

## GaP:N(Te) 中束缚激子发光的 声子翼现象\*

钱佑华 丁磊†

(复旦大学 物理系)

1989年12月26日收到

在 GaP:N(Te) 的光致发光谱 (PL) 上, 第一次发现了  $\text{Te}^0$  束缚激子发光伴生的声子翼, 其中参与的声子是 Dean 曾经提出的 D 声子<sup>[1]</sup>. 对实验结果尚未有肯定的解释. 另外, 对掺杂 GaP PL 谱上熟知的双伴线, 提出了有助于澄清问题的见解.

**主题词** GaP:N(Te), 声子翼, QD 发光峰,  $\text{LC}_{100}$  局域模

本文报道在 GaP:N(Te) 的低温光致发光谱 (PL) 上, 第一次观察到与  $\text{Te}^0$  直接有关的束缚激子 (BE) 复合发光的声子翼. 经初步分析认为, 该声子翼是由组合的纵、横声学声子参与发光而产生. 这种组合声子正是 Dean 提出的 D 声子<sup>[1]</sup>. D 声子翼具有两个费解的特点: (1) 两翼都是双线; (2) 高能翼竟然位于间接带隙以上. 用低能翼双线与孤立 N 束缚激子发光 A 线的叠加, 可以满意地解释  $\text{NN}_1$  零声子线高能侧一条形状复杂谱线(我们称之为 QD 线)的线形. 在 GaP:N(Te) 体系的光学声子方面, 我们的 PL 谱还显示施主 Te 和等电子杂质 N 的双掺, 能诱发丰富的 N BE 双伴线. 由此推想, 至今尚无一致看法的 GaP:N 中声子双伴线, 其中的能量较小声子, 可能是束缚在 N 和 Te 上的光学声子, 即一种杂质束缚声子.

当年 Dean 在研究掺施主的 GaP 时, 发现有一种 D 声子存在, 其能量一概为  $40.6 \pm 0.2 \text{meV}$ , 而与 VI 族元素的品种无关. 他还指出, D-吸收的强度与  $\text{TA}^x$  和  $\text{LA}^x$  声子伴线强度成正比. 然而, 在掺 Te 的 PL 谱上, 他并未找到与  $\text{Te}_D$  对应的伴线结构<sup>[2]</sup>. 20 多年来, 几乎没有关于 D 声子的认真探讨见诸报道.

PL 谱的测量在 10K 下进行. 激发光为  $\text{Ar}^+$  激光器的 4880 Å 线, 5W 输出功率, 聚焦至 200 μm 左右照射于样品. JY1500 型高分辨率单色仪分光, 冷却的 RCA31034 GaAs 阴极光电倍增管探测荧光信号. XY 记录仪按波长扫描的原图长 126cm, 变换成能量分度如图 1 所示. 整套光谱测量系统的能量精度为  $\leq \pm 0.2 \text{meV}$ .

图 1(b) 为第一个样品的 PL 谱. 该样品掺 N 和 Te 的浓度分别为  $[\text{N}] \sim 2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ;  $[\text{Te}] \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 还可能含少量 Zn. LPE 层的厚度约 10 μm. 从这张谱上可以看到格外清晰的  $\text{NN}_1$  的  $\text{TA}^x$  和  $\text{LA}^x$  伴线, 其能量分别为 13.4meV 和 26.5meV, 与

\* 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.

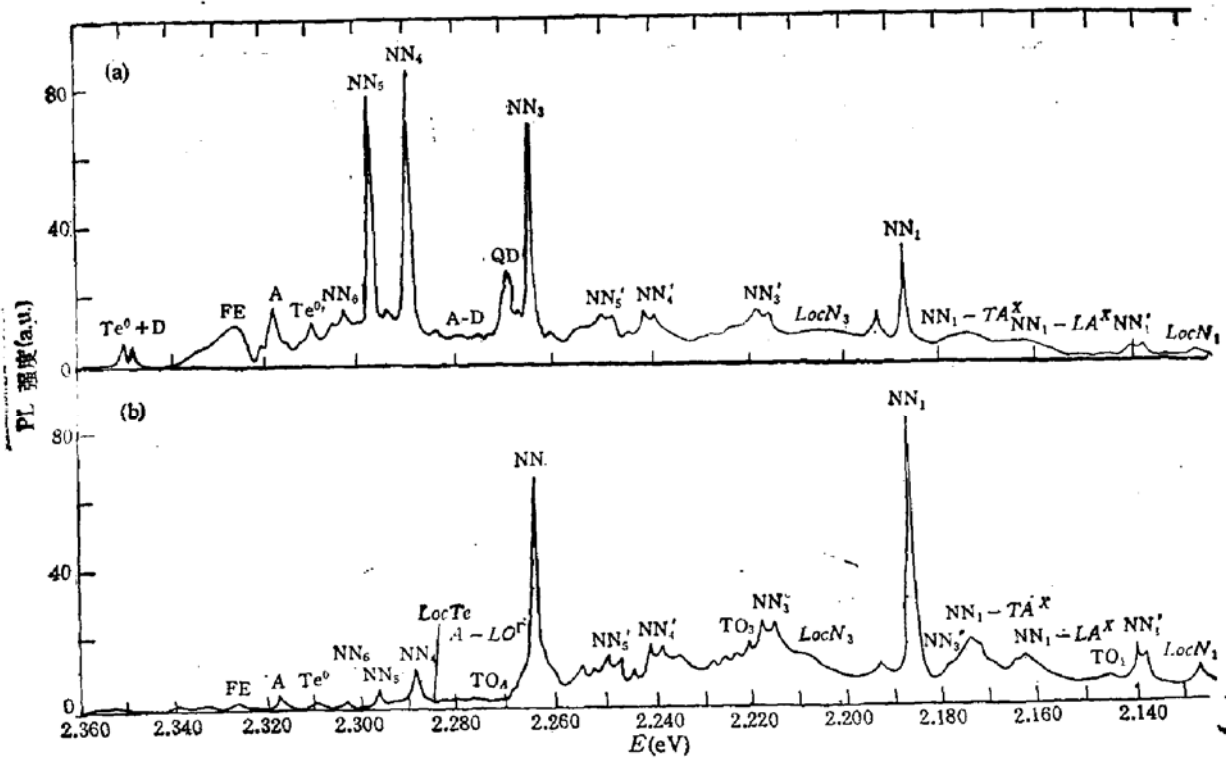


图1 不同掺N和Te浓度 GaP:N(Te)的10K光致发光谱. (a)  $[N] \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ;  $[Te] \sim 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . (b)  $[N] \sim 2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ;  $[Te] \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 连续波 Ar<sup>+</sup> 激光 4880 Å 线激发. 原图能量分辨率优于 0.2meV

许多作者给出的数据完全一致<sup>[2]</sup>. 在  $NN_3$  零声子线的高能侧, 可以看到一个令人瞩目的肩结构, 它与  $Te^0$  束缚激子的零声子发光能距为 41meV 左右, 与 D 声子的能量相符. 为了检验此肩结构是否确与  $Te^0$  上 BE 发光时伴生一个 D 声子发射有关, 预期到适当增加  $[Te]$  并减小  $[N]$  (降低 N 的浓度猝灭效应) 将可使肩结构增强, 我们测量了第二个样品, 其掺杂浓度为  $[N] \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ;  $[Te] \sim 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 果然, 我们看到它发育成一个线形复杂的峰结构, 标记为 QD 线, 示于图 1(a).

鉴于文献发表的 PL 谱历来只报道带隙以下至最高束缚激子线的谱线分布状况, 而很少给出带隙及带隙以上的发光线, 甚至往往连自由激子 (FE) 带也不报道, 我们有意将短波长一端的扫描起始点定为 5200 Å (2.3842eV) (图 1 中未画出). 结果如图 1(a) 所示, 我们非但看到了 FE 带, 而且在公认的 10K 带隙以上的地方, 观察到象 N 声子伴线那样的一对双线 2.3504eV 和 2.3486eV, 能距 1.8meV. 相对于  $Te^0$ , 双线的能距分别为 40.8meV 和 39.0meV, 恰巧是 D 声子的能量. 于是初步形成了 D 声子伴线是一对双线, 其本质是  $LA^X + TA^X$  这样一个概念. 高能双线事实上或许是  $Te^0$ BE 吸收一个  $D^X$  声子后复合发光所生成的高能翼.

进一步的论证自然是要求解释为何  $Te^0$ BE 的  $D^X$  声子低能翼表现为 QD 那样的奇特线形. 在图 1 中, A 线位于  $Te^0$  的上方 7.6meV 处, 与 Dean 的测量完全一致. 图中  $NN_i'$  双伴线与零声子线  $NN_i$  ( $i = 1, 3, 4, 5$ ) 的能距还反复给出  $LO^r$  声子能量为 49.9meV, 也与历来众多作者的数据完全一致. 这样, 孤立 N 的 BE (A 线) 所产生的  $LO^r$  及另一未知伴线 X (二者能距也是 1.8—2.0meV), 其能量位置就正好落在 QD 峰内. 将  $Te^0$  的低能

翼双线 ( $Te^0-D'$ ;  $Te^0-D^x$ ) 与 A 线的双伴线 ( $A-X$ ;  $A-LO^r$ ) 叠加起来去构成 QD, 最佳拟合在 (2.2701eV; 2.2683eV) 和 (2.2690eV; 2.2673eV) 时达成, 如图 2 中虚线所示。可见, 这样的解释是相当成功的, 拟合还要求  $Te^0$  低能翼双线的强度比带隙以上的那对高能翼约大 1.26 倍, 而 A 伴线的强度则与  $NN_i (i = 1, 3, 4, 5)$  相仿。半宽皆可相互参照。

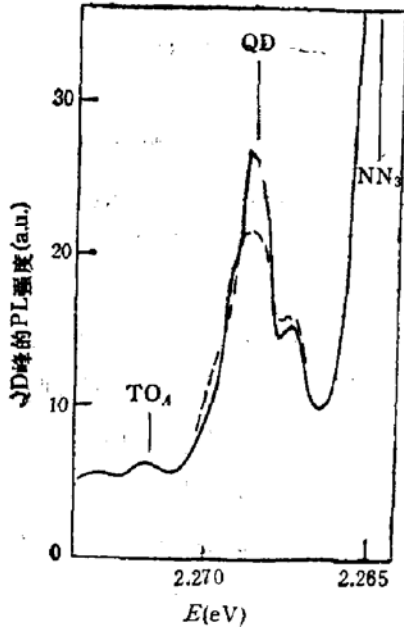


图 2 QD 峰线形的放大图(见图 1(a)). 实线为测量线形; 虚线为 ( $A-X$ ;  $A-LO^r$ ) 与 ( $Te^0-D'$ ;  $Te^0-D^x$ ) 的最佳叠加拟合

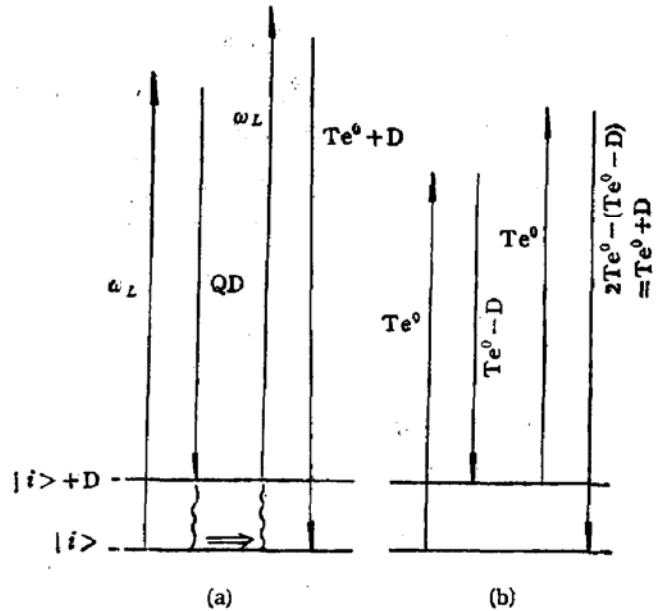


图 3 产生增强高能翼的可能过程示意图  
(a)  $Te^0$  受激态中反常增高的  $D^x$  声子居留数  
(b)  $2Te^0 - (Te^0 - D)$  的“CARS”过程

以上对高能双线和 QD 峰的 D 声子翼指认, 从能量密切相符的角度来看, 似乎是可行的。到目前为止, 我们还找不出第二种更好的指认。对测量过程的严格查验, 也未发现任何漏洞。但是, 上述分析的一个难以讲清的疑点是: 在低温下, 发光中心吸收声子的几率理应比它发射声子的几率小得多, 何以出现强度与低能翼处于同一量级的高能翼? (二者强度之比仅仅是 1.26:1!) 这是一个全新的问题, 要求从理论上作出定量的解释, 看来很不容易。无论如何, 在这个问题得到令人满意的说明之前, 声子翼指认只能算是一个初步的设想。

在声子翼指认的前提之下, 对反常增强的高能翼的一种定性说明是: 作为间接带隙半导体 GaP 中的等电子陷阱 N, 其波函数随浓度的增加而向布区中心  $\Gamma$  点伸展。当掺 N 甚少时, 局域化的波函数主要集中在 X 点附近。正因为这样, 在轻掺 N 而只产生孤立 N 发光 A 线的那些 PL 谱上, 声学声子  $TA^x$  和  $LA^x$  的伴线总是比较强, 这是一系列文献所报道的一个事实<sup>[2]</sup>, 说明间接复合总是伴随声子的发射, 以维持动量守恒 (MC)。现在从我们的图 1(a) (b) 两张谱上看到的情况不是如此, 而是掺 N 少的 (a) 谱, 其声学声子  $TA^x$ 、 $LA^x$  的伴线反而较弱 (例如  $NN_1$  的  $NN_1-TA^x$ ,  $NN_1-LA^x$ ), 唯一的原因只能在此谱掺 Te 较多中去寻找。设想施主 Te 对这些本该由 N 和 NN 偶发射的声学声子 (AP) 有较强的俘获和束缚能力, 使这些声子不是参与 N 的发光, 而是在此之前使转移到  $Te^0$  上, 使 Te 实际上存在  $Te^0 + BE$  和  $Te^0 + BE + AP$  两种状态, 后者为受激态。当激发光束的功率较大时, 受激态的居留数可以相当高, 体系处于高度的非平衡状态, 从而使吸收声子

的高能伴线达到与发射声子的低能伴线强度可以比拟的程度,如图 3(a) 所示。另外,另一种可能性也是存在的。在这种过程中,高能翼是一种二级效应,  $\text{Te}^0$  的零声子发光线在其中起重要作用: 两个相干的  $\text{Te}^0$  光子与 QD 光子差成  $2\text{Te}^0 - (\text{Te}^0 - D) = \text{Te}^0 + D$ , 也产生高能伴线。如图 3(b) 所示, 它事实上具有类似反斯托克斯 Raman 散射 (CARS) 的性质。热发光与共振散射的区别仅在于中间态的寿命时间,有时很难区分,是一个有过争议的问题<sup>[3]</sup>。总之,本文首次观测到的间接带隙以上  $\text{Te}^0\text{BE}$  发光中  $D^x$  声子高能翼的实验结果,其物理根源尚有待于进一步研究。

除以上所指认和讨论的  $\text{Te}^0\text{BE}$  发光的  $D^x$  声子翼外,图 1 还显示了特别清晰而丰富的 N BE 光学声子双伴线。对这些著名的彼此能距为 1.8—2.0meV 双伴线  $\text{NN}'_i$  的指认,至今尚无定论,疑问集中在能量小的那个声子,究竟是什么声子?<sup>[4]</sup> 长期以来众说纷纭。Hopfield 等将它笼统地标记为  $\text{NN}'_i-X$ , 意指某种 X 边界声子<sup>[5]</sup>。(我们在上面的叙述中仿此) Hoff 等给出 GaP 的 K 点有较高的声子态密度<sup>[6]</sup>, Wolford 等据此意欲指认其起源于 K 点的 LO, 即  $\text{LO}^K$ <sup>[7]</sup>。后来 Schwabe 等指认小能量声子是他们样品中剩余硅杂质束缚的  $\text{TO}^X$ <sup>[8]</sup>。最近, Dai 等明确地指认其为  $\text{LO}^X$ <sup>[2]</sup>。这里只是举了一些例子,其他各式指认可能更多。我们从解释高能声子翼的尝试中得到启示,掺等电子杂质或浅施主的间接带隙半导体中,杂质-束缚激子-束缚声子体系在间接光跃迁行为中似乎起着很重要的作用。其中的束缚声子并不对应于通常所说局域模振动,而是一种新的局域模,起源于杂质原子受激时对晶体本征 LO 声子的一种 Fröhlich 吸引<sup>[9]</sup>。Dean 等有一项早期工作,可惜未引起人们足够的注意<sup>[10]</sup>,其中针对这种电子-声子相互作用机理所作的理论计算,很好地解释了 GaP 中  $\text{LO}^T$  被  $S^0$  和  $\text{Te}^0$  束缚所具有的束缚能。他们关于 GaP:Te 的 PL 谱测量结果也证明,  $\text{LO}^T$  与束缚后的基态  $\text{LO}^T_0$  间距正好是  $1.9 \pm 0.2\text{meV}$ , 与本文图 1 各双线的能距完全一致。由此我们希望这个长期悬而未决的掺杂 GaP 中发光双线问题,能逐步澄清为  $(\text{LO}^T, \text{LO}^T_{Xloc})$ , 其中  $\text{LO}^T_{Xloc}$  表示被杂质束缚于布区 X 方向的  $\text{LO}^T$  声子而产生的一种新的局域模,它与  $\text{LO}^X$  是完全不同的。顺便指出,对 GaP 中  $\text{LO}^X$  能量所报道的数据十分分散,低者为  $370 \pm 2\text{cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 高者达  $391\text{cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, 其原因据我们的看法就在于混淆了  $\text{LO}^T_{Xloc}$  和  $\text{LO}^X$ 。我们最近的 Raman 测量既得到  $\text{LO}^X$ , 也得到与本文一致的  $\text{LO}^T_{Xloc}$  散射线<sup>[12]</sup>。同时,还对本文 D 声子双线的临界点归属作出了辨认。

### 参 考 文 献

- [1] P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **157**, 655(1967).
- [2] Honghai Dai, M. A. Gundersen, C. W. Myles and P. G. Snyder, *Phys. Rev.*, **B37**, 1205(1988--11).
- [3] M. Cardona, «固体中的光散射»第一章,22页,(M. Cardona 主编),康正瑜,毛佩芬译,1986年,科学出版社。
- [4] 郑健生等,半导体物理进展与教学,267页,(黄昆, 谢希德等著),高等教育出版社(1989年12月)。
- [5] J. J. Hopfield, P. J. Dean and D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **158**, 748(1967).
- [6] R. M. Hoff and J. C. Irwin, *Can. J. Phys.*, **51**, 63(1973).
- [7] D. J. Wolford, B. G. Streetman, Shui Lai and M. V. Klein, *Solid State Commun.*, **32**, 51(1979).
- [8] R. Schwabe, I. Streit, F. Thuselt and K. Unger, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **117**, 625(1983).
- [9] P. J. Dean and D. C. Herbert, *Excitons* (ed. K. Cho) Chap. 3, p. 152, Springer-Verlag, 1979.
- [10] P. J. Dean, D. D. Manchon, Jr. and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **25**, 15, 1027(1970).
- [11] B. Podor, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **120**, 207(1983).
- [12] 钱佑华,丁磊,郑思定,半导体学报(将发表)。

## Phonon Wing Phenomenon of Tellurium Bound Excitons in Photoluminescence Spectrum of GaP: N(Te)

Qian Youhua and Ding Lei

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)*

### Abstract

A kind of phonon wing phenomena related with neutral Te bound excitons in the photoluminescence spectra of GaP: N(Te) is reported for the first time. The phonons involving in the wing emissions seem to be the D-phonon observed by Dean. Besides, opinions concerning the assignment to the well known luminescence doublets in doped GaP are proposed, which might be helpful to clear up some confusions in the problem.

**Key words** GaP: N(Te), Phonon wing, Luminescence peak QD, Local-mode  $LO_{\text{Te}}^{\Gamma_1}$