

非掺杂 InP 的低温光致发光研究

沈鸿烈 周祖尧 杨根庆 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料实验室, 离子束开放实验室, 上海, 200050)

Hisao Asakura, Akimasa Yamada, Yunosuke Makita

(Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan)

摘要: 研究了 2K 低温下非有意掺杂 InP 单晶的光致发光谱, 对近带边的辐射跃迁进行了仔细分析, 报道了 InP 单晶在大功率光激发时束缚于中性施主的激子跃迁发光相对减弱, 而束缚于中性受主的激子跃迁发光相对增强的现象, 并探讨了其机制, 确认了材料中存在 Mg、Zn 等残余受主杂质, 并计算得到 Mg 受主的离化能为 41.5 meV.

关键词: 光致发光, InP, 激子, 受主杂质.

引言

InP 是制作微波器件和光电子器件的重要化合物半导体材料, 其质量的优劣直接影响有关器件的性能. 对非有意掺杂 InP 中残余杂质的检测可用来指导晶体生长, 有针对性地减少污染源. 光致发光谱是一种检测晶体质量、各种杂质和缺陷的十分有效的手段, 它具有灵敏度高和非破坏性等优点, 国际上已有过一些将该方法用于研究 InP 单晶的报道^[1~6], 但国内关于低于液氮温度的研究报道还不多见^[7,8].

本文报道在 2K 温度下对非有意掺杂 InP 单晶的光致发光研究结果, 通过改变激发光功率, 重点对近带边跃迁峰和 1.3758 eV 跃迁峰进行了分析, 确认了材料中存在 Mg、Zn 等残余受主杂质, 并计算了 Mg 受主的离化能.

1 实验方法

实验采用高压液封直拉法生长的 $\langle 100 \rangle$ 晶向非有意掺杂 InP 单晶, 样品呈 N 型, 电子浓度为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 室温下迁移率 $\geq 4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 抛光晶片经有机溶剂超声清洗后再进行光谱测量.

光致发光谱测量是在 2K 温度下进行的, 激发光源是波长为 514.5 nm 的 Ar^+ 离子激

光器, 激光功率从 0.003 mW 至 100 mW, 束斑直径约 200 μm , 接收狭缝宽度为 50 μm . 样品上发出的荧光由焦长 1 m 的单色仪分析后再经冷却的 GaAs 光电倍增管放大接收.

2 实验结果与讨论

图 1 是 2 K 温度下激发光功率为 0.3 mW 时的典型非有意掺杂 InP 单晶的光致发光谱. 图中 X 代表位于 1.4185 eV 的自由激子跃迁 ($n=1$), (D^0, X) 为束缚于中性施主的激子跃迁峰, 它对应的能量为 1.4174 eV, 以上两者的谱峰位置与文献报道的数值接近^[2,5]. 在 (D^0, X) 峰的长波方向, 有两个很小的双峰, 分别位于 1.4153 eV 和 1.4152 eV 处. 它们是束缚于中性受主的激子跃迁峰, 记作 (A^0, X) . Beye 曾在 Mg^+ 注入高纯 InP 单晶中观察到位于 1.4155 eV 和 1.4152 eV 的跃迁双峰^[6], 并把它记作 (Mg^0, X) . 本文部分作者也在 Mg^+ 注入高纯 InP 的 2 K 低温光致发光谱中 1.4153 eV 处观察到双峰, 其强度随注入的 Mg 原子浓度增加而增强^[9], 因此我们有理由认为 1.4153 eV 和 1.4152 eV 跃迁峰与单晶中残余 Mg 受主有关. 在双峰的低能端, 有一肩峰 $(A^0, X)'$, 其中心位于 1.4141 eV; 也是束缚于中性受主的激子跃迁峰. White 曾对该峰的起源作了深入的研究, 认为是材料中残余的 Zn 杂质所致^[1]. 图中峰值位于 1.3758 eV 的跃迁峰 (D^0, A^0) 将在下面详细讨论.

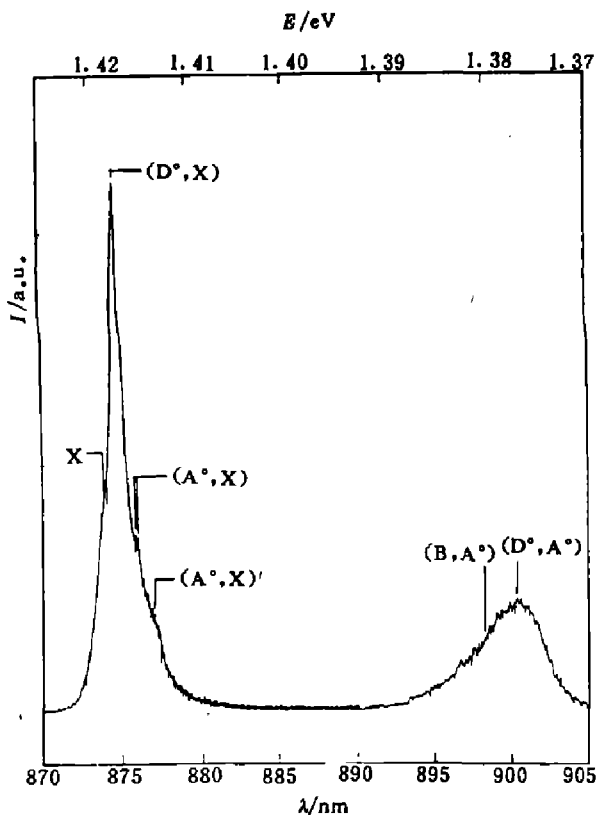


图 1 2 K 温度下非有意掺杂 InP 单晶的典型光致发光谱, 激发光功率为 0.3 mW
Fig. 1 Typical photoluminescence spectrum of nominally undoped bulk InP at 2 K, the excitation power is 0.3 mW

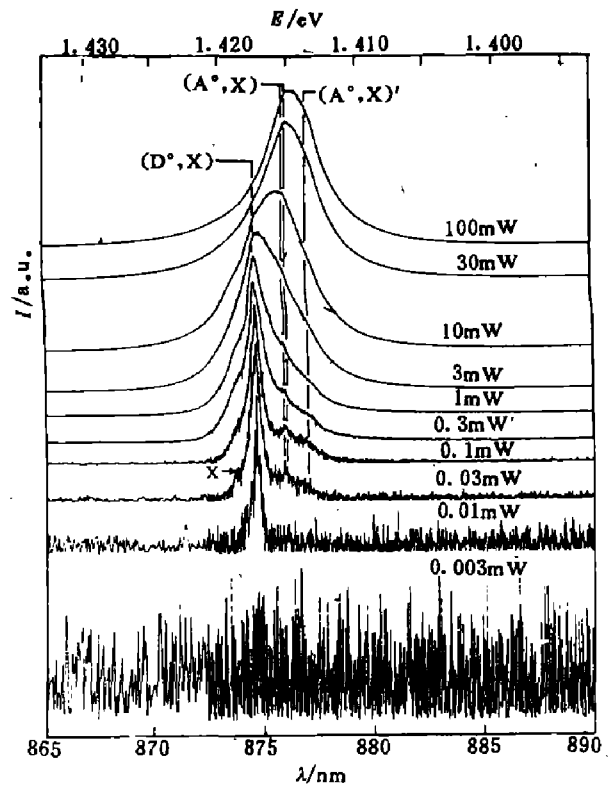


图 2 2 K 温度下近带边跃迁峰与激发光功率的关系
Fig. 2 Intensity of the near band-gap emission as a function of the excitation power at 2 K

上述近带边峰(自由激子和束缚激子跃迁)与激发光功率的关系示于图2. 由图可见, 当激发光功率很小(0.003 mW)时, 基本上无谱峰出现, 这是光激发产生的自由电子-空穴对太少的缘故; 当功率增加到0.01 mW时, 开始出现 (D^0, X) 相关跃迁峰; 在0.03 mW至1 mW功率范围内, X 、 (D^0, X) 、 (A^0, X) 和 $(A^0, X)'$ 等跃迁峰都易于分辨; 功率再增大到3 mW, 近带边峰已明显不对称, (A^0, X) 和 $(A^0, X)'$ 两跃迁峰的相对发光强度有较大增加; 功率增大到10 mW时, 近带边峰位置出现在 (A^0, X) 跃迁峰处, 说明这时 (A^0, X) 跃迁已优于 (D^0, X) 跃迁; 而且随着激发光功率的进一步增加, (A^0, X) 和 $(A^0, X)'$ 两跃迁峰的相对发光强度进一步增加且始终以 (A^0, X) 跃迁峰占主导地位, 而 (D^0, X) 跃迁峰则相对减弱到需仔细观察才能分辨的程度. 尽管随着测量温度的上升, 近带边峰会朝低能方向移动^[2], 但它是由于样品的禁带宽度随温度的上升而减小造成的. 本实验中近带边峰随激发光功率而变化的可能物理解释如下: 在弱激发(0.01 mW)时, 首先观察到 (D^0, X) 束缚于中性施主的激子跃迁峰, 是因为材料中的中性施主总是易于先捕获一个电子并继而俘获一个空穴形成 (D^0, X) 束缚激子, 因此, 即使在较弱的激发光功率时也能观察到 (D^0, X) 所对应的跃迁^[10]; 当激发功率增加时, 晶体中的自由电子-空穴对增加, 形成的自由激子和束缚激子数增加, 自由激子跃迁峰和束缚于中性受主的跃迁峰相继出现且强度逐渐增加. Bebb和Williams认为 (D^0, X) 束缚激子跃迁发光过程除了其中的激子直接复合而发射一个光子外, 还存在另外一种辐射跃迁过程, 即 (D^0, X) 束缚激子中中性施主上的一个电子跃迁到价带与一个自由空穴复合, 同时发射一个光子, 原来的 (D^0, X) 变为 (D^+, X) 后再俘获一个自由电子恢复到 (D^0, X) ^[11]. 如果我们同样假设 (A^0, X) 束缚激子跃迁发光除了其中的自由激子直接复合发光外, 还存在这样一种辐射跃迁过程, 即导带底的一个自由电子跃迁到 (A^0, X) 中的中性受主上, 使其成为 (A^-, X) , 同时发射一个光子, (A^0, X) 变为 (A^-, X) 后再俘获一个自由空穴恢复到 (A^0, X) . 同时我们还假定, 在大功率激发下, 这种通过中性杂质的辐射跃迁过程占主导地位. 这样, 就可以解释本实验中大功率激发时, 束缚于中性受主的激子跃迁峰强度大于束缚于中性施主的激子跃迁峰强度的现象. 因为大功率激发时, 导带底的电子布居大大高于残余施主上的电子布居(导带底的有效状态密度大大超过残余施主浓度), 而发光强度主要取决于能产生辐射跃迁的电子数. 所以在大功率激发下, 束缚于中性受主的激子跃迁发光强于束缚于中性施主的激子跃迁发光. 同时, (A^0, X) 跃迁峰始终强于 $(A^0, X)'$ 跃迁峰, 说明材料中与 (A^0, X) 相关的残余受主浓度高于与 $(A^0, X)'$ 相关的残余受主浓度. 另外, 大功率激发时表面态使 (D^0, X) 跃迁发光相对减弱的效应^[12]可能对本实验结果也有一定的影响.

为了研究1.358 eV跃迁峰的起源, 我们同样研究了它与激发光功率的关系. 由图3可见, 随着激发光功率的增加, 1.3758 eV峰朝短波方向移动(在测量范围内, 漂移值大于1 meV). 这是典型的施主-受主对跃迁峰的特征^[11], 将该峰记作 (D^0, A^0) . 当激发光功率达到3 mW时, 1.3758 eV峰的高能方向开始出现一个新的跃迁峰, 其峰值位于1.3807 eV处, 随着激发光功率的增加, 其峰形更为明显. 我们认为1.3807 eV峰是导带电子至 (D^0, A^0) 中相应受主能级的跃迁峰, 把它记为 (B, A^0) . 这是因为当激发光功率较小时, 电子主要处于残余施主杂质能级上, 施主-受主对跃迁表现突出, 而当激发光功率较大时, 电子准费密能级上升, 导致 (D^0, A^0) 对应的跃迁峰向高能方向漂移. 激发光功率再增大

时, 导带中自由电子数目很多, 它们直接跃迁到受主能级而出现 (B, A^0) 峰, 并随着激发光功率的增加, (B, A^0) 跃迁峰的强度相对于 (D^0, A^0) 峰增强. 根据 Bhattacharga 给出的公式^[3], (B^0, A^0) 跃迁峰对应受主的光离化能可计算如下:

$$E_{BA^0} = E_g(T) - \Delta E + KT,$$

其中

$$E_g(T) = 1.422 - \frac{4.906 \times 10^{-4} T^2}{T + 327} \text{ (eV)}.$$

式中 K 为玻耳兹曼常数, T 为温度. 计算得到离化能 $\Delta E = 41.5 \text{ meV}$, 该值与文献中关于 Mg 受主的离化能 40.9 meV 极为接近^[4], 再结合近带边峰在大功率激发下与 Mg 受主相关的 (A^0, X) 跃迁峰占主导地位的结果, 可以认为 1.3758 eV 峰是晶体中残余施主至 Mg 受主的跃迁相关峰.

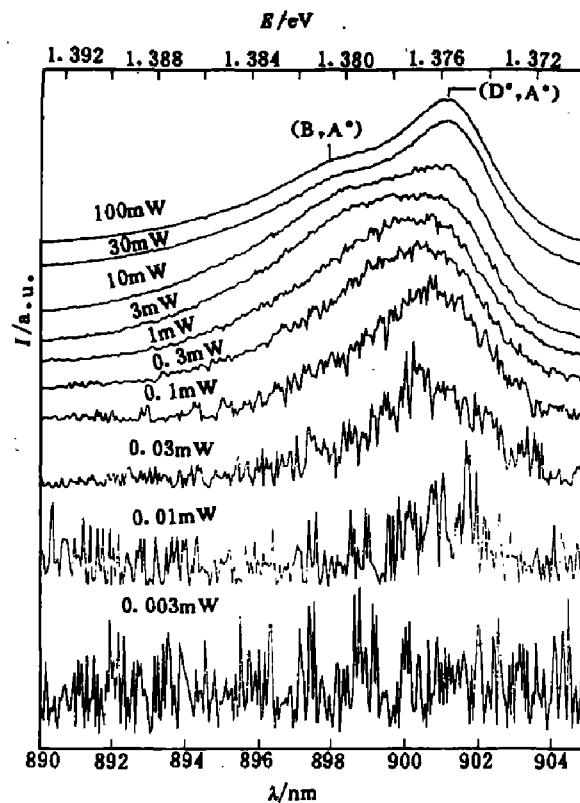


图3 2K 温度下 1.3758 eV 跃迁峰与激发光功率的关系

Fig. 3 Intensity of the 1.3758 eV peak as a function of the excitation power at 2K

3 结语

3.1 非有意掺杂 InP 单晶 2K 光致发光谱表明, 材料中存在 Mg、Zn 等残余受主杂质.

3.2 小功率激发光激发时, 近带边峰以束缚于中性施主的激子跃迁发光为主; 大功率激发光激发时, 束缚于中性施主的激子跃迁发光相对减弱, 而束缚于中性受主的激子跃迁发光相对增强, 且以束缚于中性 Mg 受主的激子跃迁发光占主导地位.

3.3 材料中 Mg 受主的离化能为 41.5 meV.

致谢: 作者与王绍渤高级工程师和胡福义同志进行了有益的讨论, 徐涌泉高级工程师提供 InP 单晶, 在此一并表示感谢.

参考文献

- 1 White A M et al. *Solid State Commun.*, 1972,11:1099
- 2 Pomrenke G S et al. *J. Appl. Phys.*, 1981,52(2):969
- 3 Bhattacharya P K et al. *J. Appl. Phys.*, 1984,55(2):509
- 4 Cheng J S et al. *J. Appl. Phys.*, 1988,64(12):6662
- 5 Razeghi M et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1988,52(2):117
- 6 Beye A C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990,56(4):349
- 7 吴灵犀等. *半导体学报*, 1984,5(2):132
- 8 王绍渤等. *应用科学学报*, 1984,2(3):267
- 9 Yamada A et al. *Appl. Phys.*, 1991,A53:102
- 10 Hopfield J J. In *Physics of Semiconductors* (Proc. 7th Int. Conf.), p725, Dound, New York: Paris, Academic Press, 1964
- 11 Bebb H B et al. In *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 8, p307, p336, New York: Academic, 1972
- 12 Venghaus H. *J. Luminescence*, 1978,16:331

PHOTOLUMINESCENCE INVESTIGATION OF NOMINALLY UNDOPED BULK InP AT LOW TEMPERATURE

Shen Honglie, Zhou Zuyao, Yang Genqing, Zou Shichang

(Laboratory of Functional Materials for Informatics, Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Hisao Asakura, Akimasa Yamada, Yunosuke Makita

(Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan)

Abstract: The results of photoluminescence investigation of nominally undoped bulk InP at 2K are reported in this paper. The emissions near the band-gap are carefully analyzed. It was found that the intensity of the peak due to exciton bound to the neutral donor (D^0, X) decreases while the intensity of the peak due to the exciton bound to the neutral acceptor (A^0, X) increases with increasing excitation power and its mechanism was proposed. Mg and Zn were identified as residual acceptor impurities in the material. The ionization energy calculated for Mg acceptor is 41.5 meV.

Key words: photoluminescence, InP, exciton, acceptor impurity.