

文章编号:1001-9014(2005)03-0185-04

GaNAs/GaAs 中的激子局域化和发光特性

罗向东^{1,2}, 徐仲英², 谭平恒², GE Wei-Kun³

(1. 南通大学理学院 江苏省光用集成电路设计重点实验室, 江苏 南通 226007;

2. 中国科学院半导体研究所 超晶格国家重点实验室, 北京 100083;

3. 香港科技大学 物理系, 香港特别行政区 九龙)

摘要:通过多种光谱手段研究了 GaNAs 量子阱和体材料中的局域态和非局域态的不同光学特性. 在超短激光脉冲激发下, 第一次在 GaNAs/GaAs 量子阱发光光谱中, 观察到非局域激子发光. 选择激发光谱表明, 局域中心主要聚集在 GaNAs/GaAs 异质结界面. 在低 N 含量的 GaNAs 体材料发光光谱中, 除了与 N 相关的局域态发光外, 也发现发光特性完全不同的 GaNAs 合金态发光. 这些结果为理解 III-V-N 族半导体的异常能带特性具有十分重要的意义.

关键词:GaNAs; 激子局域化; 光学性质

中图分类号:O472 **文献标识码:**A

OPTICAL PROPERTIES AND EXCITON LOCALIZATION IN GaNAs/GaAs

LUO Xiang-Dong^{1,2}, XU Zhong-Ying², TAN Ping-Heng², GE Wei-Kun³

(1. School of Science Jiangsu Provincial Key Lab of Asic Design, NanTong University, Nantong 226007, China;

2. NLSM, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

3. Department of Physics, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China)

Abstract: GaNAs/GaAs single quantum wells (SQWs) and dilute GaNAs bulk grown by molecular beam epitaxy (MBE) were studied by photoluminescence (PL), selectively-excited PL, and time-resolved PL. Exciton localization and delocalization were investigated in detail. Under short pulse laser excitation, the delocalization exciton emission was revealed in GaNAs/GaAs SQWs. It exhibits quite different optical properties from N-related localized states. In dilute GaNAs bulk, a transition of alloy band related recombination was observed by measuring the PL dependence on temperature and excitation intensity and time-resolved PL as well. This alloy-related transition presents intrinsic optical properties. These results are very important for realizing the abnormal features of III-V-N semiconductors.

Key words: GaNAs; excitonic localization; optical properties

引言

由于在光纤通讯和太阳能电池等领域的巨大应用前景, Ga(In)NAs/GaAs 已成为半导体材料研究领域的热点之一^[1]. 虽然国际上已经在材料生长、器件研制上取得了较大的进展, 但 Ga(In)NAs 材料的异常能带结构, 光学特性等基础研究仍在深入中. 由于氮原子(N)和砷原子(As)在电负性和原子尺寸上的较大差异, 使得 Ga(In)NAs 材料具有十分独特的能带结构和光学特性^[1-10]. 到目前为止, N 诱导的局域态以及 N 掺入到 GaAs 中是否形成非局域

态一直是人们研究的重点. 多数学者认为, 在 N 含量小于 0.5% 的情况下 N 在 GaAs 中是作为 N 的局域态存在的, 低温下的发光基本来源于与 N 有关的局域激子发光^[3,4,10]. 而 Zhang 等人则认为 N 在 GaAs 中以杂质态和杂质带存在^[4]. 我们用超短激光脉冲激发的光荧光谱和时间分辨光谱研究了 GaNAs/GaAs 量子阱和低 N 含量的 GaNAs 体材料中的局域态和非局域态的不同光学特性^[6-8].

1 实验

本文所研究的 $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ 体材料样品是用分子

收稿日期:2004-10-20, 修回日期:2005-02-01

Received date: 2004-10-20, revised date: 2005-02-01

基金项目:国家自然科学基金(10274081, 10334040); 江苏省自然科学基金(BK2004403).

作者简介:罗向东(1974-), 男, 湖南祁阳人, 南通大学理学院理学博士, 主要从事半导体物理与光电子器件的实验和理论研究.

束外延 (MBE) 生长, 衬底为半绝缘 (001) GaAs, 生长温度为 420°C. GaNAs 层厚度约为 400nm. N 含量则通过高分辨的 x 光摇摆曲线结合动力学理论模拟得到^[4]. GaNAs/GaAs 单量子阱样品也用 MBE 生长: 在 GaAs (100) 衬底上先长一层 500nm 厚的 GaAs 缓冲层, 接着生长 GaNAs 作为阱, 组分和阱宽可以调节, 生长温度约 500°C, 最后在阱上覆盖一层约 100nm 的 GaAs. 氮含量及 GaN_xAs_{1-x} 层厚则通过 X 光测定^[9]. 稳态光谱 (cw) 用氦氖激光器和不锁模的掺钛蓝宝石激光器作为激发源, 脉冲激发 (pw) 时, 掺钛蓝宝石激光器处在锁模状态. 荧光信号用光子计数器采集. 时间分辨光谱测量用飞秒掺钛蓝宝石激光器作为激发源, 通过条纹相机得到时间相关的光谱信号, 系统的时间分辨率小于 20ps. 快速热退火则是使用光热快速退火炉, 在氮气保护下进行的.

2 结果与讨论

图一是阱宽为 3nm 的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs 单量子阱的变激发强度和变温光荧光谱. 首先让我们比较图一(a) 中相同激发强度 (8mW), 不同激发方式 (cw, pw) 的两条光荧光谱. 可以看到, 在 cw 激发下, 量子阱的光谱展示了典型的非对称的光谱特征, 高能端陡峭, 而低能端有明显的带尾态发光, 发光峰值位置大约为 1.385 eV (图中标记为 M). 这一特征被认为是典型的局域态发光特征^[5, 6]. 而在 pw 激发条件下, 除了 M 峰外, 在 M 的高能端 (能量位置为 1.41eV) 还出现一个新的发光峰 (图中标记为 B). 为了研究其特性, 我们先分析变激发强度光谱 (图一(a)). 图中, 在 1.515eV 和 1.493eV 处看到的两个发光峰分别为 GaAs 带边峰和 C 浅杂质跃迁峰. M 峰在 pw 激发下随激发强度增大而蓝移, 当 B 峰开始出现时, M 峰的蓝移明显减弱甚至不再移动. 尽管由于 M 峰和 B 峰有一定的重叠, 不能准确地确定 M 的位置并计算它的积分强度, 但是可以看到当 B 峰出现以后, M 峰趋近饱和. M 峰的这一个特征与它的局域态特性相吻合^[5, 6]. 激发强度为 4.5mW 时, B 峰开始出现, 随着强度增大, B 峰迅速增强. 在 10mW 激发下 B 和 M 的强度已经可以比拟. 当激发强度增大到 17mW 时, B 峰的发光强度已经远远超过 M 峰的发光强度而在光谱上占据主导地位. 另外, 我们看到 B 峰在激发强度增大的过程中峰位是不移动的, 进一步的研究表明, B 峰随激发强度非线性增长. 这些特性正是非局域发光的典型特性^[6].

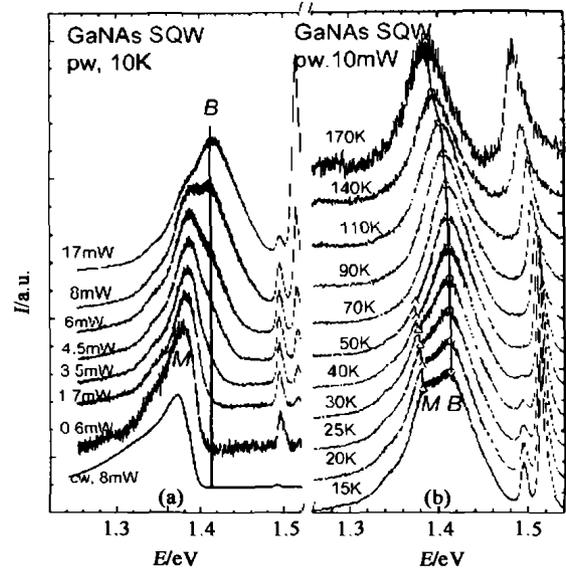


图1 阱宽 3nm 的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs 单量子阱的光荧光谱. (a) 变激发强度荧光谱; (b) 变温荧光谱
Fig.1 PL spectra of 3nm well-width GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs SQW. (a) PL spectra under different excitation intensities; (b) PL spectra under different temperature

图一(b) 是该样品在不同温度下的 PL 谱. 从图中可以看到, 10K 下的 PL 谱中的非局域态 B 和局域态 M 有大致相当的发光强度. 随着温度的升高, 局域态 M 的发光强度迅速降低并且很快红移, 这也是局域态的典型特性之一. 当温度升高到 50K 以上, M 峰快速淬灭, PL 谱上只能看到非局域态 B 峰, 它遵循 GaAs 带隙的温度变化关系. 这一实验显示局域态发光和非局域态发光有不同的温度变化关系^[6].

为了进一步弄清 GaNAs/GaAs 量子阱中的局域态的来源, 我们对上述样品进行了选择激发光谱测量. 实验中用两个激发能量, 分别低于 GaAs 带隙 (1.49eV) 和高于 GaAs 带隙 (1.55eV). 图 2(a) 是退火前的选择激发光谱, 可以看出, 1.55eV 激发时, 发光以局域态 (M) 为主, 而 1.49eV 激发时, 光谱峰蓝移, 发光以非局域态 B 为主. 由于 1.55eV 激发时, 光生载流子要通过 GaNAs/GaAs 异质结界面, 而 1.49eV 激发时, 载流子直接激发在 GaNAs 层中, 所以光谱的差别主要是异质结界面造成的, 也就是说, 局域中心主要聚集在异质结界面. 为了证实这一点, 我们对样品进行了快速退火处理 (850°C 下 30 秒钟), 并比较了退火前后的选择激发光谱, 如图 2(b) 所示. 可以发现, 同样在 1.55eV 激发下, 退火后的样品不再以局域态发光 M 为主, 而是以非局域态 B 为主. 这是由于退火改善了异质结界面的质量, 降低

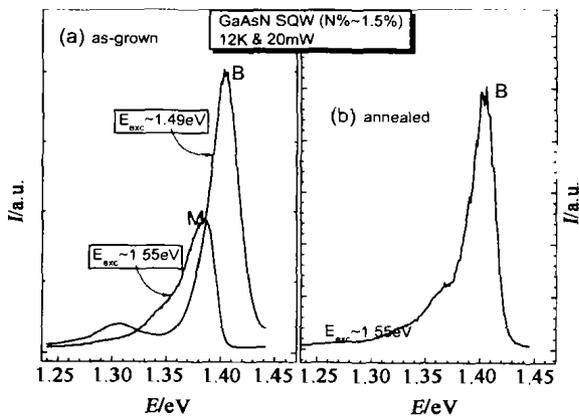


图2 阱宽3nm的 $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$ 单量子阱的退火前后的光荧光谱。(a)退火前样品的低温选择激光荧光谱,激发能量分别为1.49和1.55eV;(b)退火后样品的选择激光荧光谱,激发能量为1.55eV

Fig. 2 Selectively-excited PL spectra of 3nm $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$ SQW. (a) PL spectra of as-grown $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$ SQW under 1.49 and 1.55 eV excitation; (b) PL spectra of annealed $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$ SQW under 1.55 eV excitation

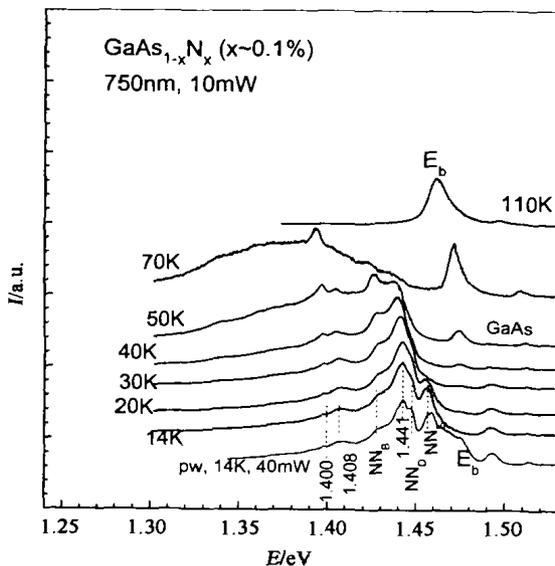


图3 GaNAs ($N\% = 0.1\%$)体材料的变温荧光光谱
Fig. 3 PL spectra of GaNAs ($N\% = 0.1\%$) bulk under different temperature

了材料的不均匀性和界面的势能起伏,从而大大减少了局域中心。

图3是N含量为0.1%的 GaNAs 体材料的变温荧光光谱。首先我们看到14K下 GaNAs 的荧光谱上有许多N有关的束缚态能级(1.400eV, 1.408eV, NN_B , 1.411eV, NN_D , NN_E)。这些杂质峰在文献中已经做了很详细的指认^[4, 10]。随温度的升高,在N的局域态的高能端出现了一个新的发光峰(标记为

E_b)。当温度升高到30K的时候,这个新的跃迁峰就开始出现,峰位大约为1.475eV,与 NN_C 很相近。随着温度从14K升高到70K,N的局域态逐渐淬灭,能级越高的局域态淬灭越快。到70K时,绝大多数的N的局域态已经消失,而当温度升高到110K时,N的局域态完全淬灭。N局域态的迅速淬灭与图一中的局域态M的温度行为类似,它们都是来源于N在GaAs中形成的局域态。 E_b 跃迁则与N的局域态有着完全不同的温度行为。14K下在稳态激发光谱中我们无法看到 E_b 峰的存在,这是由于低温下大量的N的局域态发光掩盖了 E_b 的发光。而且由于 E_b 能级比较高, E_b 中的载流子除了辐射复合还要向下面的能态驰豫,从而导致了 E_b 在低温下难以被观测到。为了揭示 E_b 在低温下的存在,我们采用超短脉冲激发,利用脉冲激发下的瞬间高密度的载流子填充效应来测量 GaNAs 材料的发光谱(图3中最下面的标记为pw, 14K, 40mW的谱线)。结果表明,在40mW的pw激发下 E_b 在14K的光谱中就很清楚的显现出来(图中在1.475eV处的肩峰)。随着温度的升高,N的杂质态强度迅速降低,而 E_b 的相对强度逐渐增强。温度升高到110K时,所有的N的杂质态都淬灭了,只有合金态 E_b 清晰地显现在光谱上。比较 E_b 峰位随温度的变化,我们可以看到它基本上是与GaAs带边随温度的变化相一致的。以上结果证实了 E_b 与N的局域态具有完全不同的光学特性, E_b 不是N的局域态 NN_C (尽管它们能量位置靠近),它是 GaNAs 的三元合金态,是本征态^[7]。该合金态在我们所研究的四个 GaNAs 样品中都存在(未画出)。

为了进一步研究 GaNAs 中局域态和非局域态的不同光学特性,我们还测量了合金态 E_b 和部分N的局域态在低温下的荧光衰减寿命,如图四所示。图中可以看到, E_b 峰的寿命大约为165ps。将该峰与该样品的GaAs发光峰相比较,它们的寿命相当(GaAs峰的寿命大约为177ps)。而另外3个与N相关的局域态发光峰(NN_E , NN_D , 和 NN_C)的荧光寿命则分别为2.9ns, 8ns, 和 $>10\text{ns}$ 。合金态 E_b 的寿命与局域态相比相差一到两个数量级甚至更大。通常来说,载流子受限于局域势的极小值处的时候会导致载流子不能自由运动,这使得局域载流子的波函数交叠减少而有比较长的发光寿命^[6-8]。 E_b 与GaAs带边衰减寿命基本相同,再次展示了非局域的本征特性^[7]。

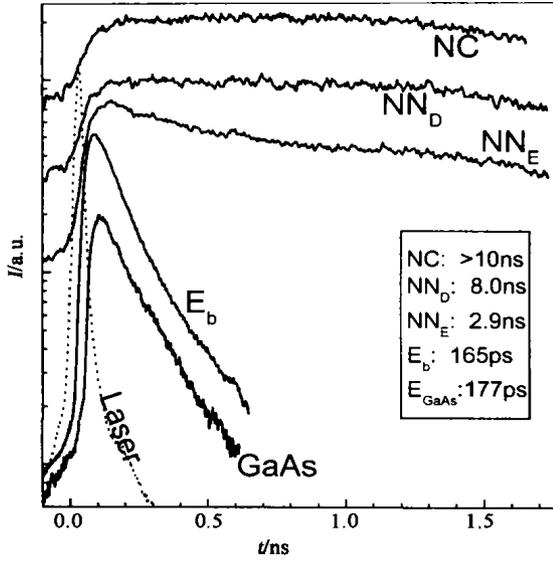


图4 GaNAs(N% = 0.1%)体材料的低温时间分辨光谱. 图上显示了 E_b 与N有关的局域态完全不同的荧光衰减特性

Fig.4 Low temperature time-resolved PL of GaNAs(N% = 0.1%) bulk, showing a significant difference in PL decay processes of E_b and N-related emissions

3 结论

通过多种光谱手段研究了 GaNAs 量子阱和体材料中的局域态和非局域态的光学特性. 在 GaNAs/GaAs 量子阱材料发光光谱中, 在 N 相关的局域态发光的高能侧, 第一次在实验上观察到一个新的发光峰, 该峰具有非局域态发光特性. 在低 N 含量的 GaAs 体材料发光光谱中, 除了与 N 相关的局域态发

光外, 还存在发光特性完全不同的 GaNAs 合金态发光. 这些结果为理解 III-V-N 族半导体的内在能带特性具有十分重要的意义.

REFERENCES

- [1] Tu C W. III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications [J]. *J. Phys: Condens. Matter*, 2001, **13**: 7169—7182.
- [2] Wei Su-Huai, Zunger Alex. Giant and composition-dependent optical bowing coefficient in GaAsN alloys [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 664—667.
- [3] Grüning H, Chen L, Hartmann Th, et al. Optical Spectroscopic Studies of N-Related Bands in Ga(N, As) [J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 1999, **215**: 39—45.
- [4] Zhang Y, Mascarenhas A, Geisz J F, et al. Discrete and continuous spectrum of nitrogen-induced bound states in heavily doped GaAs_{1-x}N_x [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**: 085205
- [5] Buyanova I A, Chen W M, Monemar B. Electronic properties of Ga(In)NAs alloys [J]. *MRS Internet J. Nitride Semicond.*, 2001, Res. **6**, **2**: 1—19.
- [6] Luo X D, Xu Z Y, Sun B Q, et al. Photoluminescence properties of GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs single quantum well [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 958—960.
- [7] Luo X D, Huang J S, Xu Z Y, et al. Alloy states in dilute GaAs_{1-x}N_x alloys (x < 1%) [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**: 1697—1699.
- [8] Luo X D, Tan P H, Xu Z Y. Selectively excited photoluminescence of GaAs_{1-x}N_x single quantum wells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**: 4863—4865.
- [9] Pan Z, Wang Y T, Li L H, et al. Strain relaxation of GaN_xAs_{1-x} on GaAs (001) grown by molecular-beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 5302—5304.
- [10] Francoeur S, Nikishin S A, Jin C, et al. Excitons bound to nitrogen clusters in GaAsN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 1538—1540.