

快 报

GaP(N, Te, Zn) 的静压光致荧光研究

赵学恕 李国华 韩和相 汪兆平

(中国科学院半导体研究所)

唐汝明 胡静竹

(中国科学院物理研究所)

1983年10月27日收到

提 要

对 GaP (N, Te, Zn) 样品做了 77K 的静压光致荧光研究. 得到了 N, NN₁, NN₃ 束缚激子能级的压力系数, 以及施主 Te 和中性施主 Te 的束缚激子能级的压力系数. 讨论了这些能级随压力的变化行为, 并首次观察到 GaP 中自由激子的零声子发射.

一、引 言

自从 1965 年发现 GaP 中 N 等电子陷阱的强发光作用以来^[1], 人们从理论和实验上对 GaP, GaAs_{1-x}P_x 等材料中 N 等电子陷阱作了广泛而深入的研究^[2-4]. 有力地促进了缺陷理论的发展. 但至今对等电子陷阱的认识, 特别是对 NN 对态还远非完善.

静压光谱技术是研究电子态特征的重要手段, 通过改变陷阱势和晶体能带结构了解陷阱态的运动规律, 可以提供有关陷阱态的重要信息. 为此, 我们对 GaP(N, Te, Zn) 样品作了 77K 的静压发光的研究. 实验得到了 N, NN₁, NN₃ 束缚激子能级的压力系数以及施主 Te 和中性施主 Te 的束缚激子能级的压力系数. 讨论了这些能级随压力变化的不同行为. 并首次观察到 GaP 中自由激子的零声子发射.

二、实验方法

用金刚石对顶压 (Diamond anvil cell) 技术实现高的静水压条件.

实验样品是 LEP 的 GaP (N, Te, Zn), 其杂质浓度分别为 $N_N = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $N_{Te} = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_{Zn} \sim 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

采用显微聚焦的光路系统进行发光和 Raman 散射的测量. 用 Ar 离子激光器的 5145 Å 线作激发源. 激发强度 $\sim 200 \text{W/cm}^2$. 77 K 测量是把压头放在液氮的金属杜瓦中进行.

用红宝石 R₁ 线随压力的变化确定压室内的压力. 按 Noack 等人的实验结果^[5], 从 4--300K R₁ 线的压力系数不随温度变化. 我们采用了大家公认的压力系数 $-0.756 \text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ ^[6]. 室温直到 70 kbar 测得红宝石 R₁ 和 R₂ 线的相对位移不大于一个波数, 说明基本

上保证了静水压条件. 在液氮温度下, 大约 30kbar 时, 中性施主束缚激子 Te^0 线有轻微劈裂, 说明有一定的切应力. 在 60kbar 的范围内测量 R_1 和 R_2 线的相对位移小于 1.5 cm^{-1} , 说明切应力不大于 2 kbar^[6].

三、实验结果

图 1 给出 GaP (N, Te, Zn) 样品 77 K 静压发光光谱的线形, 各峰所代表的发光过程以及各峰值能量随压力的变化. A 线为孤立 N 陷阱束缚激子的零声子发光峰, NN_1 和 NN_3 分别为第一近邻和第三近邻的氮氮对束缚激子的零声子发光峰. Te^0 代表中性施主 Te 的束缚激子的零声子发光峰. 常压下测得这些束缚激子的束缚能 (相对自由激子能级) 分别为: $E_A = 11 \text{ meV}$, $E_{NN_1} = 143 \text{ meV}$, $E_{NN_3} = 64 \text{ meV}$, $E_{Te^0} = 19 \text{ meV}$ 与 Thomas^[4] 和 Dean^[7]

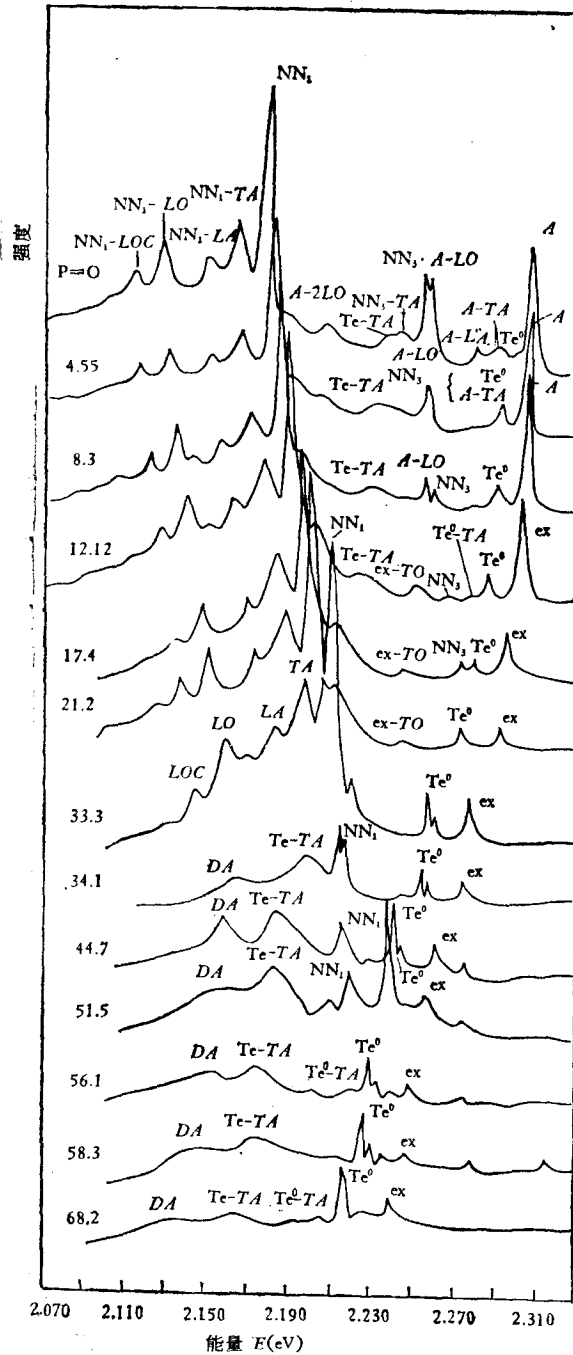


图 1 各发光峰的名称如文中所述; P 代表压力, 单位为 kbar

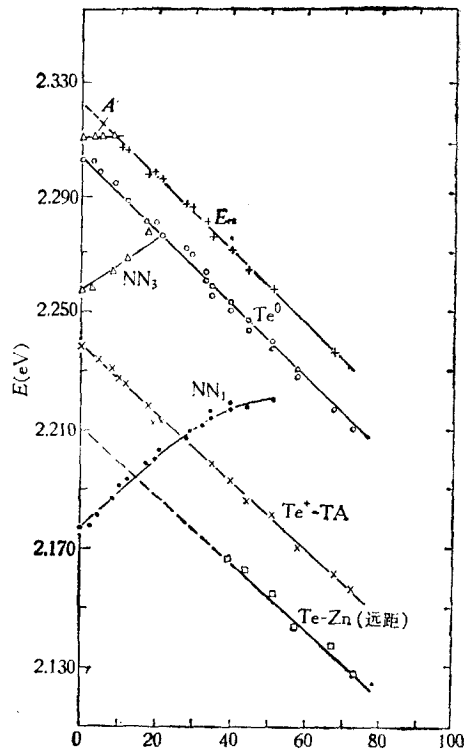


图 2

的实验值相同。距带边 102meV 的 Te-TA 发光峰在压力作用下和带边一起向低能移动, 说明它不是来自 N 的有关陷阱态及其伴线。由这个峰值能减去一个 TA 声子能 (13meV) 近似和施主 Te 的电子束缚能 89.8meV 相符, 这个峰来自施主 Te 的自由到束缚的发光过程。

随压力增加 A 线能量没有明显变化, 但由于自由激子能级下移, 使它的束缚能降低, 导致电声子耦合强度下降, 相应使 NN₁ 和 Te⁰ 变得明显。NN₁ 和 NN₃ 峰及其声子伴线随压力增加以较快的速率向高能移动, 而 Te⁰ 和 Te-TA 峰同自由激子 ex (代表带边的压力行为) 一起向低能移动。大于 50kbar 之后有关 N 陷阱及其对态的束缚激子发光全部消失, 发光过程转变为自由激子 ex, 中性施主束缚激子 Te⁰, 施主 Te 的自由到束缚 Te-TA, 以及远距 Te-Zn 对(DA 对)为主。

图 2 为 GaP(N, Te, Zn) 样品 77 K 静压各主要发光过程的峰值能量随压力的变化关系。对实验数据作最小二乘法处理得到 77 K 各能级的压力系数如表 1。

表 1

| 能级 | $E_{ex}(E_g)$ | $E(Te^0)$ | $E(Te)$ | $E(A)$ | $E(NN_1)$ | $E(NN_3)$ | 远距 Te-Zn 对 |
|----------------------------------------|---------------|-----------|---------|----------------|-----------|-----------|---------------|
| $\frac{dE/dP}{meV/kbar}$ | -1.43 | -1.41 | -1.39 | 0 ⁺ | 1.43 | 1.28 | -1.39 |
| $\frac{d(E_{ex} - E)}{dP}$ meV/kbar | | -0.02 | -0.14 | -1.43 | -2.86 | -2.71 | |

注: E 代表各能级相对价带顶的能量; $d(E_{ex} - E)/dP$ 代表束缚能的压力系数, 误差精度 ±0.01。

如图 2 所示 A 线能量基本不随压力变化。压力大于 8kbar 后, 自由激子能级移到 N 陷阱能级之下使孤立 N 陷阱态电离, 发光过程转变为自由激子的复合辐射, 发光峰的能量随压力增加线性降低, 并出现了自由激子的 TO^x 声子伴线 (46.5meV)。如果将图 2 中自由激子能级随压力变化的线性部分外推到常压的能量值, 刚好是常压时自由激子能级 (高于 A 线 11meV), 说明实验观察到的是自由激子的零声子线发射。在一般掺杂的样品中, 虽然动量选择定则发生弛豫, 但到目前还没有在常压下观察到自由激子的零声子线。在我们的情况中, 由于 N 陷阱起强的散射中心作用^[8], 自由激子通过和散射中心交换动量产生零声子发射。

四、讨 论

N 等电子陷阱及其对态具有局域的短程势, 因此 N 陷阱及其对态的束缚激子波函数是由各能谷的 Bloch 波函数组合而成。由于单个 N 陷阱及其对态的束缚激子发光具有较强的零声子线, 反映了这些陷阱态中, 含有一定的 Γ 谷成份, 在压力作用下 Γ 谷以 10.7 meV/kbar 的速率向高能移动^[9]。X 谷以 -1.43meV/kbar (本实验值) 向低能移动。因此, 各陷阱态的压力行为就取决于它们所含 Γ 谷和 X 谷成份的多寡。孤立 N 陷阱束缚激子能级几乎不随压力变化, 反映了两种谷轨道成份对陷阱态的作用是平衡的。而 NN₁ 和 NN₃

分别以 1.43 meV/kbar 和 1.28 meV/kbar 的速率向高能移动,说明这两种对态中含有较多的 Γ 谷成份.按 Green 函数理论,由杂质微扰势导致的局域态,其波函数的 Bloch 分量正比于微扰势在 K 空间各处 Bloch 函数上的投影,反比于导带色散能和陷阱束缚能之差.同孤立 N 陷阱态相比 NN_1 和 NN_3 有较大的束缚能,这自然就增加了两种对态中的 Γ 谷成份.另一方面,这两种双中心对态微扰势在 Γ 谷的 Bloch 函数上的投影是相加的.而在 X 谷上的投影有复杂的干涉效应,有可能进一步增加两种对态中 Γ 谷的成份,导致它们的能量随压力增加而上升.

压力大于 28kbar 以后, NN_1 能级随压力的变化出现了非线性行为.其可能的原因之一是在 28kbar 附近 NN_1 能级和波函数主要是 X 谷成份的施主 Te 能级相遇,两个态之间产生了一定的相互作用,使 NN_1 束缚激子波函数的 X 谷成份有所增加.另一方面随压力增加 NN_1 能级越来越靠近 X 能谷,也会使 NN_1 的 X 谷成份增加,两者都可以导致 NN_1 能级随压力的非线性行为.

总之,N 等电子陷阱及其对态具有局域的短程势,其束缚激子波函数是来自导带的各个能谷(单带近似),导致它们的束缚能随压力的明显变化(见表 I).相反,对所有的浅态,如施主 Te 和中性施主的束缚激子 Te^0 主要取决于长程的库仑势,其波函数主要来自带边(X 谷)的 Bloch 函数.因此,它们和带边有类似的压力行为.但实验表明,施主 Te 的束缚能的压力系数比中性施主束缚激子 Te^0 的大近一个量级.说明前者经受中心元胞势的作用比后者来得大,因为只有中心元胞势才能产生谷轨道耦合,从而导致束缚能随压力有明显的变化.

本工作是在黄昆教授和何寿安教授的热情支持下完成的,对此表示诚挚的感谢.对夏建白,徐济安二同志的讨论表示感谢.

参 考 文 献

- [1] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**(1966), 680.
- [2] N. Holonyak, Jr., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 4148.
- [3] D. J. Nolford *et al.*, *J. Lumin.*, **18/19**(1977), 863.
- [4] W. J. Hsu *et al.*, *Phys. Rev. B*, **16**(1977), 1597.
- [5] R. A. Noack *et al.*, In *High Pressure Science and Technology*, **12**(1979), 748.
- [6] D. M. Adams, *et al.*, *J. Phys. E*, **9**(1976), 1140.
- [7] P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **157**(1967), 655.
- [8] P. J. Dean, *J. Lumin.*, **1/2**(1970), 398.
- [9] E. Zallen and W. Paul, *Phys. Rev.*, **155**(1967), 703.

A STUDY OF PHOTOLUMINESCENCE OF GaP(N,Te,Zn) UNDER HIGH PRESSURES

ZHAO XUE-SHU LI GUO-HUA HAN HE-XIANG WANG ZHAO-PING

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

TANG RU-MING HU TING-ZHU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The photoluminescences of GaP (N, Te, Zn) at 77 K have been studied under high pressures. The pressure coefficients of donor Te and exciton levels bound to N, NN_i, NN_s and neutral donor Te have been obtained. The pressure behaviors of these levels have been discussed. The zero-phonon line of free excitons in GaP is observed for the first time.