

等电子施、受主杂质共掺的磷化镓发光特性及能量转移*

刘 晓 江炳熙 林秀华 廖远琰** 袁路娃**

(厦门大学物理系, 厦门市)

1987年10月4日收到

本文研究了液相外延生长的不同掺Bi, N浓度 GaP:(Bi,N) 材料的低温光致发光光谱, 观察到了N谱线“猝灭”和 Bi 束缚激子发光增强的现象。这可以解释为束缚激子由等电子受主 N 向等电子施主 Bi 隧穿能量转移的结果。变激发密度下各中心发光强度的变化关系以及与 GaP:(Bi) 材料的实验结果比较, 为这一能量转移过程提供了进一步的论据。

主题词: 磷化镓、等电子陷阱、束缚激子、能量转移、光致发光

一、引言

磷化镓中等电子陷阱束缚激子高效复合发光, 具有直接跃迁的性质, 长期以来得到了人们广泛的重视。但是, 过去的绝大多数工作都是局限于 GaP 中只掺单一等电子陷阱的情况, 如 GaP:(N)^[1,2], GaP:(Bi)^[3,4]。尽管 GaP:(Bi) 在低温下有很高的辐射效率, 但由于 Bi 在 GaP 中溶解度很低, 限制了 Bi 的掺杂浓度和材料的推广和应用。因此, 我们在进行 GaP:(Bi)^[5] 研究的同时, 进行 GaP 中等电子施、受主杂质共掺 GaP:(Bi,N) 材料的尝试研究工作^[6], 观察到 Bi、N 共掺时 Bi 发光带的增强现象。我们认为, 这不能简单地看成是 N 的存在使 Bi 在晶体中的溶解度增大所致^[7]。对其变温光致发光^[6] 及时间分辨强度的光谱^[8]认真分析表明, GaP:(Bi,N) 中可能存在 N 中心向 Bi 中心的能量转移过程, 这显然很值得作进一步深入的探讨。

本文报道了改进外延生长条件后得到的一系列 GaP:(Bi, N) 材料的低温变激发密度光致发光谱; 并与 GaP:(Bi) 的结果进行了比较。分析结果表明, GaP:(Bi, N) 中 Bi 发光带的增强, 并不是起源于共掺 N 时, Bi 浓度的增大, 而具有更大的可能是由 N 中心向 Bi 中心的能量转移引起。

二、实验方法

采用薄层母液液相外延, 严格控制好氮源 NH₃ 的分压, 可以生长出优质表面的 GaP:

* 中国国家科学基金资助课题。

** 厦门大学化学系。

(Bi, N) 外延材料。实验用 Bi, N 浓度变化在 10^{17} — 10^{18}cm^{-3} 之间的各种样品，其中 N 浓度的估算主要根据三方面：(1)由 77K 透射光谱 A_N 线的吸收谱的吸收系数估算^[9]。(2)由外延生长条件，即氮分压估算^[10]。(3)根据相当掺氮条件下 GaP:(Bi, N) 与 GaP:(N) 样品光致发光中 NN_1 、 NN_2 及 A_N 线的相对强度估算^[11]。Bi 浓度是根据 Trumbore 等^[3]所用的相同外延生长条件估算的。

低温变激发光致发光采用 Ar⁺ 激光器的 CW 4880 Å 线为激发源，激发强度的改变由改变激光器的输出功率或转动一偏振检验器实现。聚焦在样品上的光斑直径小于 0.5mm。样品的冷却采用 CSA-202E 型 He 低温循环装置，用 APD-E 数字温度指示控制器测量和控制温度。样品发光经 SPEX-1403 双光栅单色仪分光后，由电冷却 C-31034 光电倍增管接收，再经 SPEX-DM102 前置放大后，由 SPEX DATAMATE 进行光子计数测量。

激发光的有效功率改变在以上系统中可达四个数量级以上，因此，能较有效地研究 GaP:(Bi, N) 的光致发光随激发密度的变化关系。

三、结果与讨论

详尽的 GaP:(Bi, N) 光致发光至今未见报道，对改进外延条件后生长的一系列样品测量，我们第一次观察到了 Bi, N 两种等电子陷阱束缚激子复合发光并存的光谱（如图 1 所示），在图 1 的高能端，主要出现的是孤立 N 及 NN_1 对束缚激子的发光谱线及一些声子伴线，而光谱的低能端很明显是 Bi 的束缚激子发光带。 NN_1 的能量很低，出现在 Bi 发光带的 A'_{Bi} 线 ($A_{Bi}-LOC$) 及 $A_{Bi}-LO$ 谱线之间。表 1 列出了观察到的一些主要谱线的能量位置及文献[1]和文献[4]的所得结果，即谱线在 GaP:(N), GaP:(Bi) 中的情况。考虑到从 20K 到 1.6K，GaP 的禁带宽度仅增大 10^{-4}eV ^[12]，从表中可以看出，GaP:(Bi, N) 中 Bi 及 N 的激子复合发光谱线与它们在 GaP 中单独掺杂的谱线位置十分吻合，对 Bi 发光带的辨认，也完全符合 GaP:(Bi) 的结果^[5]。

由图 1 我们注意到，当外延过程掺 N 条件几乎不变而母液中 Bi 的含量提高即 Bi 浓度增大时，Bi 发射带相对于 N 的谱线迅速增强，而 N 的谱线出现“猝灭”现象。表 2 列出了三个典型 GaP:(Bi, N) 样品的 Bi 束缚激子发光与 N 束缚激子发光谱线的相对强度。由表 2 可见，Bi 相对于 N 的束缚激子发光增长，大大超过了 Bi 浓度的增长（超过 10 倍左右），发光中心统计浓度的改变，不足以说明如此强的 N 中心发光相对于 Bi 中心发光的猝灭。综合以前的实验结果^[6]，我们认为，这是由于 N 中心向 Bi 中心的能量转移所致，并且，在所测低温下（20.5K），以 N 中心束缚激子隧穿到 Bi 中心而复合发光的过程占主导地位。当 Bi 浓度增大时，当然 Bi 相对于 N 的谱线会加强，但增大 Bi 浓度，同时增大了材料中 N 中心附近存在 Bi 中心的几率，从而 N 中心可能隧穿到 Bi 中心的几率 ($P_{12} \propto e^{-2R/a_0}$ ，这里 R 为两中心间距离， a_0 为束缚激子有效半径) 迅速增大，出现了 N 中心束缚激子辐射复合的猝灭和 Bi 中心束缚激子辐射复合的增强。

同一 GaP:(Bi, N) 样品 NBi-10 在不同激发光密度下的光致发光谱如图 2 所示。在低激发密度下，PL 光谱中 N 的谱线相对强度非常微弱，光谱由 Bi 中心束缚激子发光

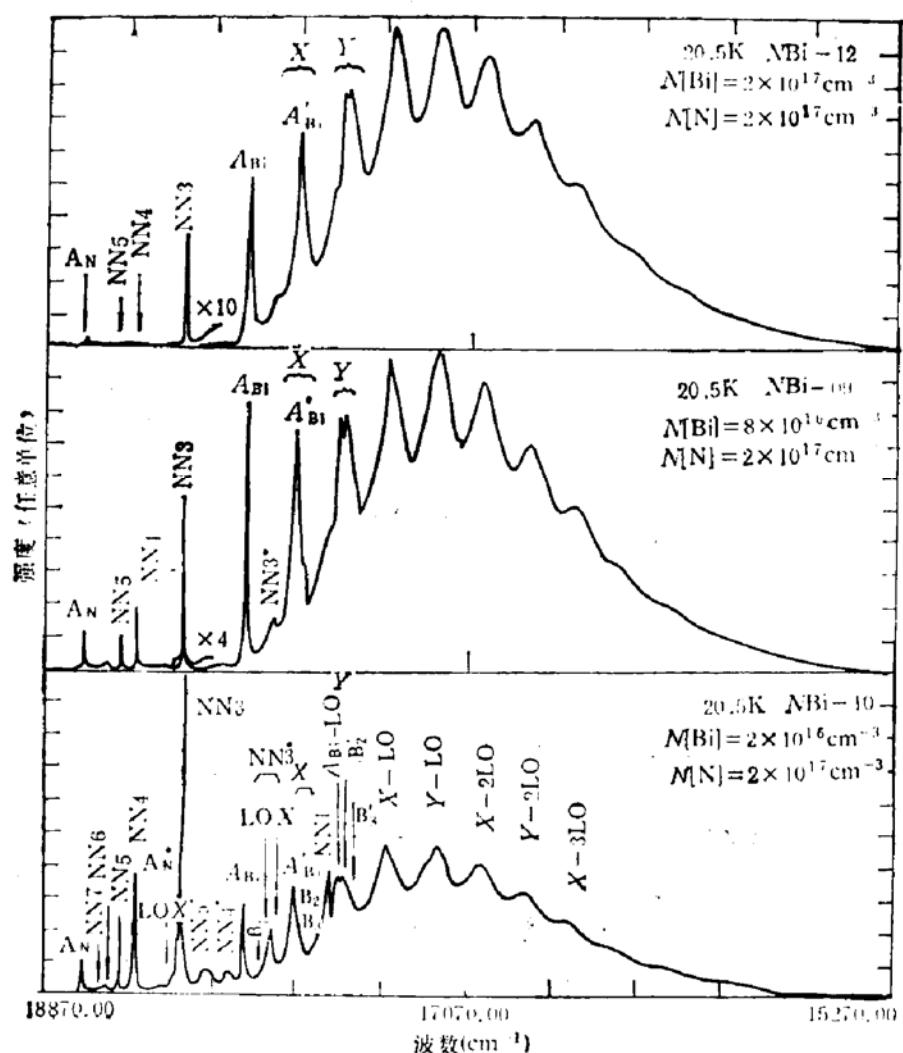


图1 不同 Bi, N 浓度的 GaP:(B,N) 低温光致发光光谱

表1 低温下 GaP:(Bi,N) 中 Bi,N 中心束缚激子复合谱线能级位置 (20.5K)

项目 谱线	波长(Å)		能量(eV)		束缚能(MeV)	
	实验值	文献值	实验值	文献值	实验值	文献值
A _N	5349.6	5349.0	2.3176	2.3178	10.9	11.0
NN ₅	5365.7	5365.3	2.3107	2.3108	17.8	18.0
NN ₄	5376.0	5375.1	2.3063	2.3066	22.2	22.2
NN ₃	5382.7	5381.2	2.3034	2.3040	25.1	24.8
NN ₂	5396.1	5395.7	2.2977	2.2978	30.8	31.0
NN ₁	5414.2	5413.8	2.2900	2.2901	38.5	38.7
NN ₀	5473.5	5473.5	2.2652	2.2651	63.3	63.7
A _{Bi}	5556.3	5555.2	2.2314	2.2318	97.1	97.0
NN ₋₁	5659.6	5659.2	2.1907	2.1907	137.8	138.1
NN ₋₂	5671.8	5671.3	2.1860	2.1861	142.5	142.7

* 表中自由激子能级为 2.3285 eV。

** N 谱线的文献值取自 4.2K 下 GaP:N 的样品结果^[1]。Bi 谱线的文献值取自 4.2K 下 GaP: Bi 的样品结果^[2]。

表 2 不同样品 Bi, N 束缚激子复合相对强度一览表

积分 强度 比 项目 样品	Bi 浓度 (cm ⁻³)	Bi 发射带/ N 发射带*	A_{Bi}/A_N	A_{Bi}/NN_1	A_{Bi}/NN_4	A_{Bi}/NN_3
NBi-10	2×10^{16}	18.5	4.2	3.0	1.3	0.53
NBi-09	8×10^{16}	302	68.3	75	25	8.1
NBi-12	2×10^{17}	1734	353	1902	1067	33

* N发射带主要是指 A_N , NN_1 , NN_4 , NN_3 , 这些谱线的总积分强度

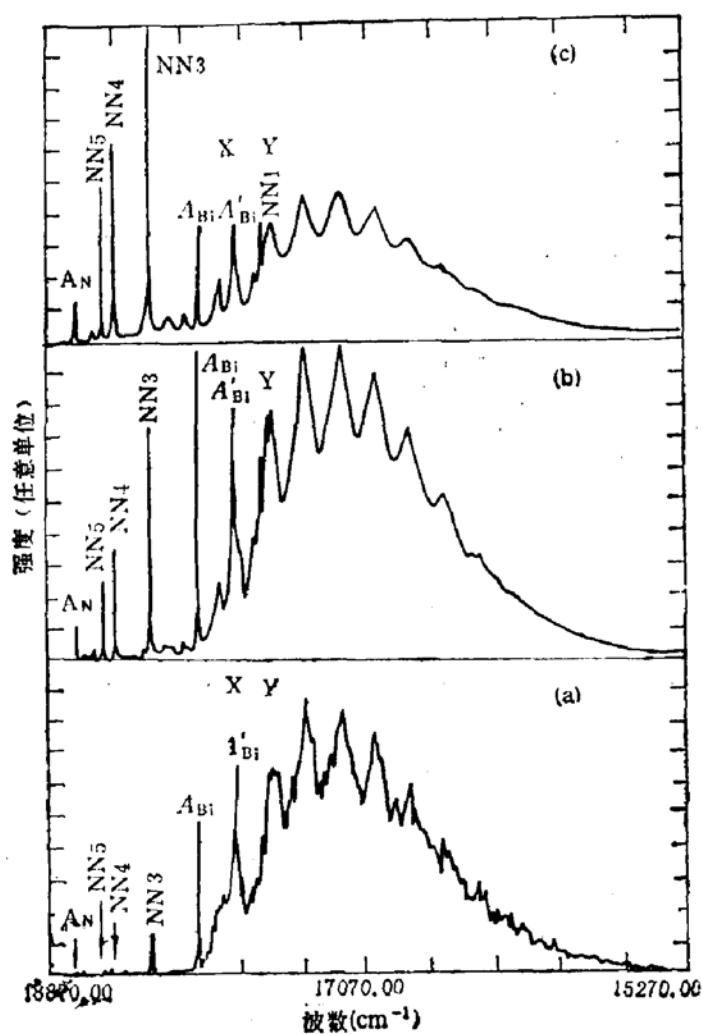


图 2 不同激发密度下 GaP:(Bi,N) 样品的光致发光光谱其相对激发密度比是:
(a):(b):(c) = 1:100: 2×10^3

及其声子伴线占主导地位, 而随激发密度的增高, N 的谱线逐渐增强, 甚至超过了 Bi 束缚激子的发光强度。

我们知道, 从 N 中心向 Bi 中心的隧穿能量转移, 对 Bi 中心束缚激子数的时间变化率贡献可以表示为^[6]:

$$F = \frac{N_n^*}{\tau_{12}} \left(1 - \frac{N_n^*}{N_n} \right) \quad (1)$$

这里 N_n^* , N_n 分别是 N、Bi 中心束缚激子态浓度, N_n 是 Bi 中心浓度, τ_{12} 是隧穿转移特征时间 ($\tau_{12} = 1/P_{12}$)。

在低激发密度下, Bi 中心束缚激子态浓度很低, $N_n^*/N_n \rightarrow 0$, 而在较高激发密度下, Bi 中心束缚激子态浓度较高, $N_n^*/N_n \rightarrow 1$, 因此, 低激发下 N 中心向 Bi 中心的能量转移相对于高激发下较强, N 的谱线因之较弱, Bi 的谱线较强, 而高激发下则 Bi 的较弱, N 的较强。

由于激发密度提高后, $1 - N_n^*/N_n$ 减小, N 中心向 Bi 中心隧穿转移减弱, 因此, 随激发密度增长, N 的谱线强度应以线性或快于线性的速率增长, Bi 的谱线强度则应是以慢于线性的速率增长。图 3 为 GaP:(Bi,N) 样品谱线强度随激发密度改变的实验结果, 正体现了这一关系, Bi 的谱线随激发密度的增长很快就出现了饱和现象, 而 N 的谱线在一直到较高的激发密度下仍是近线性增长的。

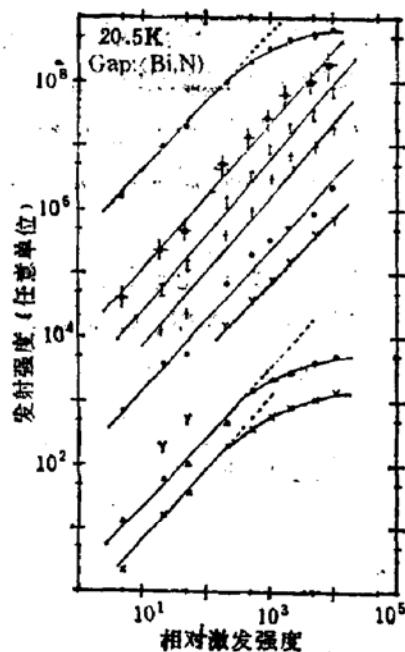


图 3 GaP:(Bi,N) 样品的光致发光 Bi, N 谱线强度与激发密度关系

- Bi band + NN, △ A_{Bi} ◆ N lines
- NN, × A_{Bi}-LOC I A_N Y NN.

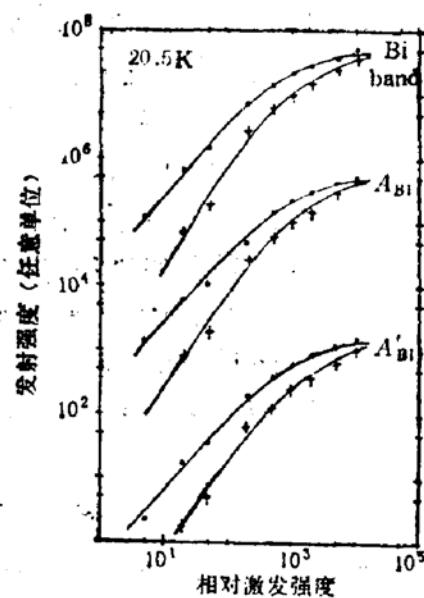


图 4 Bi 中心发光在 GaP:(Bi,N) 及 GaP:(Bi) 样品中随激发密度变化关系比较

- GaP:(Bi,N)
- ◆ GaP:(Bi)

比较 Bi 含量相近的母液中生长的 GaP:(Bi,N) 与 GaP:(Bi) 发光谱线强度相对于激发密度的依赖关系(图 4), 可以看出, 在低激发密度下, GaP:(Bi,N) 的 Bi 中心发光强度比 GaP:(Bi) 的要高出一个数量级左右, 而这一差别随激发密度的增加而减少, 趋于高激发密度下相同的饱和值。

在高激发密度下, 我们知道: $N_n^*/N_n \rightarrow 1$ 。当达到极限饱和值时, 有 $N_n^* = N_n$, 即中心已全部被激发, 这时的发光强度:

$$I = N_n^*/\tau_{sr} = N_n/\tau_{sr} \quad (2)$$

τ_{SR} 是 Bi 中心束缚激子辐射复合特征时间。由(2)式可知,饱和发光强度实际上反映了发光中心的浓度,由于实验观察到相同外延掺 Bi 条件的 GaP:(Bi, N) 与 GaP:(Bi) 材料有近似一致的饱和值,说明 Bi 中心浓度在两样品中是近似一致的。因此, N 的掺入并没有增大 Bi 在晶体中的浓度。低激发密度下 Bi 中心发光强度在 GaP:(Bi, N) 中比在 GaP:(Bi) 强,便不可能是 Bi 浓度较大的缘故。实际上,虽然低激发下, GaP:(Bi, N) 中存在 N 中心与 Bi 中心竞争能量,但由于被 N 中心俘获的激子隧穿到 Bi 中心而复合发光,使 Bi 中心对激子的俘获显得更有效,从而具有更大的发光强度。

四、结语

在改进外延生长条件后得到的一系列 GaP:(Bi, N) 材料的 PL 光谱中可观察到丰富的 Bi, N 等电子陷阱束缚激子辐射复合发光谱线及其声子伴线,这很有利于研究 Bi, N 两种等电子陷阱在 GaP 中的相互作用和影响。改变激发强度, GaP:(Bi, N) 与 GaP:(Bi) 光致发光各谱线强度随激发强度变化的趋势,可以用隧穿能量转移模型来解释。在实验进行的温度下(20.5K),在低激发密度下 N 中心束缚激子可以隧穿到 Bi 中心,这导致 Bi 中心束缚激子态浓度的增大与发光的增强。GaP:(Bi, N) 的 Bi 中心发光比 GaP:(Bi) 强,这并不是由于 N 的掺入使 Bi 中心浓度增大所致;如果外延母液中 Bi 含量相同,N 的掺入并不提高样品中的 Bi 浓度。

我们提出的隧穿能量转移模型虽然在定性上较好地解释了实验现象,但仍有待于激发光谱、选择激发光谱等实验的进一步验证。GaP:(Bi, N) 材料中 Bi, N 两种等电子陷阱的相互作用,无论对实际应用还是基础研究,都是很有意义的研究课题,对其作进一步深入的探讨,完全可能开辟其崭新的应用前景。

本工作得到厦门大学物理系许多同志的帮助和支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
- [2] P. J. Wiesner, R. A. Street and H. D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1366 (1975).
- [3] F. A. Trumbore, M. Gershenson and D. G. Thomas, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 4 (1966).
- [4] P. J. Dean, J. D. Cuthbert and R. T. Lynch, *Phys. Rev.*, **179**, 754 (1969).
- [5] 李旦振、江炳熙、钱嘉裕、王形涵、陆锦远,发光与显示,5,1(1984).
- [6] 张冬、江炳熙、林秀华,发光学报,7,161(1986).
- [7] A. N. Pikhtin and A. Popov, *JETP Lett.*, **31**, 682 (1980).
- [8] X. Liu, B. Jiang et al., *J. Luminescence*, **40 & 41**, 665 (1988).
- [9] 颜炳章、郑健生,厦门大学学报,2,195(1981).
- [10] T. J. Hayes, A. Mottram and A. R. Peaker, *J. Crystal Growth*, **46**, 59 (1979).
- [11] G. B. Stringfellow, M. E. Weiner and R. A. Burmeister, *J. Electronic Materials*, **4**, 363 (1975).
- [12] D. G. Thomas, M. Gershenson and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **181**, 2397 (1963).

Luminescent Characteristics and Energy Transfer in GaP: (Bi, N) Crystals

Liu Xiao, Jiang Bingxi, Lin Xiuhan

Liao Yuangyan and Yuan Luwa

(Department of Physics, Xiamen University)

Abstract

The low temperature photoluminescence spectra of GaP:(Bi, N) crystals grown by LPE technique with different doping levels of Bi and N have been investigated. The phenomena of N-line intensity quenching and Bi-band intensity enhancing were observed. For qualitative interpretations of the above mentioned experimental results, it was tentatively proposed that energy transfer of bound exciton from isoelectronic acceptor N to isoelectronic donor Bi had occurred during the excitation of GaP:(Bi, N). The luminescence intensity variation of various radiative centers with excitation levels in GaP: (Bi,N) when compared with those of GaP: (Bi) provides further evidence for the energy transfer process.

Key words: GaP, Isoelectronic trap, Bound exciton, Energy transfer, Photoluminescence