

研究快报

InP:Fe 中与 Fe^{2+} 有关的一组新的红外吸收峰

张玉爱 江德生 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

1987年3月12日收到

利用高分辨的傅里叶光谱仪测量了 InP:Fe 在低温下(10K—20K)的红外吸收特性。在 $3100\text{--}3130\text{cm}^{-1}$ 的波段范围内发现了一组新的红外吸收峰, 我们将其指认为 Fe^{2+} 的 ' $E \rightarrow ^3T_2$ ' 电子跃迁红外吸收的声子伴线, 其中两个较锐的峰(3134cm^{-1} 处, 3120cm^{-1} 处)与 Fe^{2+} 的局域振动模有关, 两个较宽的峰(分别位于 3117 、 3105cm^{-1} 处)与 InP 的 TO(x) 声子有关。

一、引言

高阻的 InP:Fe 材料是半导体激光器中广为采用的衬底材料。因此, 人们对 InP:Fe 物理特性的研究深感兴趣。许多分析方法——光荧光、光吸收、ESR 等^[1-3], 已证明 Fe 在 InP 中占据 In 位, 同时以两种荷电状态存在, 即 Fe^{2+} ($3d^6$), Fe^{3+} ($3d^5$)。Fe 在 InP 禁带中所形成的能级如图 1 所示^[4,5]。对于 Fe^{2+} ($3d^6$) 能级的讨论, 我们采用文献[1]中提出的模型, 即认为 ' E '、' T_2 ' 是 Fe^{2+} ($3d^6$) 孤立原子能级在 InP 的 T_d 对称晶场下的分裂, 如图 2 所示。图 2 给出了 ' E ' 经自旋轨道耦合分裂后的能级, ' T_2 ' 中的 Γ_1 能级是 ' T_2 '

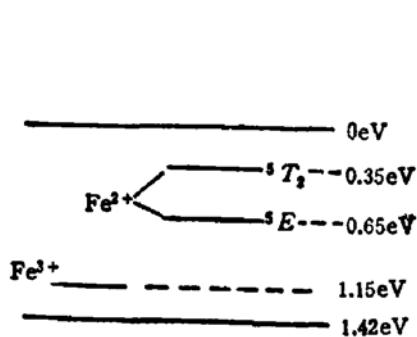


图 1 Fe 在 InP 中的能级位置

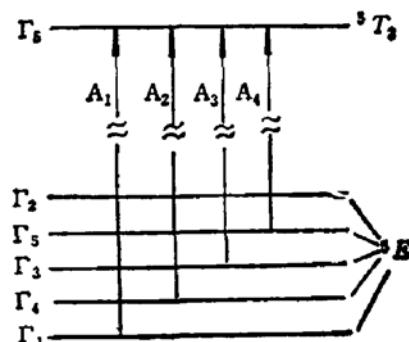


图 2 Fe^{2+} 能级分裂示意图

在自旋轨道分裂后的最低能级(3T_2 分裂后的其它能级未画出)。图 2 中 A_1 、 A_2 、 A_3 及 A_4 表示满足电偶极跃迁选择定则的 ' $E \rightarrow ^3T_2(\Gamma_5)$ ' 的电子跃迁过程。本文将着重讨论与 Fe^{2+} 的 ' $E \rightarrow ^3T_2$ ' 电子跃迁有关的红外吸收现象。

二、实 验

实验中所采用的样品是液封直拉法 (LEC, B_2O_3 液封) 生长的高阻 InP 单晶。样品两面都做了机械抛光处理，制成平行镜面。利用傅里叶光谱仪 (IFS-115 及 Nicolet 170 Sx) 测量了 10K、20K 下 InP: Fe 的红外吸收谱。低温条件由小型致冷机实现。测量的波段范围为 2000cm^{-1} 到 4000cm^{-1} ，分辨率为 1cm^{-1} 。

三、结 果 与 讨 论

图 3 是 10K 下 InP: Fe 的典型的红外吸收谱, 图 4 是同一样品在 20K 下的红外吸收

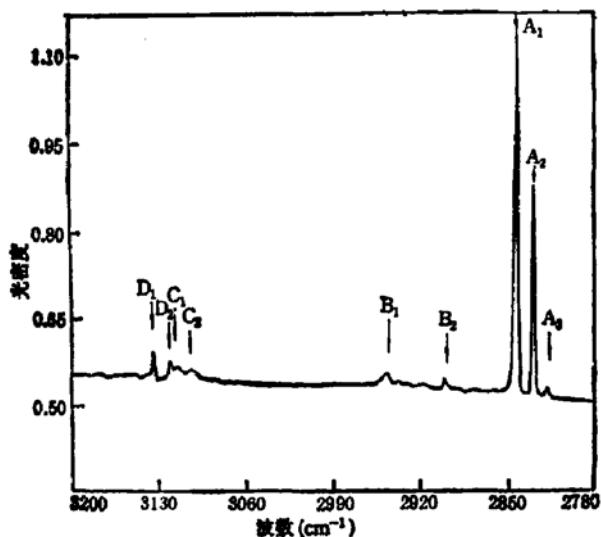


图 3 $T = 10\text{K}$ 时 InP: Fe 的红外吸收谱,
样品厚度为 8mm.

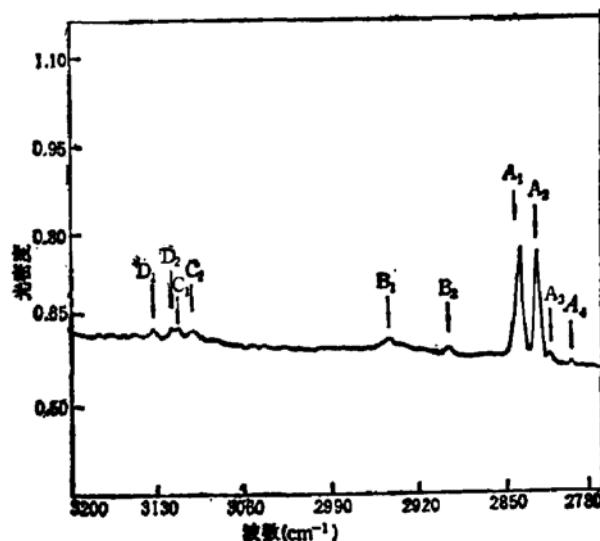


图 4 $T = 20\text{K}$ 时 InP: Fe 的红外吸收
谱, 样品厚度为 8mm.

谱。图中 A_1 、 A_2 、 A_3 及 A_4 分别对应于图 2 中的电子跃迁 A_1 、 A_2 、 A_3 及 A_4 。图 3 中 A_4 不出现, 图 4 中 A_4 峰也很弱。这是由于在温度较低时, 3E 的 Γ , 能级基本不被电子填充。因此, 相应的光吸收很弱, 甚至不能发生。随温度升高, 热激发使 3E 的较高能级 Γ_4 , Γ_3 , Γ_2 , Γ_1 上的电子占有数增加。因此, A_1 , A_2 , A_3 及 A_4 的相对强度是随温度变化的。从图 3、图 4 我们可以看到这一变化。图 3、图 4 中的 B_1 , B_2 峰是 A_1 峰的 $TA(x)$ 、 $TA(L)$ 声子伴线。上述结果与文献[1]中的报道一致, 在此不再讨论。

从图 3、图 4 可以看出, 在更高的能量方向, 即在比 A 组峰能量高约 35meV 处, 还有 4 个吸收峰 C_1 、 C_2 、 D_1 、 D_2 。在测量过程中, 我们发现这组吸收峰只在掺 Fe 的 InP 样品中出现, 其强度与 A 组峰的吸收强度紧密相关, 也即与 Fe^{2+} 有关。这组红外吸收峰至今未见有文献报道。Leyral 等人^[6]在 InP: Fe 的光荧光测量中, 在 A 组峰的低能方向发现了类似的一组卫星峰。他们粗略估出这组卫星峰与 A 组峰的能量间隔为 $\sim 35\text{meV}$ ($\sim 282\text{cm}^{-1}$), 并提出这组峰可能是 A 组峰的 $TO(\Gamma)$ 声子 ($\sim 37\text{meV}$) 伴线或是与 Fe 的局部

振动有关的声子伴线^[6,7]。对于 InP, $\omega_{TO}(T) = 304\text{cm}^{-1}$, 显然把卫星峰指认为 A 组峰的 TO (T) 声子伴线能量差异较大。从我们的红外测量结果看出, D₁、D₂ 两峰较锐, C₁、C₂ 两峰较宽。根据 D₁、D₂ 和 C₁、C₂ 的半高宽及它们与 A 组峰的相对强度的关系, 我们认为 D₁、D₂、C₁、C₂ 都是 A₁、A₂ 的声子伴线, 是 Fe²⁺ 的 ' $E \rightarrow T_2$ ' 电子跃迁红外吸收过程中同时发射声子引起的。但 D 峰和 C 峰所耦合的声子是不同的, 具体指认如表 1。

从表 1 看出, D₁、D₂ 两峰所涉及的声子能量均为 291 cm⁻¹。由于 D₁ 和 D₂ 峰较锐,

表 1 D 峰和 C 峰的指认

峰	峰值能量 (cm ⁻¹)	指认	声子能量 (cm ⁻¹)
D ₁	3134	A ₁ (2843cm ⁻¹) + $\omega_L(\text{Fe}^{2+})$	291
D ₂	3120	A ₁ (2829cm ⁻¹) + $\omega_L(\text{Fe}^{2+})$	291
C ₁	3117	A ₁ (2843cm ⁻¹) + $\omega_{TO}(x)$	274
C ₂	3105	A ₁ (2829cm ⁻¹) + $\omega_{TO}(x)$	276

我们指认 D₁、D₂ 峰是与 Fe²⁺ 的局部振动有关的声子伴线。文献 [7] 中用光荧光方法得出 Fe²⁺ 的局部振动频率为 $\sim 282\text{cm}^{-1}$, 我们利用光吸收方法较精确地测量出 ω_L 为 291 cm⁻¹。两者的差别除了实验误差所致外, 还因为我们所测量的是电子在基态所对应的局域模声子频率, 而文献 [7] 中给出的是电子在激发态所对应的局域模声子频率, 电声子耦合及位形坐标的差异可能使得深能级上的电子在激发态、基态时所对应的局域模声子能量有所不同。考虑到这一点; 可以认为我们的结果与文献 [7] 中的结果基本上是一致的。

对于 C₁、C₂ 峰, 我们指认其分别为 A₁、A₂ 峰的 TO(x) 声子伴线。对于 InP, $\omega_{TO}(x) = 282\text{cm}^{-1}$ ^[8], Fe²⁺ 在 InP 中引入的 ' T_2 ,'E 能级是深能级, 深能级上的电子波函数在实空间较局域, 而在动量空间较为扩展。因此, 电子跃迁易于和布里渊区边界点的声子耦合。由此考虑, 并根据声子能量值, 我们把 C₁、C₂ 指认为 A₁、A₂ 的 TO(x) 声子伴线还是合理的。从表 1 看出, C₁、C₂ 两峰所涉及的声子的频率位置略有不同 (276 cm⁻¹, 274 cm⁻¹), 并且与 TO(x) 声子的频率 (282 cm⁻¹) 也有差别。我们认为这与晶格声子的频率分布有关。参与电声子耦合的声子并不一定必须是严格的 X 点声子, 因此, C₁、C₂ 峰较为扩展, 我们所测出的声子频率只是参与耦合的声子的平均频率。

此外, 我们还测量了 D₁ 峰与 A₁ 峰的相对强度(由于 C₁、C₂、D₂ 峰较弱, 我们未能测量其强度), 结果为:

$$T = 10K, I_{D_1}/I_{A_1} = 5.18 \times 10^{-2}$$

$$T = 20K, I_{D_1}/I_{A_1} = 5.08 \times 10^{-2}$$

可以看出, 相对强度基本不随温度变化, 这更进一步肯定了 D₁ 峰为 A₁ 峰的声子伴线。因为根据 Huang-Rhys 理论, 在低温极限下, P 级声子伴线与零声子线强度之比为 $\frac{S^p}{P!}$, 只是 S 的函数, 而 S 是不随温度而变化的。从 D₁ 峰与 A₁ 峰的强度之比, 我们得出该电声子耦合的 S 因子为 0.05, 表明该过程属于较弱耦合的情形。

四、结 论

本文报道了 InP:Fe 在低温下 (10K—20K) 出现的一组新的红外吸收峰: D_1 、 D_2 ; C_1 、 C_2 。这四个吸收峰的频率位置分别是: 3134cm^{-1} , 3120cm^{-1} ; 3117cm^{-1} , 3105cm^{-1} 。我们将这组吸收峰指认为 InP:Fe 中与 Fe^{2+} 有关的 $^5E \rightarrow ^5T_1$ 电子跃迁红外吸收的声子伴线, 其中 D_1 、 D_2 与 Fe^{2+} 的局部振动有关, C_1 、 C_2 与 InP 的 TO(ω) 声子有关。并由此进一步得出 Fe^{2+} 的局部振动频率的精确值为 291cm^{-1} 。

实验中, 得到宋春英、杨保华同志的大力协助; 中国科学院半导体所 InP 单晶组为我们提供样品, 谨致衷心谢意。

参 考 文 献

- [1] G. K. Ippolitova, E. M. Omlyanovskii, N. M. Pavlov, A. Y. Nashelskii and S. V. Yakobson, *Sov. Phys. Semicond.*, 11, 773(1977).
- [2] J. J. Krebs and G. H. Strauss, *Phys. Rev.*, B16, 974 (1977).
- [3] W. H. Kosche, V. Kaufmann and S. G. Bishop, *Solid State Commun.* 21, 1069 (1977).
- [4] S. Fung and R. A. Stradling, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12, 5145 (1979).
- [5] S. Fung and R. Nicolas, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, 2135 (1981).
- [6] P. Leyral, F. Litty, G. Bremond, A. Nouailhat and G. Guillot, *Semi-Insulating III-V Materials*, 192 (1982).
- [7] P. Leyral, G. Bremond, A. Nouailhat and G. Guillot, *J. Luminescence*, 24/25, 245(1981).
- [8] G. F. Alfrey and P. H. Borcherd, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5, L275(1972).

A Set of New IR Absorption Peaks Relevant to Fe^{2+} of InP:Fe Crystal

Zhang Yuai Jiang Desheng and C. C. Hsu
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

IR absorption characteristics of InP:Fe crystal have been studied using Fourier-Transformation spectrometer at temperatures between (10—20 K). A set of new IR absorption peaks is observed in the (3100 — 3130 cm^{-1}) region. These new IR absorption peaks have been discussed and appropriately assigned.