

GaP:N 晶体中束缚激子的辐射跃迁 及其能量转移*

林秀华 江炳熙 叶新民

(厦门大学物理系, 福建, 厦门)

王乃光 陈俊德 叶丽丽 鲁士平

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽, 合肥)

摘要——使用调 QYAG:Nd 激光器的三倍频脉冲光 ($\lambda=355\text{ nm}$) 激发 GaP:N 晶体, 测量了 9.3~72.2 K 温度范围内样品的光致发光, 研究了在 10~250 ns 不同延迟时间的分辨光谱; 借助瞬态谱仪和多道分析器测量了 PL 谱中 NN_1 、 NN_2 荧光强度衰减曲线。

关键词——GaP 晶体, 时间分辨光谱, 激子转移。

1. 引言

二十多年来, 旨在探索高辐射、高效率的可见光发光材料方面, 人们对宽禁带化合物半导体 GaP 的光电性质及其掺入的杂质行为开展了一系列卓有成效的工作。其中致力于等电子陷阱杂质(如 N、Bi 之类)的研究一直是很活跃的课题。已有的研究结果指出, N 掺入 GaP 晶体中取代 P 原子后成为激子的束缚态; 在辐射跃迁中它能与声子互相耦合, 导致光致发光(PL)谱中呈现振动结构^[1~4]; 在低温下各束缚激子之间还发生能量转移。必须指出的是以往的研究工作大都是采用选择激发发光, 或者通过测量激发光谱、吸收光谱; 而从时间分辨 PL 谱方面研究迄今尚少见。本文借助 YAG:Nd 三倍频的激光脉冲进行带-带激发, 测量 9.3~72.2 K 温区内 GaP:N 晶体的时间分辨光谱及其随温度的变化情况, 分析等电子受主型杂质 N 在辐射跃迁中的瞬态过程以及从孤立 N 中心到 NN_1 对中心之间的激子能量转移, 有助于加深对 GaP 晶体辐射复合机制及其与外界温度、激发条件之间关系的认识。

本文 1988 年 7 月 4 日收到。

* 中科院安徽光机所激光光谱学开放实验室研究课题。

2. 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示。实验样品 (GaP:N 晶体) 根据文献 [5] 提供的方法制备。在液相外延 (LPE) 过程中, 注意控制 NH_3 分压在 0.1 Pa, 根据文献 [6] 可估算出氮浓度约为 10^{17} cm^{-3} 数量级。

激发源采用调 Q 的 YAG:Nd 激光器经三倍频后波长为 355 nm, 瞬时能量为 3.4 mJ,

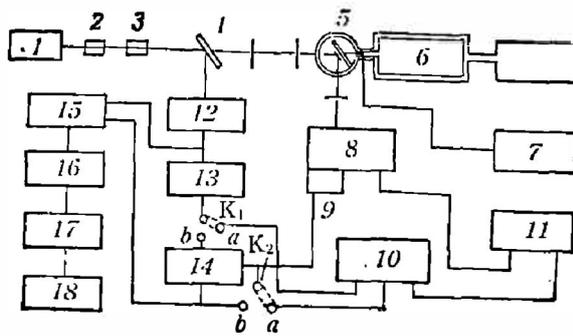


图 1. 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental set-up.

1. YAG 激光器 2. KTP 晶体 3. KDP 晶体
4. 反射镜 5. 样品 6. 低温致冷器 7. 控温器
8. 光栅单色仪 9. 光电倍增管 10. Boxcar
11. X-Y 记录仪 12. 触发器 13. 示波器 14. 前置放大器
15. 瞬态谱仪 16. 多道分析器 17. 微机系统 18. 绘图仪 K_1, K_2 转换开关

脉冲宽度为 10 ns 的激光脉冲激发样品。样品发出的光荧光由 GSM_{50-1.5} 双光栅单色仪 ($f=500 \text{ mm}$ 、分辨率 0.05 nm) 分光; 经 EMI 光电倍增管 (响应曲线 530~900 nm) 接收; Boxcar 平均器取样、平均; X-Y 记录仪记录。测量荧光衰减曲线时, 把单色仪调准某一发光峰波长, 将转换开关 K_1, K_2 都转向“b”状态, 信号经瞬态谱仪数模转换后进入 MCA IT5400 多道分析器, 它能在所需扫描时间内依次计入每个门宽间隔中输入的脉冲, 并进行计数、累加作归一化平均, 最后以数字量输入微机, 再经绘图仪绘出荧光衰减的拟合曲线。被测样品置于 RW-2 液氮低温循环系统的样品室中, 通过控温仪控温并测温, 测量精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$ 。

环系统的样品室中, 通过控温仪控温并测温, 测量精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$ 。

3. 结果与讨论

图 2(a) 是在 9.3 K 温度下用 YAG:Nd 激光器三倍频 355 nm 波长的光脉冲激发 GaP:N 晶体而获得的典型 PL 谱图, 它是由束缚在孤立 N 原子和 NN_i 对原子中心上的激子辐射跃迁产生的一系列尖锐的谱线: A 线和 NN_i ($i=1, \dots, 10$) 零声子线及其丰富的声子伴线 NN_i^s 所组成。就声子伴线而言, 在高能端 2.270~2.285 eV 能量范围出现的是纵声学支 ($\text{NN}_i\text{-LA}$); 在 2.240~2.265 eV 范围主要是纵、横光学支声子线, $\text{NN}_i\text{-LO}$, $\text{NN}_i\text{-TO}$; 而在低能端 2.230~2.250 eV 能量位置出现局域振动声子线 $\text{NN}_i\text{-LOC}$ 。从低温的 PL 谱清楚地看到, $\text{NN}_6, \text{NN}_4, \text{NN}_3$ 零声子线尤其引人注目, 它们对 GaP:N 晶体的辐射复合有重要的贡献; 与 NN_i 对应的诸声子伴线, 其总积分强度对 PL 谱有着相当大的影响。PL 谱中各类的声子伴线有的间隔仅有零点几 nm, 若单色仪分辨率低, 则它们互相重叠在一起难以分辨。对于原子间距离较小的

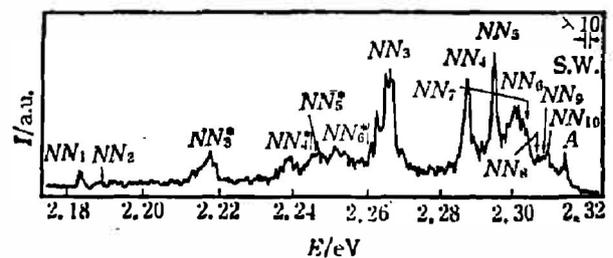


图 2a 9.3K 下 GaP:N 的光致发光谱

Fig. 2a Luminescence spectra in GaP:N at 9.3K.

PL 谱中各类的声子伴线有的间隔仅有零点几 nm, 若单色仪分辨率低, 则它们互相重叠在一起难以分辨。对于原子间距离较小的

$NN_i (i \leq 5)$ 对声子伴线之间相距稍大, 可达几个 nm 至十几 nm。我们所用双光栅单色仪测量精度和分辨率较高 (~ 0.05 nm), 即使上述紧挨着的声子伴线 (如 NN_i -LO 和 NN_i -TA) 也基本上可以分清。

零声子线 A 线、 NN_i 线及其声子伴线随着温度变化无论是强度上或者谱形上, 无论是出现的能量位置上都有所变化。当温度从 9.3K 上升到 14.3K, 孤立 N 原子上束缚激子辐射跃迁有所减弱, 而它的纵光学支声子线 A-LO 峰和其他 NN_i 原子对上束缚激子的辐射跃迁都有不同程度地增强; 此外, 位于布里渊区中心处的纵光学支声子线 NN_i -LO^{*}、局域振动声子线 NN_i -LOC ($i \leq 6$) 呈增大趋势。当温度继续上升到 39.8K, A 线和 NN_8 、 NN_4 、 NN_5 的零声子线大幅度减弱, 这时仅在低能端的 NN_1 线强度明显上升。直至 72.2K 时, A 线与具有较高能量位置的 $NN_i (i \geq 3)$ 零声子线几乎淹没于其声子伴线之中, 使 PL 谱于能量位置 2.24 ~ 2.26 eV, 2.27 ~ 2.30 eV 两处分别出现两个包络状, 半宽度稍宽的波峰 (如图 2b 所示)。

上述结果指出, 低温下 GaP:N 晶体的光致发光是由束缚于孤立 N 中心和不同间距的 NN_i 对中心上的激子辐射复合和多声子参与的跃迁综合贡献。其中, 前者的作用相当显著。鉴于被 N 或 N-N 对陷阱中心束缚的激子很难在晶体中运动, 动能接近零。因此它在参与跃迁中表现为一系列半宽度窄、尖锐谱线 A 线、 NN_i 线。至于温度升高, 声子伴线 A^{*}、 NN_i^* 强度之所以增强, 在 39.8K 温度下的声子伴线与其相应的零声子线强度似乎无明显差别, 一直到 72.2K 各类声子伴线和它们的零声子线并列地出现在 PL 谱形上呈现振动结构。这是由于温升时, 晶格的热振动引起发射声子数量增多, 故多声子跃迁过程的贡献比低温下单声子的跃迁过程来得大。以二声子跃迁为例, 其跃迁几率正比于 $(\bar{n}_s + 1)$ 。

$(\bar{n}_s + 1)$; 而单声子跃迁几率增量仅正比于 $(\bar{n}_s + 1)^{[7]}$, 在这里 $\bar{n}_s = 1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$

值得注意的是, 在 39.8K 温度下, $NN_i (i \geq 2)$ 的零声子线都大幅度地减弱, 唯有束缚于深陷阱中心上的激子辐射复合增强。这可解释为, 具有较大原子间距 $NN_i (i \geq 2)$ 的束缚激子通过热激发分解为自由激子, 后者随后被小间距的 NN_1 陷阱所俘获。上述结果与 Leroux-Hugon^[8] 就某些激子线的温度依赖关系进行实验情况 (该文 Fig. 2) 相吻合。对于 GaP:N 晶体中 A 线和 NN_i 零声子线、声子伴线及其温度的依赖关系, 许多作者从理论上进行过探讨并指出^[9-11], 等电子陷阱杂质 N 掺入 GaP 晶体中致使晶体场畸变, 晶格中形成很强的局域电子态, 被束缚在陷阱中心的激子能较均匀地与分布在布里渊区中各种波矢的不同类型声子互相耦合, 所以在发射谱中观察到各种声子伴线。

为了深入地了解 GaP:N 晶体中束缚激子辐射复合过程零声子线及其声子伴线处于非

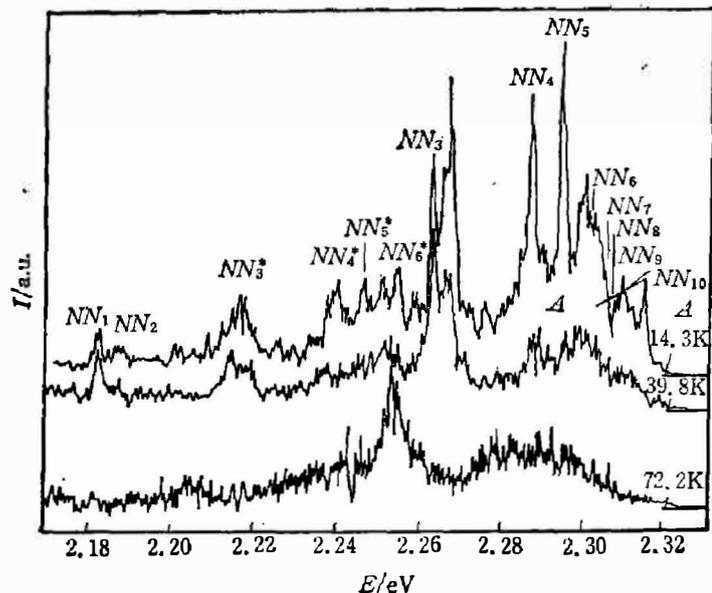


图 2b 在不同温度下, GaP:N 的光致发光谱

Fig. 2b Luminescence spectra in GaP:N at different temperature.

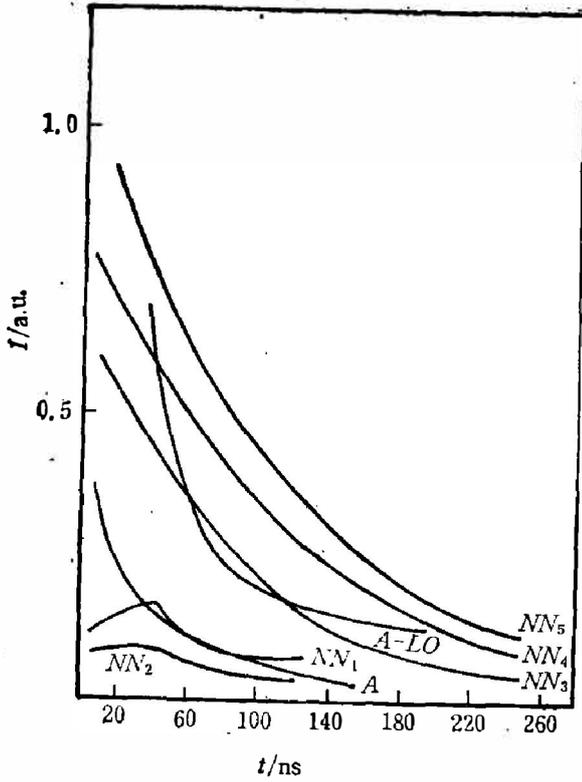


图 3a 9.3K 的荧光衰减
 Fig. 3a Luminescence decay at 9.3K

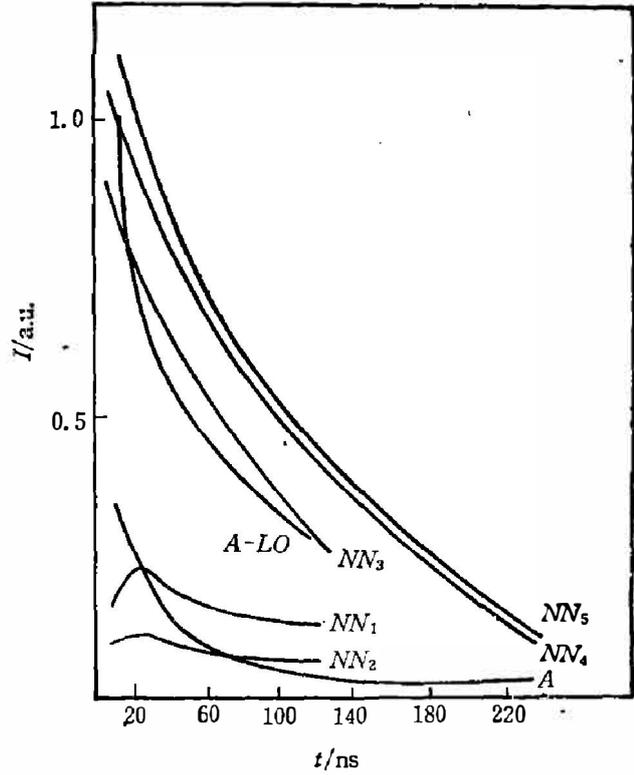


图 3b 14.3K 的荧光衰减
 Fig. 3b Luminescence decay at 14.3K

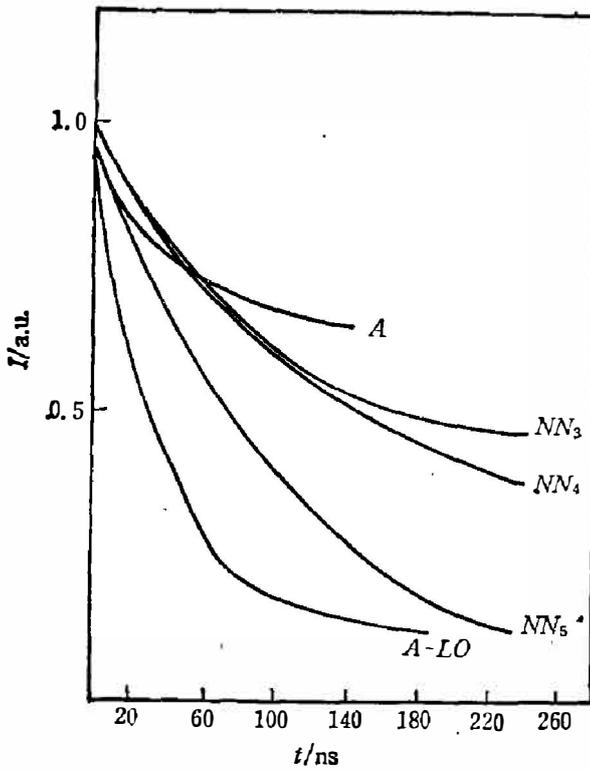


图 4a 强度归一化后光荧光衰减(9.3K)
 Fig. 4a Normalized luminescence decay at 9.3K.

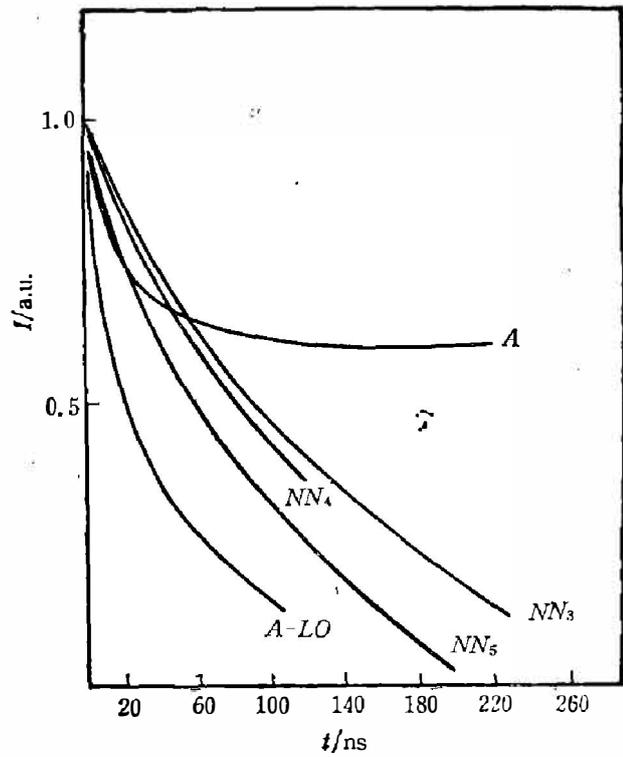


图 4b 强度归一化后光荧光衰减(14.3K)
 Fig. 4b Normalized luminescence decay at 14.3K.

平衡的有关特征,在不同温度下我们分别测量了激发光脉冲停止后 10~250 ns 延迟时间分辨光致发光(TRL)谱如图 3a、图 3b。图 4a、图 4b 分别表示在 9.3K、14.3K 下 GaP:N 晶体归一化处理后高能端的 NN_3 、 NN_4 、 NN_5 和 A 线 A-LO 线发光强度随不同延迟时间的变化。由图可见,束缚在不同的等电子陷阱 NN_i ($i \geq 3$) 上激子的辐射跃迁具有不同的荧光衰减特性。9.3K 低温下, NN_5 线衰减较快, NN_4 次之, NN_3 衰减缓慢。由孤立 N 陷阱上束缚的激子辐射跃迁发出的 A 线及其声子伴线 A-LO 线在 10~60 ns 延迟时间内衰减速率比起延迟 60 ns 之后来得迅速,即存在快衰减和慢衰减两个部分,它们与束缚激子的布居密度减少有关。这种减少主要靠两种不同的途径:辐射复合和隧穿效应;其转移速率可表示为^[12]

$$dN_a/dt = -(N_a/\tau_r) - (N_a/\tau_T) \quad (1)$$

式(1)中, τ_r 是辐射复合寿命; τ_T 是转移时间。对于掺 N 浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 GaP:N 样品在 9.3K 下,A 线衰减寿命由 TRL 谱算得约为 30 ns; NN_1 线约为 150 ns;随温度上升,衰减时间缩短。值得注意的是,具有较大束缚能的深陷阱 NN_1 、 NN_2 上束缚激子辐射复合强度从 10 ns 起逐渐增强,到了 40 ns 延迟达到最大值,而后很快衰减直至 60 ns,最终为缓慢衰减。当温度从 9.3K 升到 14.3K 时, NN_1 、 NN_2 线随不同延迟呈现的上升时间缩短到 20 ns。同一温度下,深陷阱中心 NN_1 、 NN_2 上束缚激子辐射峰经历一个上升—下降过程表明:低温带—带激发条件下束缚在孤立 N 原子(浅陷阱中心)上激子向最邻近、次邻近 N-N 对原子(深陷阱中心),即 NN_1 、 NN_2 陷阱通过隧穿效应发生了能量转移。从而使 PL 谱中出现 A 与 A-LO 线辐射峰强度下降,同时 NN_1 、 NN_2 峰在 10~40 ns 瞬态过程中辐射强度增强。这与 Cohen^[13] 和 Wiesner^[14] 等人分别在 1.75 K 和 1.6 K 低温下进行激发谱实验来研究束缚激子从浅陷阱中心向深陷阱中心隧穿转移的结果相一致。Wiesner^[14] 指出,当 GaP 中掺入 N 浓度较高时,由于激子具有较大空间范围,处于不同发光中心上束缚激子波函数相互重叠,使得激子隧穿在小于 10 nm 距离内进行。此外,从 14.3 K 低温下测得不

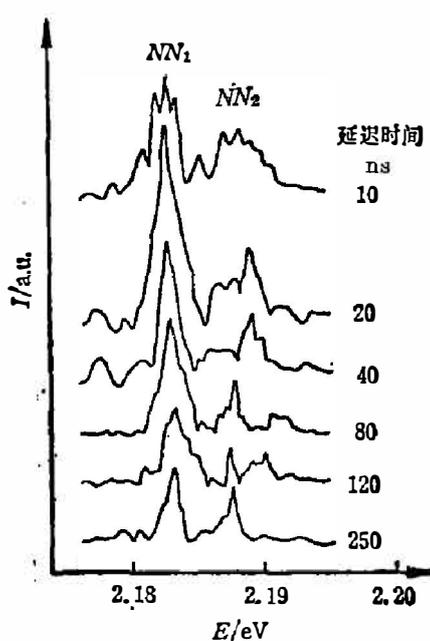


图 5

Fig. 5 TRL spectra.

图 5 TRL 谱

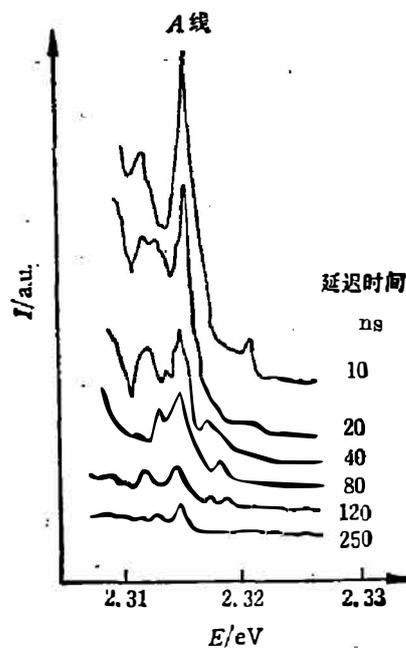


图 6

Fig. 6 TRL spectra.

图 6 TRL 谱

同延迟的 TRL 谱 (图 5、图 6) 中显而易见, 高能端于能量位置 2.317 eV 处由束缚孤立 N 原子上激子辐射 A 线峰随时间延迟强度下降, 而低能侧于 2.187 eV、2.191 eV 处束缚于深陷阱中心 NN_1 、 NN_2 上的激子辐射强度均有所增强。在 10~40 ns 延迟时间内, 当 A 线峰降落到相当程度时, 将伴随着 NN_1 峰较大幅度的上升。上述现象反映了掺 N 等电子陷阱杂质的 GaP 晶体中存在浅发光中心和深发光中心具有不同的时间特性。从时间分辨光致发光这个角度来看, 这也可进一步证实低温下激光脉冲激发的 GaP:N 晶体光跃迁中发生了激子能量转移。

在带-带激光条件下低温 GaP:N 晶体光致发光中纯激子辐射复合十分显著; 温度升高时, 多声子跃迁的贡献迅速增大, 使 PL 谱形呈振动结构。低温下时间分辨光谱实验进一步证明, 在辐射跃迁过程中激子从浅陷阱向深陷阱 NN_1 、 NN_2 发生了隧穿转移。

参 考 文 献

- [1] Thomas D. G., *Phys. Rev.*, **150** (1966), 2: 680~682.
- [2] Allen J. W., *J. Phys., C.*, **4** (1971), 1936.
- [3] Wünsche H. J., Thuselt, F., *Solid-State Commun.*, **36** (1980), 563.
- [4] 张新夷等, 中国科学, A 辑, **4** (1982), 326~327.
- [5] 江炳熙等, 厦门大学学报(自然科学版), **20** (1981), 312.
- [6] Hages T. J., et al., *J. Crystal growth*, **46** (1979), 59.
- [7] Karl Karlovich Rebane, *The Theory of Vibrational Structure in Impurity Spectra of Crystals*, Plenum Press, New York, 1970.
- [8] Leroux-Hugon, P., *Phys. Rev.*, **B 30** (1984), 3: 1623~1624.
- [9] Sturge M. D., et al., *Phys. Rev.* **B15** (1977), 6: 3169.
- [10] Dean P. J., *Phys. Rev.*, **157** (1967), 3: 655.
- [11] Кузнецов В. В., et al., *ФТД*, **14** (1980), 709.
- [12] Collet J. H. et al., *Solid-State Phys.*, **C16** (1983), 1288~1290.
- [13] Cohen E., Sturge M. D., *Phys. Rev.*, **B15** (1977), 1~2: 1039
- [14] Wiesner P. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975), 20: 1366

RADIATIVE TRANSITION AND ENERGY TRANSFER OF BOUND EXCITON IN GaP:N CRYSTALS

LIN XIUHUA, JIANG BINGXI, YE XINMIN

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian, China)

WANG NAIGUANG, CHEN JUNDE, YE LILI, LU SHIPING

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei, Anhui, China)

ABSTRACT

This paper reports investigation on time-resolved luminescence (TRL) in the temperature range between 9.3~72.2K of GaP:N crystals excited by YAG:Nd laser operating at 355nm (the third harmonic generation). The energy and duration of the pulsed YAG Laser are typically 3.4mJ and 10ns, respectively. The fluorescence decay of the NN_1 , NN_2 lines in the photoluminescence spectra is measured with a system consisting of a transition digitizer and a multichannel analyzer.