

$Ga_{1-x}Al_xAs$ Raman 散射的共振和反共振

王笑军 张新夷

(中国科学院长春物理所, 长春)

1988年8月22日收到, 1989年9月26日收到修改稿

本文着重研究了 III-V 族混晶半导体 $Ga_{1-x}Al_xAs$ Raman 谱在不同温度下的多级共振行为。分析了二级及多级声子谱增强及产生的物理原因, 从一个新的侧面证实了激子-LO 声子复合体作为 Raman 散射中间态存在的可能性。同时, 还从 Raman 散射张量出发, 对近共振条件下 TO 声子的消失进行了讨论。

主题词 喇曼散射, 喇曼重现谱, 反共振

一、引言

共振 Raman 散射已被广泛地用来研究 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 混晶半导体的声子谱及其特性, 由于其在器件上的重要应用, 这方面的研究已经十分深入, 又由于混晶的无序效应^[1,2], 使得问题的研究变得更为复杂也更有意义。早在 1973 年, J. Shah 等人^[3]就研究了几种不同组分 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 样品的共振 Raman 散射, 他们以激子作为中间能级, 研究了一级散射过程。近年来, 人们在 Raman 散射及发光的研究中较多地注意到了多声子效应。Balkanski 等人在 GaAsP 和 GaInP^[4] 以及 GaAlAs^[5] 混晶中观察到了多声子 Raman 散射, 并用激子-LO 声子复合体作为散射中间态给以解释。黄昆^[6]从理论上阐明了多声子 Raman 散射的可能性。本文研究了不同温度下共振 Raman 散射重现谱 (Raman replica) 的实验结果, 从激子-LO 声子耦合及无序效应的角度讨论了二级谱增强及多声子谱出现的原因, 并对具体的散射机制提出了假设。另外, 在实验上我们还发现, 与某些纯净半导体类似, 在混晶中也出现了共振消失现象。本文从散射张量的分析对 GaAlAs 中 TO 声子的共振消失给予了解释。

二、实验结果

实验中采用 Ar^+ 激光器、He-Ne 激光器或 Ar^+ 激光器泵浦的染料激光器作为激发光源。测试在 JY-T800 型 Raman 谱仪上进行。除特殊说明外, 样品都按直角散射配置放置, 但考虑到 GaAlAs 的折射率较大, 在样品内部既非直角散射, 也非背散射, 实际上可以认为是近背散射配置。实验装置如图 1 所示。样品由液相外延制得, 衬底为 GaAs, 表面为 [001] 面。外延层厚度为 10 微米左右。样品的组分及厚度用扫描电子显微镜测得。

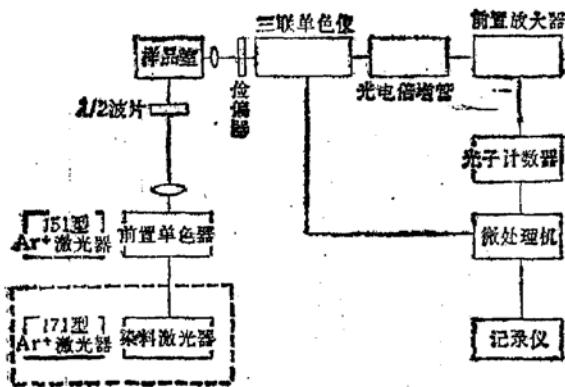
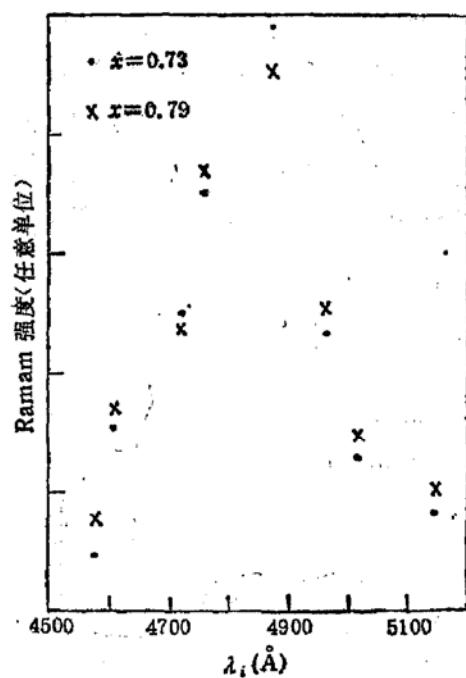
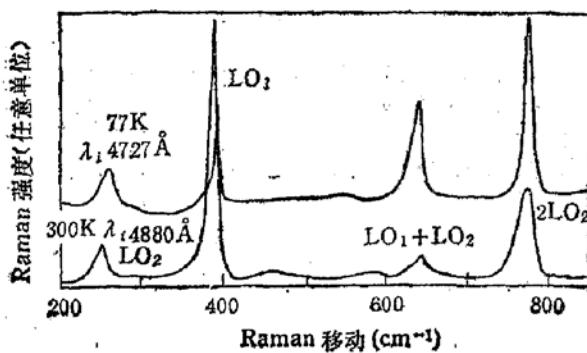
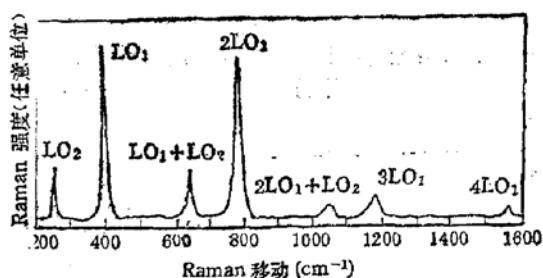


图1 实验装置示意图

图2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 样品 $\text{LO}_1(\Gamma)$ 声子室温下的共振行为。横轴为激发波长

首先利用 Ar^+ 激光器的分立谱线, 对几种不同组分的样品, 在直接带共振条件下, 作了 LO 声子的共振曲线, 如图 2 所示, 从而可知道最佳共振条件。考虑到禁带宽度受温度的影响, 在 300K 和 77K 下, 我们分别以 Ar^+ 激光器的 4880 \AA 和 4727 \AA 作为入射光来实现近共振条件, 测得 $x = 0.75$ 样品的 Raman 散射一级谱及二级谱, 如图 3 所示。从图 3 明显可见, 二级谱在低温下显著变强, 2LO_1 (类 AlAs) 和 LO_1 (类 AlAs) + LO_2 (类 GaAs) 相对于 LO_1 和 LO_2 增强很多。在较强的共振条件下, 我们看到了多至四声子参

图3 $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ 样品在相同共振条件 (77K, 4727 \AA 激发和 300K, 4880 \AA 激发) 下的 Raman 谱图4 $\text{Ga}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{As}$ 样品在 300K, 4880 \AA 激发下的 Raman 谱

与的高阶 Raman 谱, 如图 4 所示。我们注意到, 在一定的条件下, 二级谱可以很强, 甚至超过一级谱, 但三级谱以上的高阶谱总是比较弱的。因此, 相应的一级谱与二级谱的强度之比和二级谱与三级谱的强度之比, 总是后者很大于前者。

另一方面, 我们也注意观测了共振情况下 TO 声子的行为。我们发现, 如样品仍按直角散射配置放置(在样品内部实际上可以看成是近背散射配置), 当入射光和散射光的

偏振方向均平行于散射平面时, LO 声子变得很弱, 从而可以观测到 TO 声子的 Raman 散射。在这种情况下, 用不同激发波长得到的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 样品的 Raman 散射如图 5 所示。我们看到, 在不是很强的共振条件下, 逐步远离共振条件(即激发波长变长), TO 声子强度逐渐减弱直至消失, 在某一波长处出现极小值, 即所谓反共振。图 6 是 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x = 0.70$ 和 $x = 0.79$) 样品中, TO₁ 声子的反共振行为。

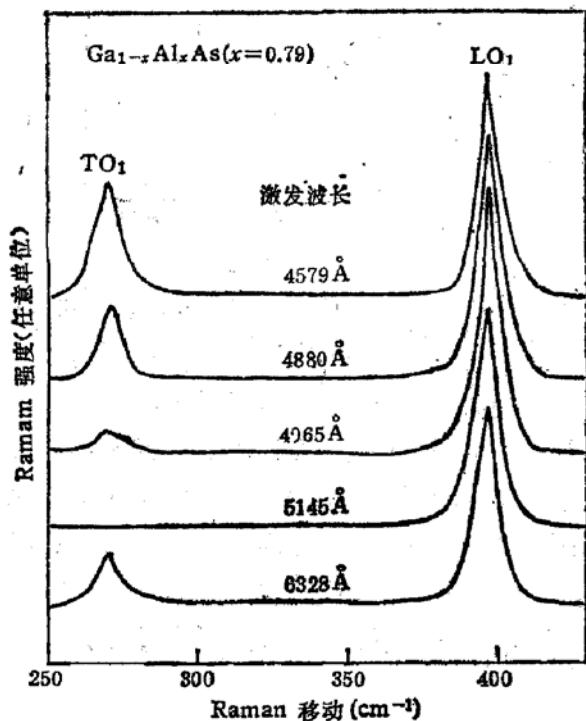


图 5 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x = 0.79$) 样品的 Raman 散射, 入射光与散射光的偏振方向与散射平面平行

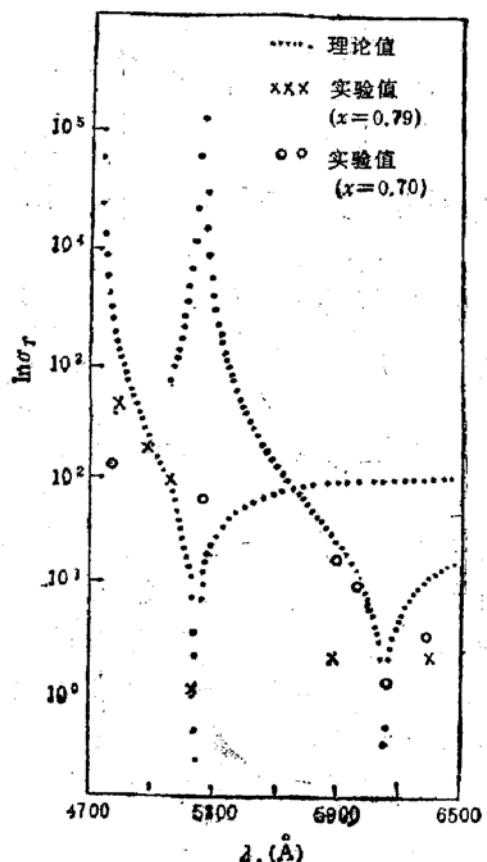


图 6 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 样品 ($x = 0.79$ 和 0.70) 中 TO_1 声子的 Raman 散射截面 σ_T 与激发光波长的关系 ····· 理论值 ××××× 实验值 ($x = 0.79$) ○○○○○ 实验值 ($x = 0.70$)

三、分析与讨论

我们知道, 间接带的共振 Raman 效应不明显甚至看不到^[3,7]。我们通常讨论的都是对 Γ 点的直接带共振, 按 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 带宽公式^[8]

$$E_r(x) = 1.425 + 1.267x + 0.338x^2(\text{eV})$$

对 $x = 0.75$ 的样品, 我们有 $E_r = 2.565 \text{ eV}$ (此时 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 已成为间接带型半导体, 从而避免了共振荧光)。以 4880 Å 和 4727 Å 入射都形成近共振条件。从 300 K 到 77 K , E_r 的变化量 $\Delta E_r = 84 \text{ meV}$ (采用 GaAs 和 AlAs 能带的温度系数, 对 x 插值计算而得), 而入射光 4880 Å 和 4727 Å 的能量差值 $\Delta \hbar\omega_r = 82 \text{ meV}$ 。这样, 两个温度下的共振条件相同。从实验结果(见图 3)我们清楚地看到, 与 300 K 时相比, 在 77 K 下, 二

级谱较一级谱明显地相对变强。这与通常情况下二级谱的增强更依赖于温度的提高是不一致的。另外在低温下，各级散射的声子强度应呈近泊松分布，图 3 所示实验结果显然与这种分布不符。当然，共振激发可使某级声子谱增强，但在我们的实验中，77K 和 300K 时的共振条件相同，因此共振并不能解释低温下二级谱的增强。通常的一级和二级 Raman 散射过程如图 7(a) 所示，入射光频率为 ω_i ，散射产生一个或二个声子分别得到一级和二级 Raman 散射信号。这种过程不能解释上述实验结果。为此，我们提出了采

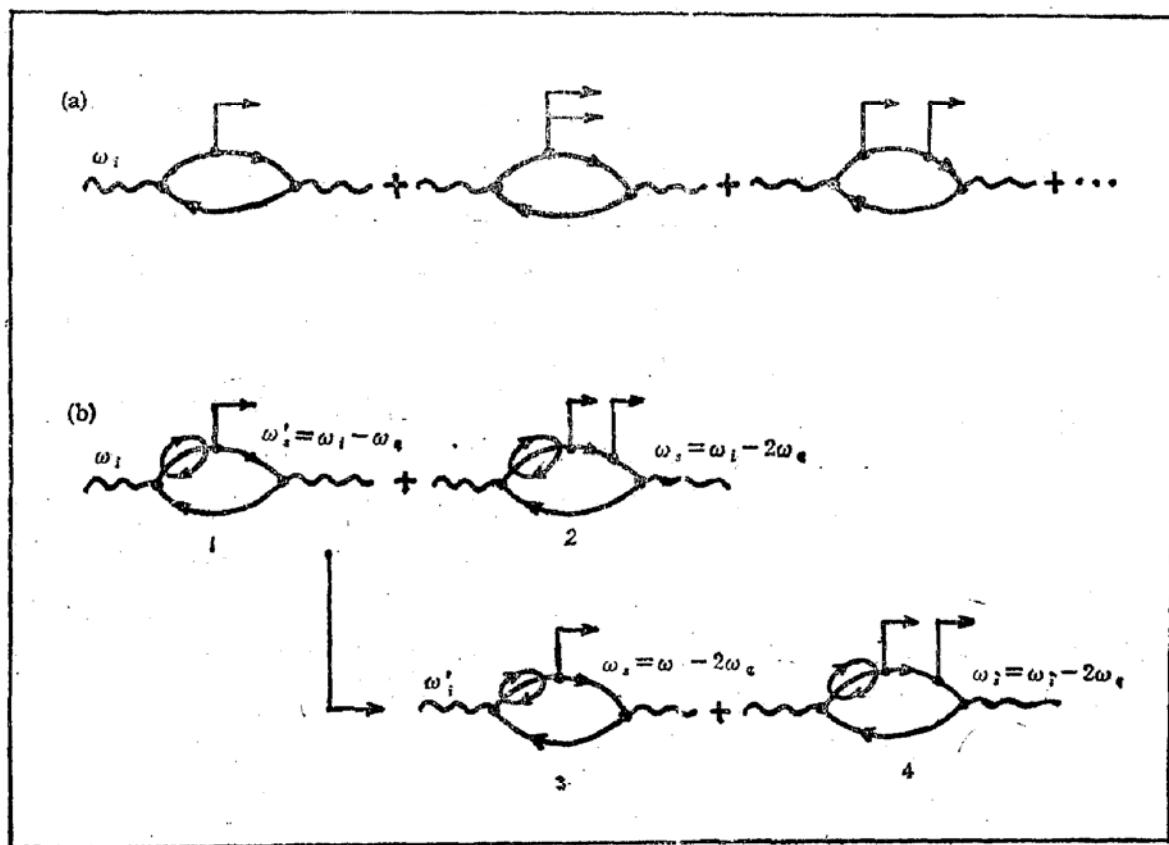


图 7 通常的一级和二级 Raman 散射 (a) 和激子-LO 声子复合体作为中间态的 Raman 散射 (b)

用激子-LO 声子复合体作为中间态的 Raman 散射的具体机制, 如图 7(b) 所示。首先, 入射光 ω_i 与激子-LO 声子复合体能级发生散射光共振^[1], 给出通常的一级 Raman 散射 ω'_s (图 7(b), 1) 及其重现谱(2), 同时, 散射光 $\omega'_s = \omega_i - \omega_e$ 又可看作一个散射的中间过程作为入射光 ω'_s 与复合体能级发生入射光共振^[2], 给出二级 Raman 散射(3)及与第一过程一样的重现谱(4, 与 2 相同)。这样我们看到, 二级谱实际上是激子-LO 声子复合体的一次散射以及二次级联散射的迭加。由这几种散射过程, 最后得到的都是散射光 $\omega_s = \omega_i - 2\omega_e$ 。如果所有的 ω'_s 都参与第二个过程, 那么最后给出的将只有二级谱。实际上当然不可能, 况且也不可能所有的入射光子 ω_i 都与复合体相互作用。但按上面的分析, 在我们所讨论的温度范围内, 可以认为激子-LO 声子的耦合强度与温度无关^[10], 那么在低温下, 激子-LO 声子复合体的态密度将变大, 增强了入射光与复合体的共振散射, 同时也使得 ω'_s 参与入射光共振的几率增大, 这样二级谱在低温下就可以相对增强, 并有可能超过一级谱。上述讨论也从一个新的侧面支持了混晶中激子-LO 声子复合体作

为散射中间态的假设。对于二级以上的多声子谱，一般不可能是一次散射的结果，因此其强度相对要弱得多。

如图 4 所示，我们在 GaAlAs 混晶中第一次观测到了多至四个声子参与的高阶 Raman 散射。对于这种多声子现象，我们可用混晶中的晶格弛豫来解释。在混晶中，替代无序造成了一种新的晶格弛豫机制^[11]。如图 8 所示，处于中心原子上的某个电子从成键状态跃迁后，破坏了原来的键平衡，与周围原子之间的键长将发生变化，而在混晶中，某一中心原子周围的原子种类分布是无序的，因此周围的键长将发生不同程度的变化，中心原子的平衡位置将产生位移，从而引起晶格弛豫。在一般的 Raman 散射中，散射前后电子状态是相同的，不存在晶格弛豫，但在共振或近共振情况下，散射中间态的寿命较长，可

超过晶格振动的周期，因此可能存在晶格弛豫效应，使 Raman 散射光谱出现多声子结构^[6]。综上分析，就可以很好地理解在 GaAlAs 混晶的 Raman 光谱中所观测到的多声子现象。这种新的晶格弛豫机制，尽管不能解释低温下二级谱的增强，却可以很好地解释共振 Raman 中的多声子效应。

下面我们分析一下 TO 声子的消失现象。我们认为，这是 TO 声子的反共振行为，即 Raman 散射截面中共振项和非共振项的相消干涉。我们知道，考虑到散射过程的各种可能的时间顺序，一级 Raman 张量共有六项^[12]，其中只有一项在入射光 $\hbar\omega_i$ 接近禁带宽度 E_g 时产生二级发散，其余五项则为二个一级发散和三个不发散项，按 Ralston *et al.*^[13] 和 Damen *et al.*^[14] 对 CdS 和 Si 的处理，我们把二级发散项作为共振项，其它五项对整个布里渊区积分后作为一有效矩阵元 B （常数），而二级发散项 R_s 对布里渊区积分后可近似表示成

$$R_s \sim \frac{A\omega_s^2}{(\omega_s - \omega_i)^2},$$

TO 声子的 Raman 散射截面 σ_T 则可近似写成

$$\sigma_T \sim \left[\frac{A\omega_s^2}{(\omega_s - \omega_i)^2} + B \right]^2$$

其中， A 为常数， $\omega_s = E_g/\hbar$ 。这样，在某些情况下，如果 A 和 B 符号相反，对某一入射光 ω_i 将出现 $\sigma_T \sim 0$ ，即导致 TO 声子的反常消失。

我们用上述表达式对实验结果进行拟合，估计了发生 TO 声子共振消失的激发光频率。如图 6 所示，对 $x = 0.70$ 和 0.79 两种样品， TO_1 声子的共振消失分别发生在入射光波长 λ_i 为 6100 \AA 和 5200 \AA 附近，约在导带下 0.56 eV 和 0.26 eV 左右。

四、结 论

实验中发现低温下，二级声子谱强度相对增加，支持了混晶中存在激子-LO 声子复合体的假设。混晶中一种新的晶格弛豫机制导致了共振 Raman 散射的多声子效应。与

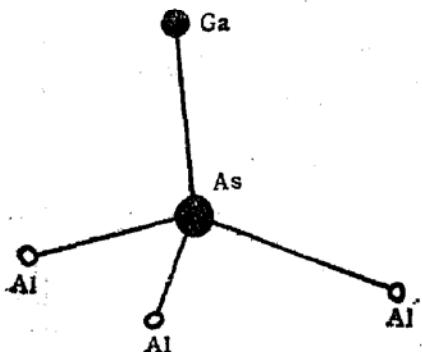


图 8 GaAlAs 四面体结构模型

单纯化合物类似, GaAlAs 混晶中出现了 TO 声子的共振消失, 此为 Raman 散射截面中的共振项和非共振项的相消干涉所致。

参 考 文 献

- [1] Wang Xiao-jun and Zhang Xin-yi, *Solid State Communications*, **59**, 869(1986).
- [2] P. Parayanthal and Fred H. Pollak, *Phys. Rev. Letters*, **52**, 1822 (1984).
- [3] Jagdeep Shah et al., *Phys. Rev.*, **B7**, 348 (1973).
- [4] M. Balkanski, L. M. Falicov, C. Hirlimann and K. P. Jain, *Solid State Communications*, **25**, 261 (1978).
- [5] M. Balkanski, C. Hirlimann and J. F. Morhange, Int. Conf. on Lattice Dynamics, Paris (1977), Flammarion, Paris, 1978, p. 174.
- [6] 黄昆, 物理学进展, **1**, 31(1981).
- [7] P. B. Klein, Jin-Joo Song, R. K. Chang and R. H. Callender, Proc. 3th Int. Conf. on Light Scattering in Solids, Ed. by M. Balkanski, R. C. C. Leite and S. J. S. Porto, Flammarion, Paris, 1976, p. 93.
- [8] 黄美纯, 发光与显示, No. 1, 1(1981).
- [9] J. Reydellet and J. M. Besson, *ibid* [7], p. 59.
- [10] K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc.*, **A204**, 406 (1950).
- [11] Wang Yong-liang, Gu Zong-quan and Huang Kun (Kun Huang), *Kexue Tongbao*, **27**, 18(1982).
- [12] R. Loudon, *Adv. in Phys.*, **13**, 423(1964).
- [13] J. M. Ralston, R. L. Wadsuck and R. K. Chang, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 814 (1970).
- [14] T. C. Damen and J. F. Scott, *Solid State Communications*, **9**, 383 (1971).

Resonance and Anti-Resonance of Raman Scattering in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

Wang Xiaojun and Zhang Xinyi

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

Abstract

This paper has mainly studied the resonant behaviour of multi-order Raman spectra in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ at different temperatures. The physical mechanism about the enhancement of the second and the higher order Raman scattering is analysed, and a new evidence for the possible intermediate state of Raman scattering—an exciton-LO phonon complex is given. Also, the anti-resonant phenomenon of TO-phonon under near-resonant condition has been discussed by analysing scattering tensors.

Key words Raman scattering, Raman replica, Anti-resonance