

GaP:(N)的背景光谱和发光尖峰*

江炳熙 林秀华 方江陵

(中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海, 200083; 厦门大学物理系, 福建, 厦门, 361005)

摘要 获得高分辨 GaP:(N) 光致发光光谱, 观察到等电子陷阱束缚激子发光中 LO(Γ) 和 loc 多声子发射, 其强度分布符合泊松分布。将声子伴带区分为直接光跃迁和间接光跃迁, 并进行了相应讨论。还观察到局域声子效应——光谱相似定律和相当显著的背景光谱。

关键词 GaP:(N), 发光光谱, 激子发光。

引言

尽管已有许多关于 GaP:(N) 发光光谱的报道^[1~11], 但仍有一些问题尚不清楚。由于 N 和 NN_i 等电子陷阱束缚激子辐射复合谱线异常丰富, 且互相重叠, 难以辨认, 此外, 背景光谱亦常被忽略, 也影响到光谱分析的正确性。另一方面, 等电子陷阱是深中心杂质, 与 X₁ 导带谷相关的强束缚电子态波函数在 K 空间是扩展的(主要集中在较平坦的 X₁ 谷附近和 Γ_1 谷), 而弱束缚的空穴可视为局域在价带 Γ_{15} 顶的 Bloch 态。故激子辐射复合可视为从电子态到空穴态的跃迁, 这样, 应区别直接跃迁与间接跃迁两种过程。我们对此进行了讨论。

1 样品与实验方法

本文测试用的样品是在掺 Te GaP n 型单晶(111)晶面衬底上用 LPE 法生长的 300~400nm 掺 N 外延层。用 Ar⁺ 激光器 CW 488nm 线进行带-带激发。样品发射的光经 Spex-1403 双光栅单色仪分光后, 由电致冷却的 C-31034 光电倍增管接收, 然后由光子计数系统 Datamate 测量记录。单色仪狭缝为 50 μ m, 即狭缝光谱宽度为 0.6cm⁻¹。光栅扫描步长为 1cm⁻¹, 积分时间为 0.5s。通常用 100mW 激发, 锐谱线的最大强度可达 10⁶ 计数/s。为了观察光谱变化, 我们改变激发功率(5~200mW)和温度(20~77K), 还研制了阻尼最小二乘法光谱曲线拟合程序, 用于分辨重叠的谱带, 并求出各谱带的高度、半高宽度和积分强度。

2 结果与讨论

2.1 高分辨发光光谱

图 1 示出孤立 N 和不同间距 N-N 对等电子陷阱上束缚激子辐射复合的谱线, 包括了

* 中国科学院红外物理国家重点实验室和福建省自然科学基金资助项目
本文 1994 年 9 月 5 日收到, 修改稿 1995 年 1 月 23 日收到

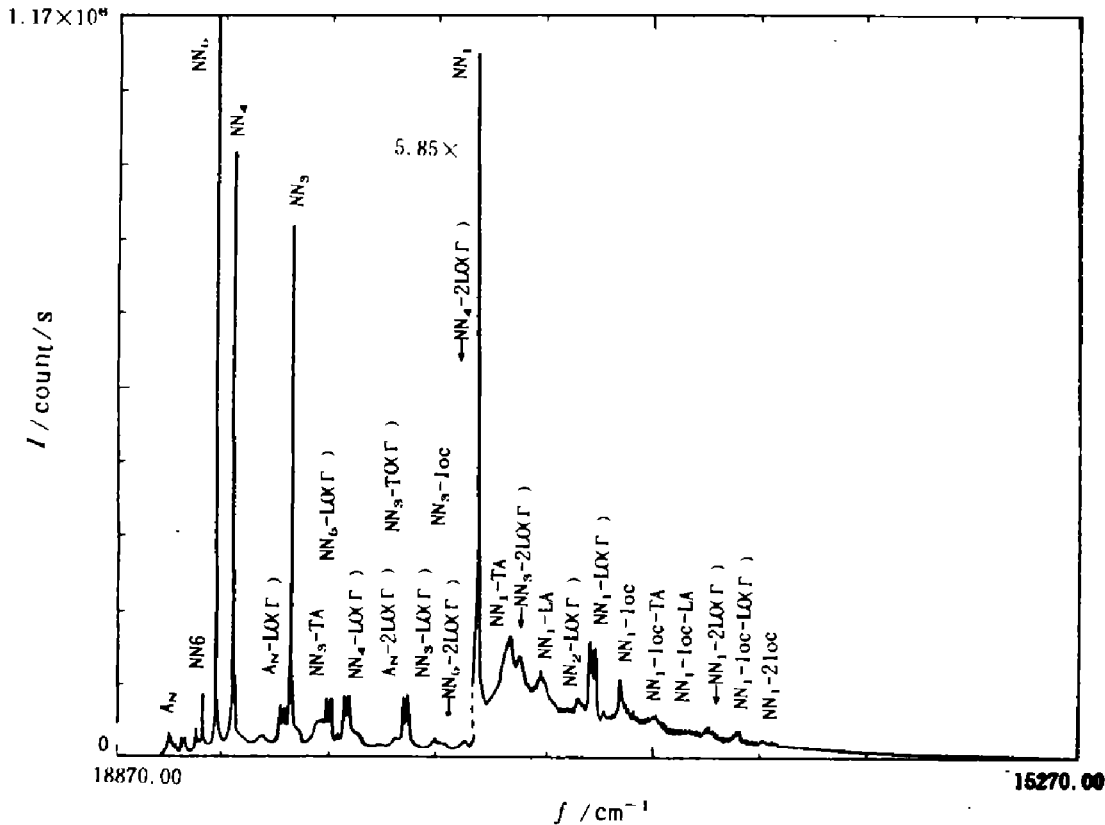


图 1 20.3K GaP:(N)光致发光光谱(488nm,50mW 激发)

Fig.1 The Photoluminescence spectrum of GaP:(N) taken at 20.3K (the excitation wavelength 488nm and the excitation power 50mW)

A_N 、 NN_i 零声子线及它们的声子伴带 TA、LA、TO(Γ)、LO、LO(Γ)、loc、2LO(Γ)等. 这些谱线或是比较尖锐的谱峰,或是稍宽的谱带,它们与相应零声子线的能量距离列于表 1. 此外,有 3 条谱线,目前不知是由何种杂质或缺陷所产生,即距 NN_i -LO(Γ)谱线低能侧 21 和 28cm^{-1} 处的两个小峰,及距 NN_i -loc 谱线低能侧 21cm^{-1} 处的小尖峰. 高分辨发光光谱显示出 A_N 和 NN_i ($i=5-10$)零声子线是单一的尖峰,而 NN_i ($i=1,2,3,4$)的零声子线的尖峰则出现劈裂现象,就连 NN_3 -loc 及 NN_1 -loc 谱线也出现尖峰劈裂现象,能量分裂约为 $2\sim 4\text{cm}^{-1}$,这可能是由于 N-N 对中心局域电场的非对称性所引起.

表 1 声子伴带与零声子线的能量距离(cm^{-1})

Table 1 Energy separation between the phonon sideband and the zero-phonon line(cm^{-1})

	TA	LA	TO(Γ)	LO	LO(Γ)	loc	2LO(Γ)
A_N			364	389	403	—	789
NN_5			365	388	403	—	789
NN_4	109	209	362	388	401	491	781***
NN_3	103*	216	363	386	401	491	780
NN_2	—	—	363	385	400	—	—
NN_1	104	214	363**	385	399	487	788
NN_1 -loc	121	219	—	386	398	483	785
NN_1 -2loc	126	—	—	386	400	—	—

* NN_3 -TA 谱线与 A_N -1LO(Γ)谱线相重合
 ** NN_1 TO 谱线与 NN_2 -LO(Γ)谱线相重合
 *** NN_4 -2LO(Γ)谱线与 NN_3 -loc-TA 谱线相重合

2.2 直接跃迁尖峰和多声子发射

最近,我们报道了束缚激子发光中 LO(Γ)和 loc 的多声子发射^[12],从实验上证实了 A_N 、 A_N -LO(Γ)、 A_N -2LO(Γ)及 NN_i 、 NN_i -LO(Γ)、 NN_i -2LO(Γ) ($i=1, 3, 4, 5$), NN_i 、 NN_i -loc、 NN_i -2loc ($i=1, 3$)是直接跃迁的结果. 这是由于等电子陷阱以短程势束缚的电子在实空间是高度局域的,导致了电子波函数在 K 空间的扩展. 垂直光跃迁是由于束缚电子波函数在 Γ_1 导带谷的分量到局域在 Γ_{15} 价带顶的 Bloch 空穴态跃迁的结果,其跃迁过程应满足能量守恒和动量守恒定则,可以用一级微扰理论描述. 这使电子态的光跃迁只能与布里渊区中心的光学支声子 LO(Γ)、TO(Γ)或具有长波极限光学支振动性质的局域声子耦合,即意味着电子(激子)束缚能受 $K=0$ 光学支振动感生的晶格畸变的影响是极其敏感的,晶格弛豫导致多声子发射,因而声子伴带的强度分布在低温极限下应满足 Huang-Rhys-Pekar 理论的简化公式——泊松分布,即实验光谱中应出现零声子线、第一声子重复、第二声子重复,……. 我们首次观察到这一强度分布,计算出的黄昆因子列于表 2. 对于 A_N 、 A_N -LO(Γ)、 A_N -2LO(Γ)系列的黄昆因子未作估算,因为 N 的自吸收使 A_N 线真实强度无法测定. 我们的结果与文献[3]和[8]的结果不同,Evstropov 是在 77K 电致发光中观察到 A_N 和 NN_i 系列 LO 多声子发射. 我们的变温实验光谱表明在 77K 时, A_N -X 和 A_N -LO(Γ)与 NN_i -X 和 NN_i -LO 双峰结构由于谱带展宽而合为单峰了,即除了直接跃迁成份外还包含间接跃迁的成份. 文献[8]将 NN_i -X 和 NN_i -LO(Γ)合并标为 NN_i^* , 求出黄昆因子 S_i^* , 显然也是计入了间接辐射跃迁贡献. 由我们的实验结果可得出结论:只要耦合参数不是太小(不小于 0.089)就可以观察到第二声子重复. 由于 $S_{NN_3}^{loc} = 0.030$ 和 $S_{NN_1}^{TO(\Gamma)} = 0.010$ 数值较小,在现有的实验精度下我们无法观察到相应的第二声子重复.

表 2 黄昆因子
Table 2 Values of the Huang-Rhys factor

	NN_5	NN_4	NN_3	NN_1
$S^{LO(\Gamma)}$	0.09	0.10	0.15	0.20
S_{loc}	—	—	0.03	0.15

2.3 间接跃迁发光尖峰

长期以来,关于 A_N 和 NN_i 的纵光学支声子伴带的指认是比较含糊的,一般把双峰结构 NN_i -X(A_N -X)、 NN_i -LO(Γ)(A_N -LO(Γ))、标为 NN_i^* (A_N^*). H. Dai 等人^[13]在研究孤立 N 束缚激子发光时曾指出 A_N -X 发射峰是间接辐射跃迁引起,随后张新夷等人^[11]也用相类似方法分析并计算了 NN_i -X 和 NN_i -LO(Γ)的双峰结构,张新夷等人指出,必须区分等电子陷阱束缚激子辐射复合的两个途径,即 Γ 点直接光跃迁和 K 空间所有点发射动量守恒声子的间接光跃迁,并澄清了文献[3]和[8]认为只存在直接光跃迁的片面看法. 对于 N 等电子陷阱深中心杂质,其束缚电子波函数在 K 空间扩展,从 K 空间各点电子态到价带 Γ_{15} 顶的空穴 Bloch 态的跃迁需要动量守恒声子参与,这是合理的. 在 H. Dai 提出的模型中,间接跃迁包括两项,电子跃迁项和空穴跃迁项. 我们提出的激子光谱统一理论中只考虑到电子跃迁项,即认为导带 Γ_1 谷是唯一的中间态. 这一假设基于实验观察到的局域声子效应推导出的相似

定律表达式.

我们还认为 TA 和 LA 声子伴带是间接辐射跃迁所产生,即 Huang-Rhys-Pekar 理论不适用于这种情况. 如果按文献[8]的观点,由不算小的耦合参数值(文献[8]给出 S 因子为 0.21~0.37)应该观察到第二声子伴带,但我们的高分辨发光光谱没有给出这种多声子发射的实验证据.

Honghai Dai 等人对 GaP:(N) 发光光谱中 A-TA、A-LA、A-LO 间接跃迁发光峰进行了相当详尽的分析讨论,我们这里只对 NN_1 和 NN_3 的 TA、LA、LO 间接跃迁峰进行讨论. 假定声子态密度是恒定的,如果深中心束缚电子波函数峰值在 X 点,那么相应声子伴带的尖峰应在零声子线以下 $46.2(\text{LO}(X))^{[14]}$ 、 $31.3(\text{LA}(X))$ 和 $13.4\text{meV}(\text{TA}(X))^{[15]}$ 处,即临界点各支声子的能量. 假定深中心束缚电子波函数在 K 空间是常数,声子伴带的谱形主要取决于声子态密度. 那么相应的声子伴带尖峰应在零声子线以下 $47.0(\text{LO})$ 、 $26(\text{LA})$ 和 $12\text{meV}(\text{TA})^{[14]}$. 实际上,声子伴带的谱形取决于深中心束缚电子波函数系数 $A_n(K)$ 的平方和声子态密度两个因素. 我们从实验光谱测定的 LO、LA、TA 声子伴线的峰值约在 47.9、26.8、12.8meV 附近,表明不局限于临界点 X 点的声子,而是所有波矢 k 的声子均参与了间接跃迁. 这个设想还可从这些声子伴带具有较宽的半高宽度得到证实,例如 NN_1 系列 TA、LA、LO 声子伴带半高宽度分别为 42.5、49.6、13.9 cm^{-1} ,比 NN_1 零声子线(8.3 cm^{-1})和 NN_1 -LO(Γ)线(9.5 cm^{-1})宽了很多. 如果取 GaP:(S) 中浅施主 S 的中性束缚激子声子伴带半高宽度加以对比,就很清楚了. 在 GaP:(S) 中,声子伴带的半高宽度很窄,TA、LA、LO 的半高宽度分别为 1.5、7.9、2.7 cm^{-1} ^[15],表明主要是 X 点的声子参与间接跃迁.

2.4 局域声子效应和相似定律

耦合参数 $S=0.15$ 的 NN_1 束缚激子辐射跃迁与局域声子的耦合表现得特别明显. 我们观察到包括 NN_1 零声子线、TA、LA、LO、LO(Γ)、2LO(Γ) 声子伴线的基本谱形,还观察到 NN_1 -loc 和 loc-TA、loc-LA、loc-LO、loc-LO(Γ)、loc-2LO(Γ) 伴线组成的重复谱形. 第二个重复谱形包括了 NN_1 -2loc、2loc-TA、2loc-LA、2loc-LO、2loc-LO(Γ)、2loc-2LO(Γ) 诸谱线,但强度相应减弱,基本谱形与重复谱表现在谱带的形态上是极其相似的. 若预先扣除背景光谱强度,可将文献[16]导出的相似定律表达式简化为 $I_{\text{第}n\text{重复谱形}} = I_{\text{基本谱形}} \times (S^{\text{loc}})^n / n!$, 这里 $I_{\text{基本谱形}} = I_{NN_1} + I_{NN_1\text{-TA}} + I_{NN_1\text{-LA}} + I_{NN_1\text{-LO}} + I_{NN_1\text{-LO}(\Gamma)} + I_{NN_1\text{-2LO}(\Gamma)}$, $I_{\text{重复谱形}} = I_{\text{loc}} + I_{\text{loc-TA}} + I_{\text{loc-LA}} + I_{\text{loc-LO}} + I_{\text{loc-LO}(\Gamma)} + I_{\text{loc-2LO}(\Gamma)}$. 计算表明:第一重复谱形积分强度对基本谱形的积分强度的比值为 0.15,与求出的 $S_{NN_1}^{\text{loc}}$ 完全相符,验证了相似定律.

2.5 背景光谱

文献[16]指出,布里渊区 Γ 点附近的声学支声子也能与电子态的直接跃迁耦合形成连续背景光谱. 我们在高分辨发光光谱中观察到 A_N 和 NN_i 零声子线及其声子伴线都是叠加在连续背景光谱上的,观察到在相距 A_N 和 NN_i ($i=1,3,4,5$) 低能侧 7cm^{-1} 处有一肩峰,而在零声子线附近所谓“基线”的强度约为锐谱线强度的 10%. (锐谱线高度为 $10^5 \sim 10^6$,基线强度约为 $10^4 \sim 10^5$). 考虑到暗计数仅为 20~40,我们将此基线归因于背景光谱的形成,在低温弱耦合情况下,可以近似认为是一种声子发射^[17]. 光谱曲线拟合结果表明: A_N 锐谱线(半高宽度约为 6.3cm^{-1})是叠加在半高宽度为 28.7cm^{-1} 钟形背景光谱上的, NN_i 零声子线的背景光谱与此相似. 按文献[16]提出的模型, A_N 和 NN_i 的声子伴线附近也应该伴随钟形

背景光谱,但由于这些背景光谱是相互叠加的,有些甚至溶汇在一起,无法将它们分离开.这里还要指出,随着测量温度的上升,声学支多声子发射增长的速度比单声子发射增长的速度来得快,在适当的温度下,多声子发射已处于主导地位,如 77K 时, NN_1 零声子线和它的声子伴线 TA、LA、LO(动量守恒 LO 声子伴带与 LO(Γ)伴带合为一个尖峰)、loc、loc+TA、loc+LA、2LO(Γ)、loc+LO、2loc 等叠加在很强的钟形背景光谱上.

3 结论

上述实验结果与分析讨论表明,N 和 NN_i 等电子陷阱是深中心杂质,与 X_1 导带谷相关的强束缚电子态在 K 空间是扩展的,而弱束缚空穴可用局域在 Γ_{15} 价带顶的 Bloch 态来描述.从 K 空间各点的电子态到空穴态的跃迁产生了束缚激子复合发光,因而存在直接跃迁与间接跃迁两个平行发光过程,需要用 Huang-Rhys-Peckar 理论与间接跃迁模型分别描述. A_N 和 NN_i 零声子线是 Γ_1 - Γ_{15} 辐射跃迁产生的,直接跃迁与布里渊区中心声子耦合,使晶格弛豫导致多声子发射.在 $K=0$ 光学支声子(或具有 $K=0$ 光学支振动特性的局域声子)参与下表观为多声子发射尖峰系列,极限低温下,其强度分布满足泊松分布.而在 $K=0$ 附近,声学支声子的参与则出现背景光谱.非 Γ 点的声子协助的跃迁是间接跃迁,表现出单一声子伴带.局域声子参与导致重复谱形,它的积分强度是基本谱形积分强度的 $S^n/n!$ 倍.计算结果支持了激子光谱统一理论.

参考文献

- 1 Thomas D G, Hopfield J J. *Phys. Rev.*, 1966, **150**(2):680
- 2 Migliorato P, Margaritondo G, Perfetti P. *et al. Solid State Commun.* 1974, **14**(10):893
- 3 Evstropov V V, Kalinin B N, Tsarenkov B V. *Fizikai Tehnika Poluprov.*, 1976, **10**(10):1898
- 4 Wolford D J, Streetman B G, Nelson R J, *et al. Solid State Commun.*, 1976, **19**(8):741
- 5 Chang H, Mirlimann G, Kanehisa M, *et al. Sci. Sin.* 1982, **A25**(4):942
- 6 Dos Santos M P, Hirlimann C, Balkanski M. *Phys. Stat. Sol.*, (b)1984, **126**(1)K113
- 7 Gershoni D, Cohen E, Ron Arza, *et al. J. Luminescence* 1987, **38**(2):230
- 8 Zheng J S, Zhang Y. *Sci. Sin.*, 1987, **A29**, (10):862
- 9 Zheng J S, Zhang Y. *Sci. Sin.*, 1987, **A29**(11):870
- 10 Zhang Xinyi, Dou Kai, Hong Qiang. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(3):1376
- 11 Hong Qiang, Zhang Xinyi, Dou Kai. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(6):2931
- 12 Jiang Bingxi, *et al.* Observation of multiphonon emission in excitonic luminescence of GaP:(N)(待发表)
- 13 Dai Honghai, Gundersen M A, Myles C W, *et al. Phys. Rev. B*, 1988, **37**(3):1205
- 14 Banerjee R, Varshni Y P, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971, **30**:1015, Banerjee R. Varshni, Y P *Can. J. Phys.*, 1969, **47**:451
- 15 Dean P J. *Phys. Rev.*, 1976, **157**(3):655
- 16 Jiang Bingxi, Lin Xiuhua. *Unified Theory of Excitonic Spectra with Clearly Defined Vibrational Structure*, Eds Ping Jiang, Hou Zhi Zheng 21st ICPS, Beijing, 1992, World Scientific Singapore, New-Jersey, London, Hong Kong, 1992:229
- 17 Rebane K K. *Theory of Vibrational Structure in the Spectra of impurity centers in crystals*, New York: Plenum Press, 1970:64

BACKGROUND SPECTRA AND LUMINESCENCE PEAKS OF GaP:(N)*

Jiang Bingxi Lin Xiuhua Fang Jianglin

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083;

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract The high-resolution photoluminescence spectra of GaP:(N) were recorded. The multiphonon emission of LO(Γ) and localized phonons was observed in the luminescence of excitons bound to the isoelectronic traps. The intensities of replicas satisfied the Poisson's distribution. The phonon sidebands were distinguished into indirect and direct optical transitions and discussed. The effects of localized phonon i. e. the spectral similarity law and the prominent background spectra were observed.

Key words GaP:(N), luminescence spectra, excitonic luminescence.

*The Project supported by the National Laboratory for Infrared physics, Chinese academy of sciences, and National Science Foundation of Fujian Province of China