的激子束缚能急剧增加, 同时和声子的耦合也增强。M ariette 等人的工作<sup>[6]</sup>表明, 低组分混晶材料  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  中  $N_X$  态的显著加宽并非起源于电声耦合作用的增强, 而是混晶中 N 原子周围不同的 A s-P 构型造成的  $N_X$  态加宽。W o l f o r d 等人<sup>[7]</sup>发现, 位于转变点附近 ( $0.28 < x < 0.45$ ) 还出现了孤立 N 的第二束缚激子态, 它们是和  $\Gamma$  导带极小点相联系的, 称为  $N_\Gamma$  态。在组分  $x = 0.46$  时, 这个  $N_\Gamma$  带变成跟随  $X_1$  导带, 并且在组分  $x = 0.53$  时消失, 这时记为  $N_{\Gamma-X}$  带。对于同时出现在光谱中的  $N_X$  和  $N_\Gamma$  谱线来源的解释一直存在不同的看法。最早由 K l e i m a n 等人<sup>[4]</sup>和 H s u 等人<sup>[5]</sup>提出的半经验理论模型较好地解释了  $N_X$  和  $N_\Gamma$  发光带的能量位置和一些光谱特征, 但是 H s u 等人的模型<sup>[5]</sup>假定了一个中程势, 这必然导致  $N_X$  和  $N_\Gamma$  态都是去局域性的。这显然与  $N_X$  态的深能级特性(特别是表现在强烈的电声耦合作用)以及  $N_\Gamma$  带跟随  $\Gamma$  带边, 且没有声子伴线的浅能级特征不符。K l e i m a n 模型<sup>[4]</sup>的理论对 N 杂质构造了一个  $(V_{s+} + V_l)$  模型势作为理论基础。K a s h 等人<sup>[8]</sup>在混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  材料的发光衰退研究中, 对组分  $0.4 < x < 0.6$  的混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  样品证实了孤立 N 原子可以束缚一个裸电子, 从而证明在混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  中描

\* 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助项目

俞容文 男, 1967 年出生, 博士, 讲师, 从事专业: 半导体材料光学性质  
1997-10-27 收到, 1998-03-10 定稿

述孤立N 原子束缚激子机制的HTL 模型<sup>[15]</sup>仍是有效的 这样 Klein an 模型中N 杂质的长程势假设显然不符合HTL 模型 因此, 在组分  $x \sim 0.4$  的混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N 中, 对光谱中的  $N_x$  带和  $N_\Gamma$  带的起源和本质到目前仍没有得到很好的解决 我们在本文里试图探讨这个问题

## 2 实验方法

实验采用液相外延生长的混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N 样品, 用离子注入掺氮, 掺氮浓度  $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 样品组分由电子探针测出  $x \sim 0.4$  样品置于 CSA -202E 低温样品室, 温度在 15~

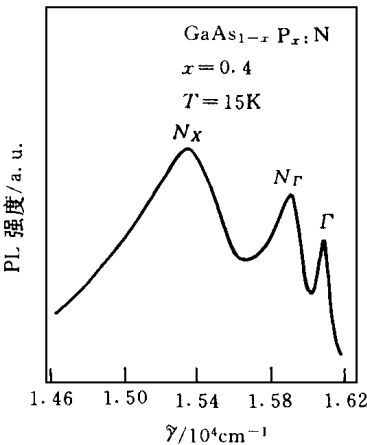


图 1 混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N ( $x = 0.4$ ) 的低温光致发光谱

300K 之间 光致发光谱测量采用氩离子激光器的 514.5nm 线作激发光源 选择激发发光谱采用氩离子激光器全谱线泵浦的染料激光器, 染料为若丹明 6G 测量系统包括 GDM -1000 双光栅单色仪, C31034 光电倍增管, PAR-124A 锁相放大器 图 1 是一个典型的低温光致发光谱 从谱图中明显地出现三个谱带 根据文献[9], 我们把这三个峰分别指认为来自带带跃迁的  $\Gamma$  带, 和与 N 杂质有关的  $N_x$  和  $N_\Gamma$  带

## 3 实验结果和讨论

在掺氮的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N ( $0.28 < x < 0.5$ ) 混晶中, 发光谱表明存在二个不同的  $N_\Gamma$  和  $N_x$  发光带 尽管不少理论和实验工作试图解释这两个带的起源, 这一问题仍未得到很好的解决<sup>[5, 7]</sup>. 其中一个有趣的问题是, 是否存在着

$N_\Gamma$   $N_x$  的带间能量转移现象 对此我们对混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N ( $x \sim 0.4$ ) 样品进行了选择激发下的变温光致发光实验 当选择的激发光能量接近  $\Gamma$  带底时, 光谱图中只出现  $\Gamma$  带(本征)和  $N_\Gamma$  带,  $N_x$  带没有出现 而且  $\Gamma$  带的强度远大于  $N_\Gamma$  带 由于在带带激发条件下, 激发可在各发光中心达到热平衡分布, 因此, 在稳态发光谱中出现的谱带以 N 杂质 ( $N_\Gamma$  和  $N_x$  发光带) 为主(见图 1). 在选择激发下同时进行了变温测量, 从图 2 中可以看到, 随温度升高,  $\Gamma$  带和  $N_\Gamma$  带红移,  $N_\Gamma$  带还发生了热猝灭 光谱中仍未出现  $N_x$  发光带 上述实验结果表明, 对混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N ( $x \sim 0.4$ ) 样品, 在选择激发条件下, 低温下既未出现  $N_\Gamma$   $N_x$  的激子隧穿转移, 升温后也未发生热激活的  $N_\Gamma$   $N_x$  的能量转移

正如在本文的引言所提到的, 对混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N 的各种理论描述都未能很好地解释与 N 杂质有关  $N_\Gamma$  和  $N_x$  发光带的来源 由于  $N_x$  带可理解为单

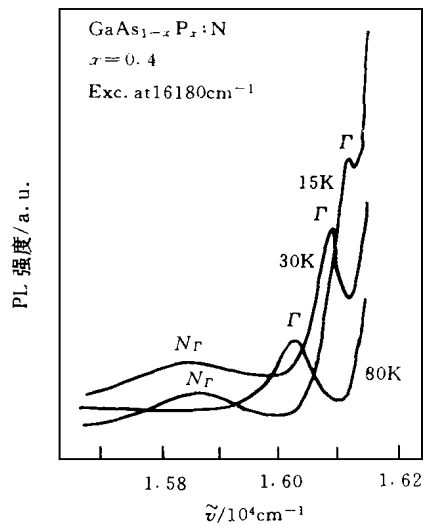


图 2 混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :N ( $x \sim 0.4$ ) 的变温选择激发发光谱

晶 GaP N 中孤立N 原子束缚激子的A 线在混晶中的延伸,除了束缚能增加,电声耦合作用加强及混晶无序引起的谱线展宽,Nx 发光带的本质仍可利用HTL 模型来理解 对在混晶间接带和直接带(xc= 0.45, 77K)附近出现的与N 杂质有关的NΓ 态,其来源仍是不清楚的 其邻近带(Γ)边的性质在流体静压力的光谱实验中得到了证实<sup>[9]</sup>. 下面我们根据实验得到的NΓ 带和Nx 带的猝灭规律,对NΓ 带的来源作初步的探讨

从描述热猝灭规律的经典公式,

$$I = B / (1 + A e^{-E/kT})$$

计算得到NΓ 和Nx 发光带谱线强度对数与温度的关系图(如图3所示). 可以看出,在温度 T~ 50K 左右,曲线明显地分为两段,在温度 T < 50K 时,NΓ 和Nx 的激活能分别为 Ea(NΓ) = 5.8meV 和 Ea(Nx) = 11.2meV; 而在温度 T > 50K 时,NΓ 和Nx 的激活能分别为 Ea(NΓ) = 67meV 和 Ea(Nx) = 32meV. 首先我们解释Nx 带在不同温度区的行为

随着温度升高,Nx 和NΓ 发光带都发生了热猝灭现象 在 T < 50K 温度区,激活能 Ea(Nx) = 11.2meV 反映的是Nx 束缚激子进入自由激子态的热激活过程 在温度 T > 50K,由于N 束缚激子的空穴热离化而发生了热猝灭过程,其激活能 Ea(Nx) = 32meV. 这个数值与 Kash 等人<sup>[8]</sup>的时间衰退测量中得到的空穴束缚能 EH = 30meV 十分接近 对于NΓ 带,我们利用N 原子束缚激子分子的模型<sup>[10]</sup>来解释上面实验得到的热激活能 根据这种N 原子束缚激子的图象,N 原子束缚第一个激子的机制仍可用HTL 模型来解释,第二个激子是通过弱的库仑作用与第一个激子组成所谓的中性受主-激子复合体(A<sup>0</sup>X). 这样一种四粒子系统是很不稳定的,随着温度升高,第二个激子迅速离解,在温度区 T < 50K,激活能 Ea(NΓ) = 5.8meV 反映的可能就是这样的离解过程 在温度 T > 50K 时,实验中观察到较大的激活能 Ea(NΓ) = 67meV,这个数值接近 GaP 中的受主束缚能(~ 56meV)<sup>[11]</sup>,表明这时N 原子束缚激子分子开始热离化 尽管缺乏 GaAsi-xPx N 的理论计算的比较,我们得到的实验数值与 W ünsche 等人<sup>[12]</sup>对 GaP N 的N 束缚激子分子的数值计算结果(ENx2= 58.5meV)十分符合 理论计算<sup>[10,12]</sup>表明N 束缚激子分子(BEM)的束缚能远远大于N 原子束缚单个激子(BE)的束缚能,在光谱中BEM 的发光谱线却位于BE 的高能端<sup>[13]</sup>. 对此M athieu 等人<sup>[14]</sup>的理论分析指出,实验观察到的N 束缚激子分子的发光,其跃迁实际上是发生在BEM 子能级和BE 能级之间,在 GaP N 的低温光致发光谱中,来自BEM 的A\*,B\* 线位于来自BE 的A,B 线的高能量位置 在 GaAsi-xPx N (x= 0.4)混晶中观察到的NΓ 带同样位于Nx 带的高能端 在N 原子束缚激子分子的图象中,由于电子-电子强烈的排斥作用,这样只有第一个电子是局域化的,而第二个电子则占据了相对更扩展的轨道,这导致了NΓ 态的去局域化,使之依附于Γ 带底

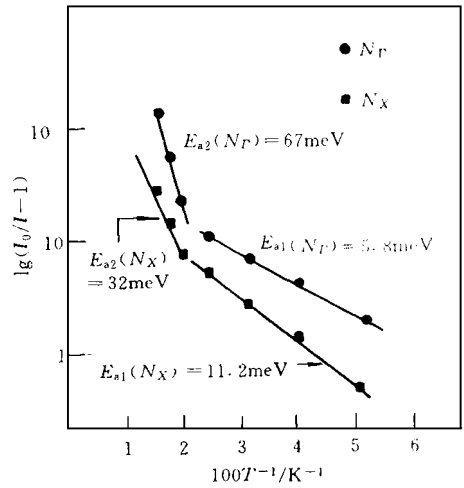


图3 带带激发下,混晶 GaAsi-xPx N (x= 0.4)光致发光谱中Nx,NΓ 带发光强度与温度的关系 实心点为实验结果,实线为拟合结果

## 4 结论

本文描述了在变温和选择激发条件下,对直接带材料  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) 混晶的光致发光谱研究. 实验结果表明,混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x\sim 0.4$ ) 中并不存在  $N_\Gamma-N_x$  的带间能量转移现象. 根据实验得到的  $N_x$  带和  $N_\Gamma$  带的热猝灭规律,我们采用孤立  $N$  原子束缚激子的 HTL 模型和  $N$  束缚激子分子的物理图象解释了  $N_x$  和  $N_\Gamma$  发光带,并探讨了混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) 材料中  $N_\Gamma$  谱带的起源.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] George G Kleinan, Phys Rev., 1977, **B15**: 802
- [ 2 ] N. Holonyak, Jr., D. R. Scifres, R. D. Burnham *et al.*, Appl Phys Lett, 1971, **19**: 254
- [ 3 ] N. Holonyak, Jr., R. D. Dupuis, H. M. Macksey *et al.*, Appl Phys Lett, 1972, **43**: 4148
- [ 4 ] G. G. Kleinan and M. Fracastoro-Decker, Phys Rev., 1977, **B21**: 3478
- [ 5 ] William Y. Hsu, John D. Dow, D. J. Wolford *et al.*, Phys Rev., 1977, **B16**: 1597.
- [ 6 ] H. Mariette and J. Chevallier, Solid State Commun., 1979, **29**: 263; H. Mariette, J. Chevallier and P. Leroux-Hugon, Phys Rev., 1980, **B21**: 5706
- [ 7 ] D. J. Wolford, B. G. Streetman, W. Y. Hsu *et al.*, Phys Rev. Lett., 1976, **36**: 1400
- [ 8 ] J. A. Kash, J. H. Collet, D. J. Wolford *et al.*, Phys Rev., 1983, **B27**: 2294
- [ 9 ] R. J. Nelson, N. Holonyak Jr., J. J. Coleman *et al.*, Phys Rev., 1976, **B14**: 685.
- [ 10 ] B. Arfi, W. T. Masselink and Yia-Chung Chang, Phys Rev., 1986, **B33**: 2401.
- [ 11 ] J. Bernhold and S. T. Pantelides, Phys Rev., 1977, **B15**: 4935
- [ 12 ] H. -J. W. Unsche, F. Thuseit, K. Unger, J. Lum. in., 1981, **24/25**: 461.
- [ 13 ] J. L. Merz, R. A. Faulkner and P. J. Dean, Phys Rev., 1969, **188**: 1228
- [ 14 ] H. Mathieu, P. Merle, L. Bayo *et al.*, Phys Rev., 1980, **B22**: 4710

## Study on $N_x$ and $N_\Gamma$ Luminescence in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$ ( $x=0.4$ ) Alloys

Yu Rongwen, Zheng Jiansheng, Yan Bingzhang

*(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)*

Received 27 October 1997, revised manuscript received 10 March 1998

**Abstract** We have performed a PL research on the  $N_x$  and  $N_\Gamma$  band in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) samples at low temperature. The experimental results show that there does not exist any  $N_\Gamma-N_x$  interband energy transfer process in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{N}$  ( $x=0.4$ ) samples. In the temperature region  $T < 50\text{K}$ , the activation energy of  $N_x$  and  $N_\Gamma$  bands are  $E_a(N_x) = 11.2\text{meV}$  and  $E_a(N_\Gamma) = 5.8\text{meV}$ , respectively. In the temperature region  $T > 50\text{K}$ , the activation energy of  $N_x$  and  $N_\Gamma$  bands are  $32\text{meV}$  and  $67\text{meV}$ , respectively. According to experimental results and analysis, a model in which  $N_x$  band comes from isolated  $N_x$  centers and  $N_\Gamma$  band comes from  $N_x$ -bound exciton molecule is suggested.

**PACC:** 7135, 7155, 7855