

## GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 混晶的光致发光谱\*

高玉琳<sup>1</sup> 吕毅军<sup>1</sup> 郑健生<sup>1</sup> 张 勇<sup>2</sup> A. Mascarenhas<sup>2</sup> 辛火平<sup>3</sup> 杜武青<sup>3</sup>

(1 厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2 美国可再生能源实验室)

(3 美国加利福尼亚大学电机工程系)

**摘要:** 通过 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x = 0.05\% \sim 3.1\%$ ) 混晶的低温光致发光 (PL) 谱, 探讨了 N 在不同组分 GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> 混晶的发光特性中所起的作用. 在低组分 ( $x = 0.05\% \sim 0.81\%$ ) 下, GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> 的 PL 谱由 NN<sub>i</sub> 对其声子伴线的发光组成; 在高组分 ( $x \geq 1.3\%$ ) 下, NN<sub>i</sub> 对之间相互作用形成的与 N 有关的杂质带导致了 GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> 混晶的带隙降低. 同时, 在  $x = 0.12\%$  的 GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> 中, 得到了清晰的 NN<sub>3</sub> 零声子线及其声子伴线, 从而直接证实了 NN<sub>3</sub> 具有与孤立 N 中心完全相似的声子伴线.

**关键词:** GaPN 混晶; 等电子陷阱; 带隙弯曲; 光致发光谱

**PACC:** 7280E; 7855E; 7865K

**中图分类号:** O472.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)05-0476-05

### 1 引言

自从 1965 年 Thomas 等人<sup>[1]</sup>发现在 GaP : N 中存在束缚于孤立 N 中心或 NN<sub>i</sub> ( $i = 1, \dots, 10$ ) 对中心激子的一系列尖锐谱线, GaP : N 等电子陷阱杂质体系的性质在杂质浓度 [N]:  $0^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  范围已经得到了很好的研究<sup>[2-5]</sup>. 在早期的研究中, 虽然指出了要避免杂质带的影响<sup>[6]</sup>, 但实际的掺杂浓度很少能达到形成杂质带的水平. 直到近年来, 随着新的材料生长技术如分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学汽相沉积 (MOCVD) 的发展, 才获得了浓度高达  $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  的掺杂<sup>[7,8]</sup>, 以至形成 GaPN 混晶. 该材料在激光二极管和光电池方面有着很大的应用潜力. 最近的研究发现, 该材料具有一些独特的光电性质, 例如其带隙不是 GaP 和 GaN 的线性内插而存在着较大的带隙降低和巨大的带隙弯曲系数<sup>[9]</sup>, 因此 GaPN 混晶又被称为“反常”混晶<sup>[7]</sup>, 引起了人们越来越多的关注并成为当前的一个研究热点. 一方面, 在 GaP : N 中, 除了 NN<sub>1</sub> 与其它 NN<sub>i</sub>

对的能量位置相距较远, 其它 NN<sub>i</sub> 对随着  $i$  的增加, 能量位置愈趋密集. 在 [N]  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  范围, GaP : N 只有孤立 N 中心的发光<sup>[1]</sup>, 而在 [N]:  $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  范围, 则同时存在着从孤立 N 中心到各个 NN<sub>i</sub> 对的发光, 即使是 NN<sub>3</sub> 的发光也由于混杂着大量的来自 NN<sub>4</sub>、NN<sub>5</sub>、NN<sub>6</sub>、NN<sub>7</sub> 声子伴线的发光, 从而为谱线的辨认带来了困难. 郑健生等人<sup>[2,10]</sup> 分别用高温热猝灭和选择激发对 NN<sub>3</sub> 及其声子伴线的性质进行了研究, 但这些方法都是间接的实验方法. 另一方面, 目前对 GaPN 混晶光电性质的研究还存在着一些理论和实验不符的情况, 如: N 的引入是否改变体系的光跃迁性质, 即 GaPN 混晶是直接带隙还是间接带隙材料? Bellaiche 等人<sup>[11]</sup> 用超大原胞赝势法计算表明: GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 混晶间接跃迁与直接跃迁的转换点在  $x_c = 3\%$ , 而 Baillargeon 等人<sup>[7]</sup> 和 Liu 等人<sup>[12]</sup> 认为对于  $x > 0.4\%$  的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 仍然保持为间接带隙半导体. 他们的实验<sup>[7,8]</sup> 还指出在  $x \approx 7.6\%$  甚至  $x \approx 16\%$  的浓度下, GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 混晶仍保持间接跃迁的特性. 而我们的实验发现即使在  $x = 3.1\%$  的组分下, GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 还具有相当强的发光.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60276002) 和福建省自然科学基金 (批准号: A0110007) 资助项目

高玉琳 女, 1969 年出生, 博士研究生, 主要从事 III-V 族半导体发光材料光学性质的研究.

2002-06-25 收到, 2002-08-31 定稿

本文研究了氮组分  $x$  在 0.05% ~ 3.1% (相当于  $[N]: 1.24 \times 10^{19} \sim 7.66 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) 之间的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 样品低温下的 PL 谱, 测试了随 N 组分的逐渐增加, 其发光特性由尖锐的 NN<sub>*i*</sub> 线向杂质带的演变; 同时在  $x = 0.12\%$  的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 样品中观测到了没有混杂其它 NN<sub>*i*</sub> 中心声子伴线的 NN<sub>3</sub> 及其声子伴线, 直接证实了 NN<sub>3</sub> 与孤立 N 中心完全相似的声子伴线。

## 2 实验方法

实验样品 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 是由气源 MBE 方法生长在 (100) GaP 衬底上, 缓冲层 GaP 厚度为 200nm; 氮浓度  $x = 0.05\%, 0.12\%, 0.24\%, 0.43\%, 0.6\%, 0.81\%$  的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 外延层厚度为 250nm;  $x = 1.3\%, 2.0\%, 2.3\%, 3.1\%$  的外延层厚度为 750nm. 测试时, 样品置于 CSA-202E 低温室中, N 组分在  $x = 0.05\% \sim 0.81\%$  的样品用 Ar<sup>+</sup> 的 514.5nm 线激发,  $x = 1.3\% \sim 3.1\%$  的样品用 Ar<sup>+</sup> 的 488nm 线激发. 测试系统包括 GDM-1000 单色仪、C31034 光电倍增管和 PAR-124A 锁相放大器。

## 3 结果与讨论

在低温 17K 下测试了样品的光致发光谱. 图 1 为 N 组分  $x$  在 0.05% ~ 0.24% 的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 的 PL 谱, 它们具有可分辨的 NN<sub>*i*</sub> ( $i \leq 1, \dots, 5$ ) 及其声子伴线精细结构. 由于激子的能量传输效应, 随着  $x$  的增加, 光谱的主要发光峰向低能端移动. 对于  $x = 0.05\%$  的样品, 能够测到从  $i = 1 \sim 5$  的所有 NN<sub>*i*</sub> 对的尖锐谱线, 且较浅的 NN<sub>*i*</sub> ( $i$  较大) 对的发光占主导地位. 随着 N 浓度的增加, 由于 NN<sub>*i*</sub> 对之间的相互作用, PL 谱线逐渐展宽并向低能端移动, 较浅的 NN<sub>*i*</sub> 及其声子伴线逐渐消失, 较深的 NN<sub>*i*</sub> 及其声子伴线开始成为发光的主要来源. 当  $x$  增加到 0.24% 时, 则只有 NN<sub>1</sub> 及其声子伴线的发光. 且随着  $x$  的增加, 声子伴线相对于零声子线的发光逐渐增强. 这种现象以前被解释为波函数的去局域化导致的声子伴带的增强和零声子线的减弱, 但最近的选择激发 PL 谱发现在 NN<sub>1</sub> 的声子伴带区存在真实的束缚态, 从而说明声子伴线的表现增强效应是由于掺杂浓度的增加所导致的在此区域中新的杂质态形成的结果。

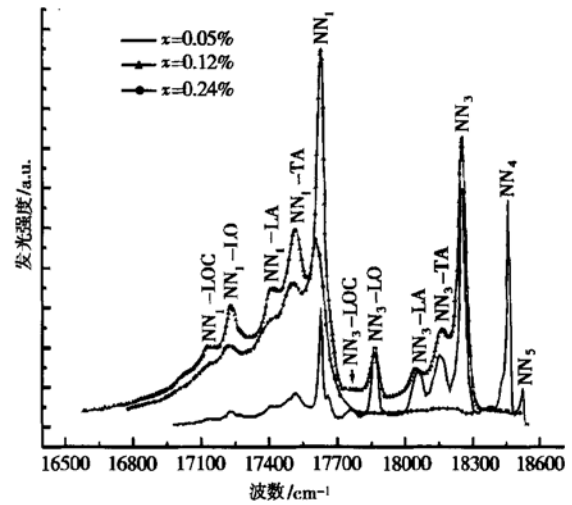


图 1  $x = 0.05\% \sim 0.24\%$  的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 样品在 17K 下的 PL 谱  
Fig. 1 Photoluminescence spectra of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x = 0.05\% \sim 0.24\%$ ) at 17K

值得注意的是,  $x = 0.12\%$  样品的发光只有 NN<sub>1</sub> 和 NN<sub>3</sub> 及它们的声子伴线, 为了清楚起见, 将其发光谱单独列出, 如图 2 所示. NN<sub>4</sub> 和 NN<sub>5</sub> 及其声子伴线都随着 N 浓度的增加所发生的激子隧穿效应而猝灭, NN<sub>3</sub> 及其声子伴线的发光不再混杂 NN<sub>4</sub> 和 NN<sub>5</sub> 及更浅的 NN<sub>*i*</sub> 对的声子伴线的成分, 可以直接对其声子伴线进行辨认, 从而为我们提供了一个很好地研究 NN<sub>3</sub> 及其声子伴线的发光特

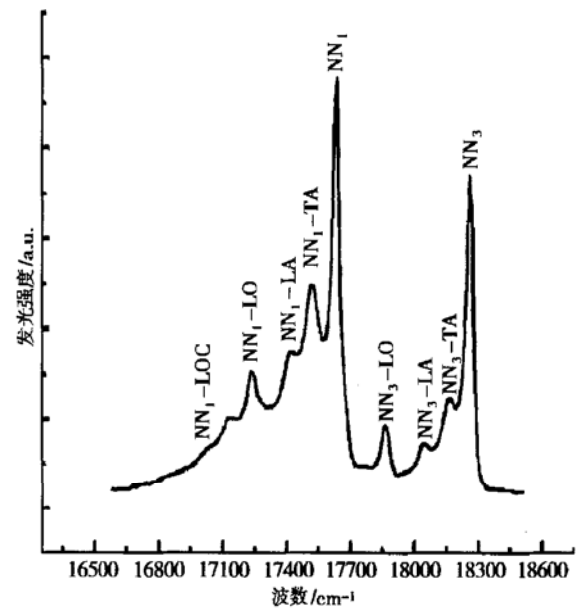


图 2  $x = 0.12\%$  的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 样品在 17K 下的 PL 谱  
Fig. 2 Photoluminescence spectrum of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with  $x = 0.12\%$  at 17K

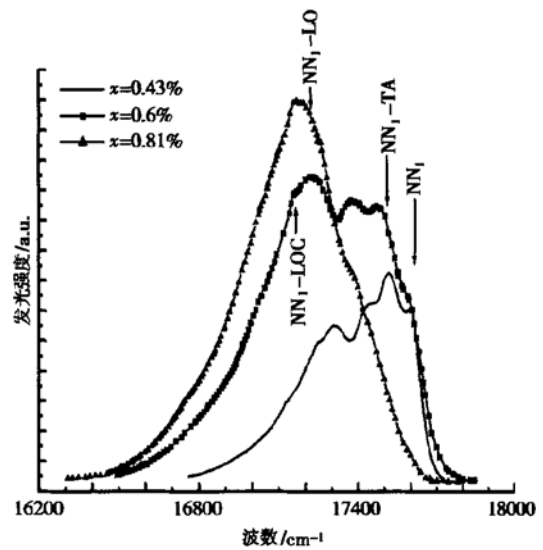
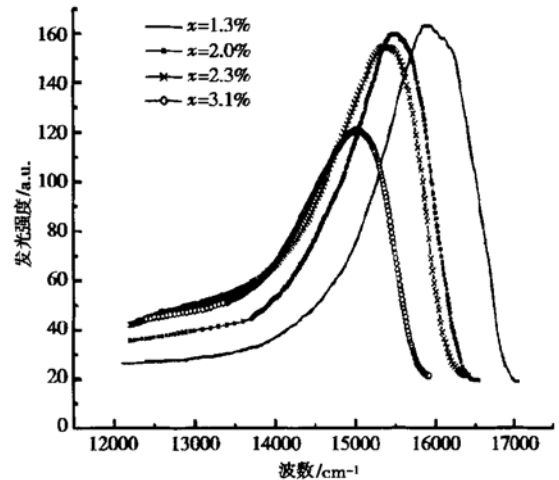
性的素材. 在早期研究中, 由于 N 浓度较低, 观测到的  $NN_3$  发光混杂了  $NN_4$ 、 $NN_5$  甚至  $NN_6$ 、 $NN_7$  的声子伴线, 给  $NN_3$  声子伴线的辨认带来了困难. 由于无法得到纯粹的  $NN_3$  及其声子伴线, 因而对  $NN_3$  及其声子伴线的研究都是采用间接的方法: 如变温使  $NN_4$  和  $NN_5$  声子线热猝灭<sup>[2]</sup>, 在  $NN_4$  以下选择激发<sup>[10]</sup>等. 而现在我们通过提高掺 N 浓度使较浅的 NN 对猝灭(它们的声子伴线也跟着相应地消失), 直接观测到了纯粹的  $NN_3$  零声子线及其声子伴线. 图 2 清晰地显示了  $NN_3$  的 TA, LA 和 LO 声子伴线, 为我们提供了直接的证据, 说明  $NN_3$  具有与孤立 N 中心<sup>[1]</sup>完全相似的声子伴线, 从而直接证实了文献[10]的结论. 同时, 我们还从  $NN_3$  的发光谱直接测得各声子伴线的能量(如表 1 所示), 与文献[13]的各种声子能量吻合得相当好.

表 1  $NN_3$  各声子能量 meVTable 1 Phonon energy of  $NN_3$  pair

声子	TA	LA	LO
本实验	13.1	27.3	50.1
文献[13]	13.3	27.5	50.1

图 3 为  $x = 0.43\% \sim 0.81\%$  的  $GaP_{1-x}N_x$  的 PL 谱, 可以看到, 当  $x$  增加到 0.43% 时,  $NN_1$  零声子线相对于其声子伴线已经相当微弱, 样品呈现出一个较宽的 PL 谱峰, 随着 N 浓度的增加, PL 谱峰向低能端移动, 且发光强度随  $x$  的增加而增强. Baillargeon 等人<sup>[17,9]</sup>认为  $x \geq 0.45\%$  的  $GaP_{1-x}N_x$  混晶, 其发光强度随 N 组分  $x$  增加而减弱, 因而得出  $GaP_{1-x}N_x$  混晶是间接带隙半导体的结论. 我们的实验发现, 不仅在  $x = 0.05\% \sim 0.81\%$  的浓度范围, 样品的 PL 谱强度随  $x$  的增加而增强, 而且更高组分 ( $x = 1.3\% \sim 3.1\%$ ) 样品也具有相当高的发光效率. PL 谱随 N 浓度的增加而增强主要是由于相应的杂质态态密度增大的结果<sup>[14]</sup>. 图 4 为高组分的  $GaP_{1-x}N_x$  ( $x = 1.3\% \sim 3.1\%$ ) 的 PL 谱, 它们完全呈现出一个较宽的发光峰, 低能端有一个很长的带尾, 延伸到  $12000\text{cm}^{-1}$  以下. 低能带尾的现象在  $GaAs_{1-x}N_x$  中也曾观察到, 其起源目前尚不清楚. 随着  $x$  的增加, 其 PL 谱峰的位置向低能端移动, 带隙降低, 但发光强度有所降低, 估计是由于随着组分的提高, 样品的质量有所下降所致.

对于  $GaP_{1-x}N_x$  较大的带隙降低, Baillargeon 等人<sup>[7]</sup>用介电原理进行解释, 但后来, Yaguchi<sup>[15]</sup>认

图 3  $x = 0.43\% \sim 0.81\%$  的  $GaP_{1-x}N_x$  样品在 17K 下的 PL 谱Fig. 3 Photoluminescence spectra of  $GaP_{1-x}N_x$  ( $x = 0.43\% \sim 0.81\%$ ) at 17K图 4  $x = 1.3\% \sim 3.1\%$  的  $GaP_{1-x}N_x$  样品在 17K 下的 PL 谱Fig. 4 Photoluminescence spectra of  $GaP_{1-x}N_x$  ( $x = 1.3\% \sim 3.1\%$ ) at 17K

为  $GaP_{1-x}N_x$  混晶的带边来源于孤立 N 中心的形成. 而 Zhang 等人<sup>[14]</sup>进一步指出杂质带的低能端(即新的带边)主要由  $NN_i$  对及其它 N 复合中心形成. 在  $GaP_{1-x}N_x$  体系中, 随着 N 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,  $NN_i$  对以及  $NNN$  原子团簇之间相互作用形成了与 N 有关的杂质带, 使得带边延伸到  $NN_i$  能量以下, 从而大大降低  $GaP_{1-x}N_x$  的

带隙,并导致了光跃迁强度的增强.因此 GaPN 体系被看成重掺 N 的杂质体系更为合适.

## 4 结论

在低温 17K 下测试了不同组分的 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x = 0.05\% \sim 3.1\%$ ) 混晶的光致发光谱.一方面,直接观测到了 NN<sub>3</sub> 零声子线及其声子伴线,直接证明了 NN<sub>3</sub> 束缚激子具有与 NN<sub>1</sub> 和孤立 N 中心完全相似的声子伴线.另一方面还观察到了 GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 的发光特性随 N 浓度增加的变化.在低组分下,样品的 PL 谱呈现尖锐的 NN<sub>i</sub> 线,但随  $x$  的增加,浅的 NN<sub>i</sub> 对其声子伴线减弱,深的 NN<sub>i</sub> 对其声子伴线的发光增强,并占据发光的主导地位.当  $x$  增加到 0.43% 时,只剩下最深的 NN<sub>1</sub> 对其声子伴线的发光.但  $x < 0.81\%$  以前,虽然 NN<sub>1</sub> 对其声子伴线的结构还基本可辨,但样品的发光已呈现出一个较宽的 PL 谱峰,随  $x$  的增加 PL 谱峰向低能端移动.当  $x$  增加到 1.3% 以上时,其发光完全呈现出一个具有很低能带尾的 PL 谱,随着  $x$  的继续增加,PL 谱继续向低能端移动, GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 大的带隙降低源于 NN<sub>i</sub> 对之间相互作用形成的与 N 有关的杂质带.

## 参考文献

- [ 1 ] Thomas D G, Hopfield J J, Frosch C J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. *Phys Rev Lett*, 1965, 15: 857
- [ 2 ] Zheng J S, Zhang Y. Exciton-phonon coupling in GaP : N. *Sci Sin*, 1986, A29: 1175 (in Chinese) [ 郑健生, 张勇. GaP : N 中束缚激子与声子的耦合. *中国科学*, 1986, A29: 1175 ]
- [ 3 ] Zheng J S, Yen W M. Luminescence decay of excitons bounds to nitrogen pairs in GaP : N. *J Lumin*, 1988, 39: 233
- [ 4 ] Bouma T, Scholten A J, Zondag H A, et al. Exciton-phonon interaction and energy transfer of nitrogen-bound excitons in GaP. *Phys Rev*, 1994, B49: 1720
- [ 5 ] Zhang Y, Zheng J S, Wu B X. *Acta Physics Sinica*, 1991, 40: 1329 (in Chinese) [ 张勇, 郑健生, 吴伯僖. *物理学报*, 1991, 40: 1329 ]
- [ 6 ] Allen J W. Isoelectronic impurities in semiconductors: a survey of binding mechanisms. *J Phys C: Solid State Phys*, 1971, 4: 1936
- [ 7 ] Baillargeon J N, Cheng K Y, Holfler G E, et al. Luminescence quenching and the formation of the GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloy in GaP with increasing nitrogen content. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2540
- [ 8 ] Bi W G, Tu C W. N incorporation in GaP and band gap bowing of Ga<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 3710
- [ 9 ] Bellaiche L, Wei S H, Zunger A. Band gaps of GaPN and GaAsN alloys. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 3558
- [ 10 ] Zhang Y, Yu Q, Zheng J S, et al. The phonon sidebands of NN<sub>i</sub> pair emission in GaP : N. *Solid State Commun*, 1988, 68: 707
- [ 11 ] Bellaiche L, Wei S H, Zunger A. Composition dependence of interband transition intensities in GaPN, GaAsN, and GaPAs alloys. *Phys Rev*, 1997, B56: 10233
- [ 12 ] Liu X, Bishop S G, Baillargeon J N, et al. Band gap bowing in GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 208
- [ 13 ] Zhang Y, Zheng J S, Mi D L, et al. "Similarity law" in the phonon spectrum of bound exciton luminescence in GaP : N. *J Phys Condens Matter*, 1990, 2: 5219
- [ 14 ] Zhang Y, Fluegel B, Mascarenhas A. Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP : N: An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band. *Phys Rev B*, 2000, 62: 4493
- [ 15 ] Yaguchi H. Theoretical study of conduction band edge formation in GaPN alloys using a tight-binding approximation. *J Cryst Growth*, 1998, 189/190: 500

## Photoluminescence Spectra of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> Alloys\*

Gao Yulin<sup>1</sup>, Lü Yijun<sup>1</sup>, Zheng Jiansheng<sup>1</sup>, Zhang Yong<sup>2</sup>, Mascarenhas A<sup>2</sup>,  
Xin Huoping<sup>3</sup> and Tu Charles-W<sup>3</sup>

(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:** The photoluminescence spectra of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x = 0.05\% \sim 3.1\%$ ) alloys grown by MBE are studied at 17K. The evolution of the properties of the alloy with the increase of N composition is observed. The samples exhibit a series of sharp lines of NN<sub>i</sub> pairs bound excitons at low N concentration ( $x = 0.05\% \sim 0.81\%$ ). While  $x$  increases above 1.3%, all the structures of spectra disappear and exhibit broadened emission and shift to the lower energy. The PL spectrum of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with  $x = 0.12\%$  exhibits clearly the phonon sideband of NN<sub>3</sub> without the interference of other shallow NN<sub>i</sub> phonon sideband, which shows directly NN<sub>3</sub> having the same phonon sideband spectrum as that of NN<sub>1</sub> and the isolated N center.

**Key words:** GaPN alloy; isoelectronic trap; band-gap bowing; photoluminescence

**PACC:** 7280E; 7855E; 7865K

**Article ID:** 0253-4177(2003)05-0476-05

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60276002) and Natural Science Foundation of Fujian Province (No. A0110007)

Gao Yulin female, was born in 1969, PhD candidate. She is engaged in the research on optical properties of III-V semiconductors.

Received 25 June 2002, revised manuscript received 31 August 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics