

GaP:N(Te) 发光谱上的声子双伴线*

钱佑华 丁 磊† 郑思定

(复旦大学物理系上海 200433) (复旦大学分析测试中心上海, 200433)

1990年1月18日收到

根据 GaP:N(Te) 的光致发光和喇曼光谱, 提出了 GaP:N 发光中的光学声子双伴线可能分别由 LO^r 和它的束缚态 LO_{X,N}^r 所产生的初步设想。另外, 尝试对 Te 的声学声子翼中所含的组合声子作出判别。

主题词 GaP:N(Te), 光致发光谱, 喇曼谱, 声子双伴线

GaP:N 的光致发光(PL) 谱上出现一系列著名的双线结构^[1], 它是 GaP 中晶格振动光学声子伴线, 这是没有疑问的, 可是对双线中的低能声子的指认问题, 至今没有一致的看法^[2]。Dean 等在 GaP:施主的研究中, 发现施主上有一种束缚的 LO 声子模, 是一种新的非质量缺陷型的局域模^[3]。该局域模引起的施主发光伴线, 以 Te 而言, 位于 LO^r 声子伴线低能量一侧 1.9 meV 处, 因此与 GaP:N 的系列双伴线非常类似。为了探讨双伴线的来源, 我们用既掺 N 又掺 Te 的双掺样品 GaP:N(Te), 测量了 PL 光谱和喇曼光谱, 得到了十分丰富的发光双线。并且, 有关的光学振动模, 在喇曼谱上都有反映。另外, 本文还报道低频移区域声学声子散射的测量结果, 对 GaP:N(Te)PL 谱上 Te⁰ 的声子翼双线作出进一步的指认^[4]。

室温喇曼谱用 Spex Ramalog 5 型谱仪测量, 激发光束用 4880 Å 或 5145 Å 线, 功率 0.1~0.4 W。背散射组态, 不加任何偏振。样品的掺杂浓度是经过精心考虑的, 使 A 线和 NN 偶的零声子线, 以及它们的声子伴线都尽可能强; 与此同时, Te 的发光线也要求充分显示。具体说, [N] ~ 2 × 10¹⁸ cm⁻³; [Te] ~ 8 × 10¹⁷ cm⁻³。LPE 生长厚 10 μm 的样品层时, 可能有微量的受主 Zn 混入, 但浓度很低。

图 1 所示为 10K 下测得的 PL 谱, 可以看到四对 NN' 双线 ($i = 1, 3, 4, 5$)。孤立 N 的 A 线的双伴线蕴含在 QD 峰中^[4]。位于 2.3096 eV 的 Te⁰ 零声子线, 其双伴线在 (2.2588 eV; 2.2606 eV), 与 Dean 等的测量数据, 就 LO^r 和 LO_{X,N}^r 束缚态而言, 是相符的。(见参考文献[3]中图 2)。

为了看清各类光学声子在 PL 谱上的表现, 我们将 NN' 和 NN' 所在能区以 1:1 大小按原记录图纸绘出, 其中改用符号 LO_{X,N}^r 标记 LO^r 新局域模基态 LO_{X,N}^r, 下标 X, N 表示位于布里渊区 X 点的等电子陷阱 N。相应地, 上述属于 Te⁰ 的新局域模 s 态跃迁发光线 2.2606 eV, 我们在图 1 中改以 LO_{X,T}^r 标记之, 施主波函数也集中在间接带隙导

* 国家自然科学基金资助课题。

† 现在通信处: 上海桑塔纳轿车公司。

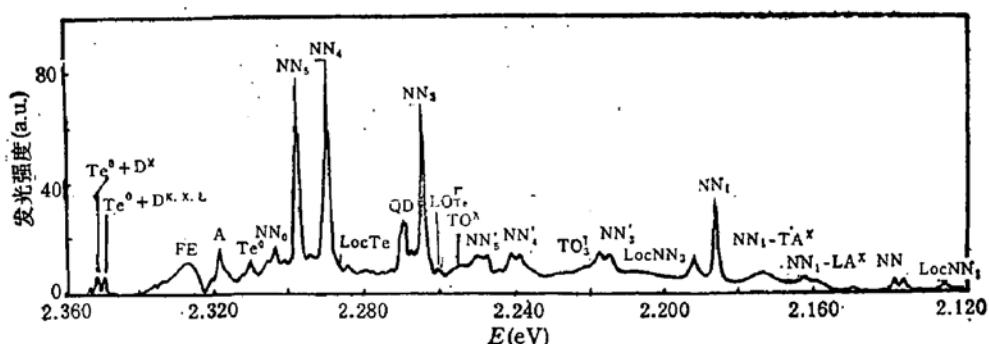


图1 GaP:N(Te) 的 10K PL 光谱。着重观察其中的光学声子双伴线 NN'_1 , NN'_2 , NN'_3 , NN'_5 , (LO_{Te}^r , LO_{XTe}^r) 和包含在 QD 中的 ($A-LO^r$, $A-LO_{XN}^r$)。声子翼的声学声子双伴线为高能翼的 ($Te^0 + D^X$, $Te^0 + D^K, X, L$) 和包含在 QD 内的 (Te^0-D^X , Te^0-D^K, X, L)

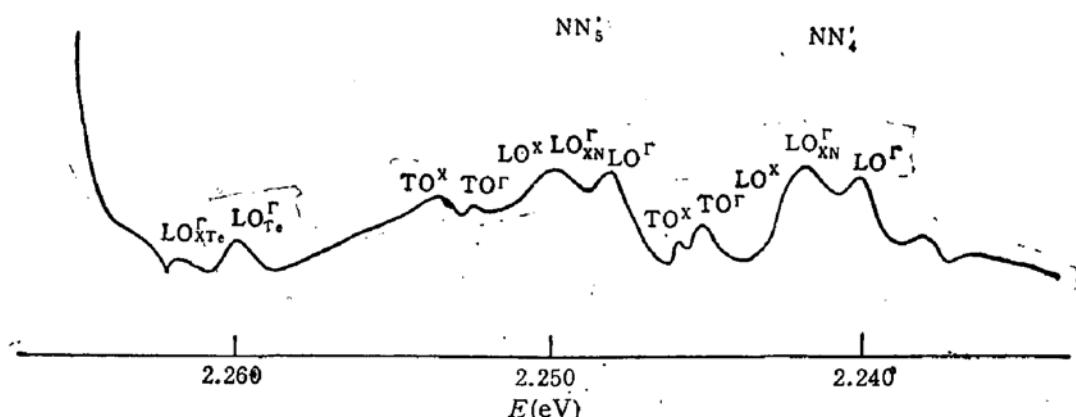


图2 一部分光学声子双伴线的放大图。其中包括 NN_5' , NN_4' 的双伴线和 Te^0 的双伴线(高能端)

带底 $\langle 100 \rangle$ 方向。

图3为喇曼谱测到的各光学声子散射线。可以看到，散射谱上的 LO^r 线顶端显得平坦，联系到图1 PL 谱上 Te^0 发射的 LO^r 声子能量为 50.8 meV，比 NN' 伴线的 49.9 meV 稍大，可能说明 N 和 Te 对 GaP 的 LO^r 声子有不同的影响。更令人感兴趣的是，图3同时显示了 Te 的新局域模散射线和 N 的新局域模散射线，后者在 389.5cm^{-1} 频移处，相当于 48.3 meV 振动能。前者则共有三条散射线可以分辨出来，除 Dean 等喇曼谱上的 $1s \Rightarrow 2p$ (1.2 meV) 外^[3]，在 397cm^{-1} 和 401cm^{-1} 处也有散射。

以上的实验结果似乎可以说明，在 GaP 中不仅施主可有 LO 声子的新局域模，等电子陷阱 N 也可引起类似的局域振动。这与 Dean 等认为等电子杂质没有这种束缚声子的结论是不同的。按照他们首次提出的概念，新局域模与 Elliott 的质量缺陷局域模完全是两回事^[3]。当施主因光激发而跃迁时，其附近产生一个介电效应，使电子-声子的 Fröhlich 互作用对 LO 声子有一个吸引力，将该声子束缚起来。束缚能的数值取决于施主电子能态的跃迁。理论计算给出，在 Te^0 的情况， LO^r 的束缚能在约 70% 的偏离以内与实验相符，是比较成功的。另一方面，为越来越多的研究所证实的 HTL 模型指出^[6]，等电子杂质中心在束缚激子的过程中，先是通过短程势束缚一个初级粒子（通常是电子），然后再以库仑场吸引一个次级粒子（空穴），于是束缚住一个激子。这就是说，存在着只束缚一个电子的等电子中心状态。这种状态与成键之后尚富裕一个电子的中性施主

是十分类似的，似乎不能排除 GaP 中的 N 也束缚 LO 声子，即构成光谱上与新局域模点阵振动相联系的发光或散射。

不过 N 的束缚声子与 Te 的束缚声子表现出一个不同的特点：后者的束缚能 E_B 既与 Te 能级有关，就受到状态对称性的限制，导致喇曼散射中 LO^r 与束缚 LO^r 两线能距为 1.2 meV ($1s \rightarrow 2p$)，而 PL 谱中 LO^r 与 $LO_{X,N}^r$ 两线能距为 $1.9 \text{ meV}^{[3]}$ ($1s \rightarrow 2s$)。本文的测量结果与 Dean 等完全一致。可是就 N 束缚声子与其“本征”模的能距而言，图 1 PL 谱与图 3 喇曼谱上 $E_B = LO^r - LO_{X,N}^r = 1.8 \text{ meV}$ ，二者是相等的，而且 NN_i ($i = 1, 3, 4, 5$) 的双伴线能距皆取此值。这表明光与 N^- 的作用机制不同于与 Te^0 的作用机制。联系到 NN 偶之间存在很强的隧道转移效应^[4]，而且它们的离解能几乎相同^[5]，不妨设想，引起 LO^r 束缚态的 Fröhlich 吸引，来自 N 和 NN 偶的光离解。总之，本文的

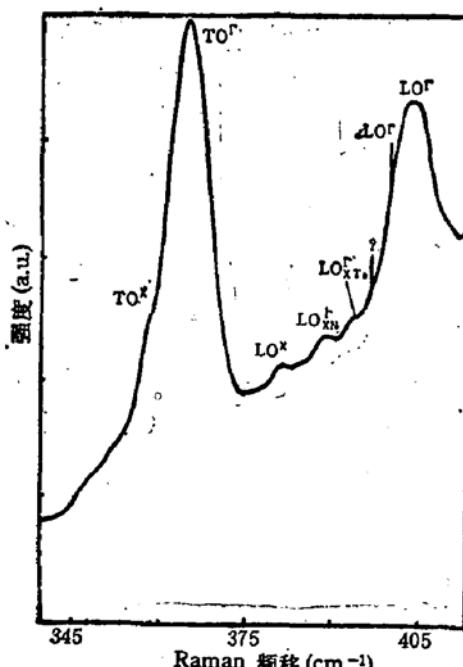


图 3 GaP:N(Te) 的室温喇曼谱。显示各种光学声子散射线和杂质束缚声子散射线 LO_{XZ}^r , LO_{XTe}^r 叠加在 LO^r 低能肩上的两条线，尚未能给出指认

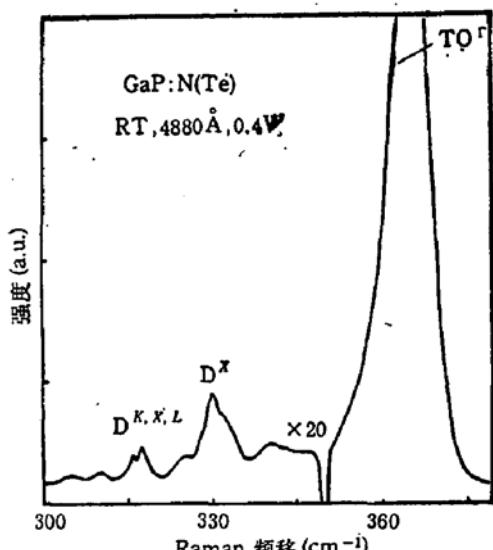


图 4 散射谱上与 Te 联系的组合声学声子双线 (D^2 , D^2, D^2, X, L)

实验结果提示，多年来使人困惑的 GaP:N 发光中的双伴线，可能是 (NN_i - LO^r ; NN_i - LO_{XN}^r)，其中 LO_{XN}^r 指位于 $X\langle 100 \rangle$ 方向 N 的新局域模 LO^r 声子。顺便指出，有的作者将低能声子伴线指认为 LO^X ^[8]，可能与混淆了 LO^X 和 LO_{XN}^r 有关。二者的能量实际上确实非常接近^[9, 10]。

现在我们将 GaP:N(Te) 的光学声子能量列在表 1 中。作为对照，也列出了其他作者的数据，其中 Podor 的收集是相当完整的^[11]。

GaP:N(Te) 中 Te^0 发光的 D 声子翼，是一个罕见而有趣的现象^[4]。D 声子翼表现为双线结构，给现象的解释更增加了一层难处。首先需要给双线以正确的指认才能逐步解释奇特的声子翼。能量较高的线来自 $D^2 = TA^2 + LA^2$ ，根据我们的 PL 谱和 Dean 的观察^[10]，我们已经说明了这一点^[4]。但是对能量较低的线来自布区何处，则一无所知。

表 1

	声子能量 (meV)				
	Hoff 等 ^[9] (GaP; GaP:S)	Podor ^[11]	Dean ^[10] (GaP:Te)	Dean 等 ^[3] (GaP:Te)	本文 (GaP:N, Te)
LO ^r	49.9 ^(a)	49.9 ^(a,c)	50.1 ^(b,c)	50.2 ^(a,b)	50.1 ^(a) ; 49.9(N) ^(b) 50.8(Te) ^(b)
LO ^x	48.5	45.9	48.9	47.0 ^(b)	47.3 ^(a) ; 47.6 ^(b)
TO ^r	45.4	45.3	45.4	45.4 ^(b)	45.3 ^(a) ; 45.5 ^(b)
TO ^x	44.6	43.8	45.9	45.4 ^(b)	44.4 ^(a) ; 44.5 ^(b)
LO ^r _{XTe}				49 ^(a) ; 48.4 ^(b)	48.9 ^(a) ; 49.0 ^(b)
LO ^r _{XN}					48.3 ^(a) ; 48.1 ^(b)
E _{BT}				1.2 ^(a) ; 1.8 ^(b)	1.2 ^(a) ; 1.8 ^(b)
E _{BN}					1.8 ^(a,b)

(a) 用喇曼光谱测量, (b) 用 PL 谱测量, (c) 用红外吸收光谱测量。LO^r_{XTe} 和 LO^r_{XN} 分别为 Te 和 N 的束缚声子。E_{BT} 和 E_{BN} 分别为 Te 和 N 束缚声子相对于“本征”振动态声子的束缚能, E_{BT} = LO^r - LO^r_{XTe}; E_{BN} = LO^r - LO^r_{XN}。

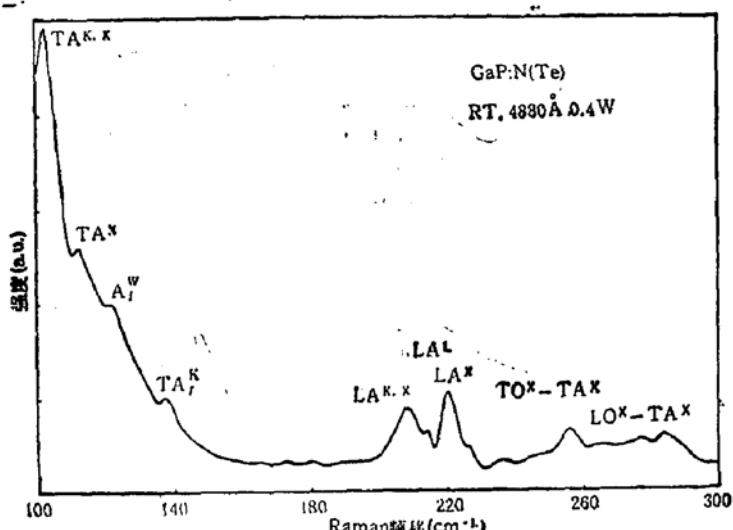


图 5 GaP:N (Te) 的低频移散射谱。其中 $TA^{K,X}$ 和 LA^L 的双声子组合, 可以产生图 4 中 $D^{K,X,L}$ 声子。方括号中的数字表示指认所参考的文献
 A^W 的指认见参考文献[11] $TA^K, TO^X-TA^X, LO^X-TA^X$ 的指认见参考文献[9]

为此, 我们用 0.4W 4880 Å 线较强的激发, 测量了 $TO^r \sim TO^x$ 以下频移区, 结果示于图 4。可见在散射谱上确有一对双线正好与 PL 谱上的 D 声子双伴线一一对应, 其中 331cm^{-1} (41.0meV) 线就是声子翼中的 D^x ; 频移 $316 \sim 317\text{cm}^{-1}$ ($\sim 39.2\text{meV}$) 线是二条非常靠近的双线, 应该就是我们要辨认的 D' ^[4]。Hoff 等计算过双声子态密度分布, 在 320cm^{-1} 附近确有一态密度峰, 与他们测量的 $TA^L + LA^L$ 数据 312cm^{-1} 比较接近。但是按照次近邻离子 (SNI) 模型作的理论预期, 320cm^{-1} 值不能自洽, 所以我们同样没有充分的理由将 D' 认为是 $TA^L + LA^L$ 。

为了弄清 $316 \sim 317\text{cm}^{-1}$ 线所联系的声子临界点归属, 我们进一步测量了 300cm^{-1} 以

下的散射线,如图5所示。GaP声学声子问题至今还有许多不确定的因素,困难之所在是各临界点的声学声子能量十分接近,容易被混淆。另外,沿 $K\langle 110 \rangle$ 方向两支横振动奇特的退简并,使 X 、 L 、 K 各点声子相互溶合,在 $W\langle 210 \rangle$ 附近形成 $(1, 0, 0)$ 、 $(0.5, 0.5, 0.5)$ 、 $(0.75, 0.75, 0)$ 的交错广延区,使分辨工作极为复杂^[11]。对图5的许多散射线,要从中找出 D' 的组成,其结论只能是推断性质的。经过对文献[9]和[11]的详细分析研究,我们对各散射线作出图示的指认,并由此进一步将 D' 指认为涉及三个临界点的双声子组合,即 $D' = TA^{K,X} + LA^L$, 以 $D^{K,X,L}$ 标记之。这样,从 D 声子翼能量的角度考虑,就可以解释双伴线为 $(D^X; D^{K,X,L}) = (TA^X + LA^X; TA^{K,X} + LA^L) - (41.0 \text{ meV}; 39.2 \text{ meV})$, 能距 1.8 meV 。这个指认的确证,尚有待做更细致的工作。

总结本文的内容: 在对掺杂合适的 GaP:N(Te) 进行成功的 PL 和喇曼光谱测量的基础上,参考 Dean 等提出的施主束缚光学声子的新局域模理论,尝试将掺杂 GaP 光谱上的著名双伴线统一指认为 LO^r 和它的束缚模 LO^f , 后者的能量视具体的杂质而定。本文的观点是否成立,尚有待于用掺其它施主的样品,如 GaP:N(S)、GaP:N(Se) 等进行深入的验证。另外,对 Te 的声学声子翼中所含的组合声子,作了初步的判别。

参 考 文 献

- [1] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**, 680(1966).
- [2] Qiang Hong, Xinyi Zhang and Kai Dou, *Phys. Rev.*, **B4**, 2931(1990).
- [3] P. J. Dean, D. D. Manchon, Jr. and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1027(1970).
- [4] 钱佑华、丁磊,半导体学报, **11**(10), 733(1990).
- [5] H. Bottger, "Principle of the Theory of Lattice Dynamics", Chap.2, Sec.2.2.2, p. 100, Physik-Verlag 1983.
- [6] E. Cohen and M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **B15**, 1039(1977).
- [7] P. J. Dean and D. C. Herbert, "Bound Excitons in Semiconductors", Chap. 3 in "Excitons", ed. K. Cho, Springer-Verlag, 1979.
- [8] H. Dai, M. A. Gundersen, C. W. Myles and P. G. Snyder, *Phys. Rev.*, **B37**, 1205(1988-II).
- [9] R. M. Hoff and J. C. Irwin, *Can. J. Phys.*, **51**, 63(1973).
- [10] P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **157**, 655(1967).
- [11] B. Podor, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **120**, 207(1983).

Double Phonon Replica for Photoluminescence Spectra of GaP:N(Te)

Qian Youhua and Ding Lei

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Zheng Siding

(Center of Measurements, Fudan University, Shanghai)

Abstract

According to the Raman spectra and photoluminescence for GaP:N(Te), a preliminary consideration to the formation of double phonon replica is discussed. It is suggested that the doublet-lines is discussed. It is suggested that the doublet-lines relating to the optical phonons may be originated from LO^r and its bound state $LO_{X,N}^r$ on nitrogen isoelectronic traps respectively. Besides, attempts have been made to find out the individual acoustic phonons included in the phonon-combinations which result in the phonon-wings discovered recently.

Key words GaP:N(Te), Photoluminescence, Raman spectra, Double phonon replica