

InP(Yb)晶体结构和发光特性的研究

周必忠¹ 黄云鹰² 顾山林³

(厦门大学:1,3 物理系;2 电子工程系,361005)

1995-12-11 收稿,1996-03-25 收改稿

摘要 用离子注入法配合优化退火新技术制成了一种高效发光材料 InP(Yb);用高灵敏度激光光谱仪测量了该材料的发光特性(PL),并研究了离子注入和退火过程中发光特性的变化,对 PL 谱峰作出辨认;用 X 射线衍射谱(XDS)测量分析晶格结构和注入损伤(缺陷);研究了原材料的掺杂(Sn)对发光特性的影响,较深入地探讨了该材料的发光机制,并用一改进 RE 发光中心模型阐明该材料的激发发光过程。

关键词: InP(Yb) 稀土(Yb)离子注入 光致发光 X 射线衍射谱

中图分类号: TN305.3 O484 TN252

Study on the Luminescent Properties and Structure of Yb-Implanted InP(Yb)

Zhou Bizhong¹ Huang Yunying² Gu Sanlin³

(1,3 Dept. of Phys. 2 Dept. of Electronic Eng., Xiamen Univ., 361005)

Abstract: A new efficient luminescent material of rare earth Yb doped InP(Yb) was prepared by ion implanted method accompanied by a new optimal annealing thchnique. The Photoluminescent (PL) properties of the material and the peak changes of PL spectra of InP(Yb) crystals during RE(Yb) implantation and annealing processes have been studied by high discriminative laser spectrometer. The structure and implanted damage(defects)of these crystals have been analyzed systematically by X-ray diffractational spectra(XDS) and PL. The luminescent mechanism of the material has been investigated deeply. And these results have been interpreted by a improved model of rare earth luminescent center.

Key Words: InP(Yb) Rare Earth(Yb) Ion-Implantation Photo-Luminescence(PL) X-ray Diffractational Spectra (XDS)

1 引言

近十年来,稀土(RE)元素(Yb 和 Er)掺杂的半导体(Ⅲ-V 化合物和 Si)的高效发光,引起

国际科技界的广泛兴趣和重视^[1,2],它们可以制作发射红外波长(1.0 μm 和 1.54 μm)的发光二极管(LED)和半导体激光器(LD),具有发射单色性好,热稳定,功耗小和长寿命等一系列优点,可望成为一种较理想的光纤通讯系统的光源。但目前,这种材料存在发光效率低的突出问题,其主要原因有:RE(Yb 或 Er)原子半径大,对半导体材料难以用一般方法实现高浓度($>10^{18} \text{cm}^{-3}$)RE 掺杂,以满足光电子器件制作的要求;采用一般离子注入法,虽然可以实现 RE 的高掺杂,但由于高能量的离子注入,会造成严重的晶格损伤,产生大量晶体结构缺陷,影响材料性能,有待研究解决,此外对材料的高效发光机制也不甚清楚,值得深入探讨。

作者用离子注入法配合优化退火新技术(双重热退火),实现了对 III-V 化合物 InP 的 RE(Yb)高浓度($\geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$),并有效地消除了注入损伤,提高 Yb⁺离子的光激活率,制成了高效发光材料 InP(Yb),研究了材料的发光特性(PL)和结构的关系,较深入地探讨其发光机制,详细描述该材料的发光过程。

2 研究方法

2.1 离子注入和优化退火

选用优质的非掺杂 LEC InP 单晶片和掺 Sn 的 InP 单晶片作为 RE(Yb)离子注入的原材料,晶片表面取向(100),经精细抛光和清洁处理,作为 Yb⁺离子注入面。为了避免沟道效应, Yb⁺离子束射入(注入)InP 晶体方向,偏离(100)面法线 7°。Yb⁺离子束能 350 keV,剂量 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。为了消除注入损伤,并提高注入 Yb⁺的光激活率,注 Yb⁺样品均用“优化”热退火处理。曾对优化处理方法和条件进行过较系统的探索研究,结果表明:采用双重退火新工艺,包括低温长时间退火(450 $^{\circ}\text{C}$ 1 h)和高温快速退火(650 $^{\circ}\text{C}$ 5 min)能获得良好效果,用这种方法制作的材料 InP(Yb),PL 谱能观测到 Yb 的发光(峰值波长 1.008 μm)强度大。

2.2 光致发光谱(PL)及 Yb⁺注入和退火过程 PL 谱峰的变化

用高灵敏度激光光谱系统测量了该材料的变温(10~300 K)PL。选择 Ar⁺离子激光器的 514.5 nm 谱线激发样品。用 He 循环低温恒温器(ROK10-300 型)控制样品的温度(控温精度 $\pm 0.2 \text{K}$),PL 信号经双光栅单色仪分光后,由液氮(77 K)冷却的 Ge 探测器检测,经锁相放大后记录。

2.3 X 射线衍射谱(XDS)

用 X 射线衍射谱仪(D/MAX-RC 型)测量 InP 在 Yb⁺注入和退火过程中 XDS 谱的变化,以分析该材料的晶体结构和注入损伤(缺陷)的情况。该谱仪带有计算机系统,能自动处理数据,并记录 XDS 谱图。

3 结果和讨论

3.1 Yb⁻注入和退火过程中 PL 谱的变化

对原材料 InP 单晶及其注入和退火过程中 InP (Yb) PL 谱变化的测量典型结果,概括如下:

3.1.1 原材料 InP 单晶的 PL 谱 没有掺 Yb 的 InP 单晶 PL 谱的测量结果如图 1 所示。通常出现

两个发光峰:带一带复合峰(BB 峰)和缺陷峰(C 带)。BB 峰强度大,峰值波长 877 nm;缺陷峰的峰值波长 1.1~1.2 μm ,经辨认,指认为磷空位(V_p)有关的复合缺陷的发射峰,它与样品的晶体生长和后处理有关,因该谱峰的宽度大,又称 C 带。

3.1.2 注 Yb(未优化退火)InP(Yb)的 PL 谱 这种样品 PL 谱如图 2 所示。PL 谱发生明显改变。一般情况下出现三个发射峰:BB 峰(强度减弱,但峰值波长基本不变);C 带展宽,强度有所增大;D 峰,其发射波长 914 nm,经辨认,指认为注入损伤峰。注意到这些峰与文献报导相一致,但值得注意的是:虽然 InP 已注入 Yb⁻,但由于未经优化退火(包括前处理和后处理),注入的 Yb⁻离子多是非激活的,尚未成为有效的 Yb 发光中心。根据最近文献报导^[4],用 Rutherford 背散射谱(RBS)分析注 Yb 半导体中 Yb⁻离子占位状态的结果表明:未经优化退火的注 Yb 半导体(如 InP)中,注入 Yb 占据 In³⁺位的数量很少。研究证明,只有占据 In³⁺位立方结构的 Yb⁻才是最有效的发光中心,故注 Yb 未优化退火的 InP(Yb)仍不出现 Yb 发光峰。

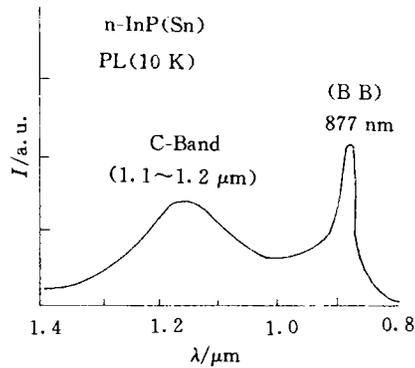


图 1 原始 InP 单晶(未注 Yb)PL 谱

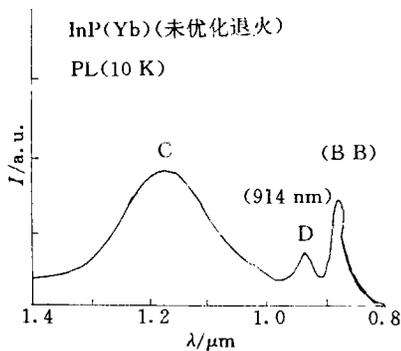


图 2 注 Yb(未优化退火)InP(Yb)PL 谱 (10 K)

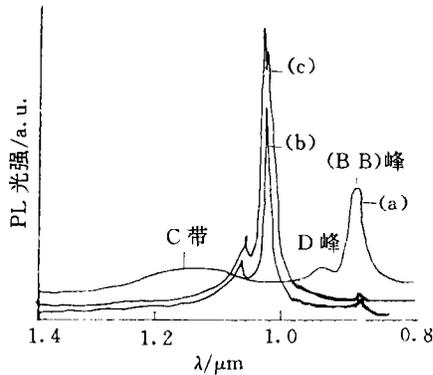


图 3 退火对注 Yb-InP PL 谱的影响:

- (a) 未经优化退火 InP(Yb) PL;
- (b) 只经前退火(450 °C, 1 h)InP(Yb) PL;
- (c) 经双退火(450 °C, 1 h 和 650 °C 5 min) InP(Yb) PL

3.1.3 退火对 InP(Yb)PL 谱的影响 退火条件的变化,使 PL 谱发生明显改变。图 3 曲线

(a)为注 Yb-InP(Yb)的 PL 谱,表明未经高温处理只经前退火(450 °C 1 h),注入 Er^{3+} 中心尚未被激发,故仍不出现 Er 峰。BB 峰, D 峰和 C 带仍出现,但强度减弱。曲线(b)为注 Yb 后只经后退火(650 °C 5 min) InP(Yb)的 PL 谱。样品经高温热处理,Er 中心已被激发,故出现 Er 峰。(BB)峰, D 峰, C 带减弱,甚至消失。曲线(c)为注 Yb 后经双退火的 InP(Yb)的 PL 谱。可见双重退火使 Er 峰增强,发光强度增大。

这里需要指出的是:采用“双重”热处理对改善材料发光性能的重要作用。在一般情况下,即使 InP 单晶完整性很好,但在高能量(350 keV) Yb^{3+} 离子注入过程中,也会产生大量晶格损伤和缺陷,对材料的发光性能有严重影响。根据 RBS 分析离子注入层的晶格损伤结果表明:离子注入层的损伤非常严重,可能发生相变,从注入前的晶态改变成非晶态,但如果离子注入后,经过“优化”双重热处理,注入层又会发生重结晶,从非晶态变成晶态,而且晶体完整性能较好地恢复,注入损伤也可以基本消除,因此材料的发光性能大大改善。由于这种“双重”热处理既包括前处理(低温长时间处理),可使注入层发生相变重结晶;又包含后处理(高温快速退火),能提高注 Yb 的光激活率。前处理温度的选择主要考虑该材料的重结晶,前处理时间主要取决于材料重结晶的速度;后处理温度的选择,则主要考虑有利于提高注入 Yb^{3+} 离子的光激活率。当注入 Yb^{3+} 离子的 InP(Yb)晶体在高温处理(后处理)过程,注入 InP 晶体中 Yb^{3+} 离子,将会通过热迁移而占据(替代)InP 晶格的 In 空位(V_{In}),成为有效的(光激活的) Yb^{3+} (替代 In^{3+} 位)发光中心。因此经“优化”退火处理的 InP(Yb)样品,其 PL 谱能观测到 Yb 的发光,而且强度较大。

3.2 Yb 注入和退火过程中 XDS 谱的变化

用 X 射线衍射谱(XDS)分析了 InP(Yb)在 Yb^{3+} 离子注入和退火过程中的晶体结构和注入损伤,典型结果如图 4 所示。

(1)未注 Yb 的 InP 单晶的 XDS 如图 4(a)曲线所示,有较大的 X 射线衍射峰强度,表明该晶体的完整性良好。

(2)注 Yb(未经“优化”退火)InP(Yb)的 XDS 如图 4(b)所示。X 射线衍射峰强度显著减弱,且在 XDS 谱肩部出现一小峰,而衍射峰的其他参数(如衍射峰宽度,衍射角等)也有明显改变。表明: Yb^{3+} 离子注入过程中 InP 晶体损伤严重。

(3)注 Yb 后经前退火 InP(Yb)的 XDS 如图 4(c)所示。X 射线衍射谱的特性参数(强度、宽度和角度等)虽有相当好地恢复且肩峰消失,但未经高温退火,Er 中心尚未激活(见 PL 谱)。表明:经“优化处理”的 InP(Yb)晶体的完整性较好恢复,注入损伤基本上被消除。

(4)注 Yb 的 InP(Yb)经双退火的 XDS 如图 4(d)所示。XDS 谱特性进一步改善,较好恢复。

3.3 原始单晶掺杂(掺 Sn)对 Yb 的发光(PL)的影响

测量了掺 Sn 浓度不同($n=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $n=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)InP 原始单晶,注 Yb 制成 InP(Yb,Sn)PL 的影响,结果如图 5 所示。结果表明:对于高掺 Sn($n=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)的注 Yb^{3+} 的 InP(Yb,Sn)PL 谱如图 5(a)所示。PL 谱出现两个与 Yb^{3+} 注入和掺 Sn 有关的发射峰(1.008 μm 峰和 925 nm 峰)。 Yb^{3+} 峰(1.008 μm 峰 a)强度有所减弱,次峰(b 峰 925 nm)经辨认,指认

是 Yb³⁺ 与 Sn 相互作用而结合成 (Yb-Sn) 复合体峰。这个峰的强度与注入 Yb³⁺ 和掺 Sn 情况有关。由于 (Yb-Sn) 复合体常处在 InP 晶格的间隙, 成为非立方体结构的复合中心, 高掺 Sn 使 (Yb-Sn) 复合体数量增加, 导致高效发光的立方结构 (替代 In³⁺ 位) 的 Yb³⁺ 发光中心数量减少, 因此 PL 谱中 Yb³⁺ 中心发射峰 (1.008 μm) 强度减弱; 对于低掺 Sn ($n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 情况, 注 Yb³⁺ 的 InP(Yb, Sn) PL 谱如图 5(b) 所示。由于这种晶体中含 Sn 浓度较低, 注 Yb³⁺ 退火后形成复合体 (Yb-Sn) 较少, 注入 InP 晶体中的 Yb³⁺, 经“优化”退火后, 大部分均被激活成能高效发光的 Yb³⁺ 发光中心, 因此这种样品 PL 谱中 Yb³⁺ (1.008 μm 峰) 强度增大, 次峰 (Yb-Sn 复合体峰) 强度减弱。综上分析可见: 采用低掺 Sn 浓度 ($n \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 或非掺杂的 InP(Yb) 单晶作为 Yb³⁺ 注入原材料, 更有利于获得发光强度大的 InP(Yb) 高效发光材料。

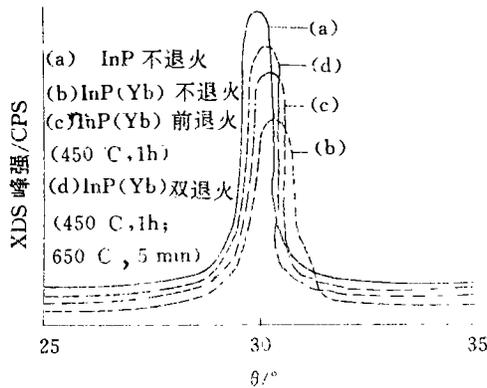


图 4 退火对注 Yb-InP XDS 的影响

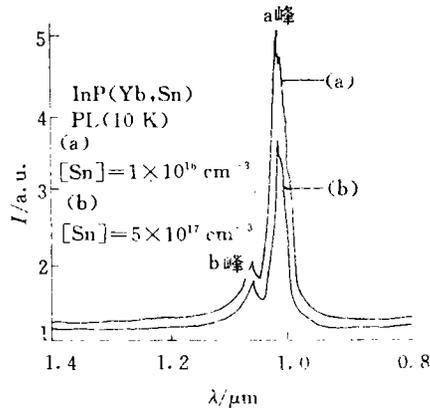


图 5 掺 Sn 浓度对 InP(Yb) PL 谱的影响

3.4 InP(Yb) 中 Yb 发光中心的激发发光机制

虽然目前对 RE(Yb) 掺杂的半导体 (InP 等) 的激发发光机制持有几种不同看法^[5-7], 但综合有关结果, 可以提出一种改进 RE 发光中心模型 (RE 等电子陷阱模型), 可以较好地解释结果。这一模型以如下实验事实为基础: 即注 Yb³⁺ InP(Yb) 经“优化退火”, 能显著提高 Yb³⁺ 中心的发光强度。从 PL 谱看, 虽然 InP(Yb) 晶体中可能存在几种与 Yb 离子有关的发光中心, 但起主导作用的, 只有一种具有立方结构的、替代 In³⁺ 位的 Yb³⁺ 中心。Yb³⁺ 的激发发光机制可以用 RE(Yb) 等电子陷阱束缚激子的复合发光来解释。当 InP(Yb) 测量 PL 过程, 首先样品经 Ar⁺ 离子激光器的 514.5 nm 谱线光激发, 会产生大量自由载流子 (电子, 空穴和激子), 它们一旦产生, 将在 InP(Yb) 中自由运动, 可能和晶体中 Yb³⁺ 相遇 (或相碰) 而被 RE(Yb) 等离子陷阱束缚, 同时把它们所携带的能量交给 Yb³⁺ 中心, 使 Yb³⁺ 中心 (束缚有激子) 的 4f 电子激发, 跃迁到激发态 (¹I_{3/2}), 然后 4f 电子从激发态 (¹I_{3/2}) 跃迁到基态 (¹I_{5/2}) 而辐射 (波长 1.008 μm)。对于经“优化”退火的 InP(Yb) 中, 因 Yb³⁺ 中心数量大大增多, 加上注入损伤被有效消除, 无辐射复合大大减少, 因此 Yb³⁺ 发光的强度显著增大。

4 结束语

用离子注入法配合“优化”退火技术 (双重退火), 实现了对 InP 晶体的 Yb 高浓度掺杂, 有效地消除注入损伤, 并提高了注入 Yb 的激活率, 制成一种高效发光材料。较系统地探索了“优

化”退火方法和条件,取得较好效果。能在较高的环境温度下观测 Yb^{3+} 中心的发射,强度大;还研究了原材料的掺杂(掺 Sn)对 $\text{InP}(\text{Yb})$ 的发光的影响;对该材料的高效激发发光机制进行较深入地探讨,用改进的 RE 等电子陷阱复合模型解释了实验结果。

X 射线衍射谱的测量得到厦门大学固体表面物理化学国家实验室王南钦教授的热情支持和有益的讨论。**黄景昭**和陈世帛参加部分工作。作者深表感谢。

参 考 文 献

- 1 Ennen H, Pomrenke G, Axmann A. *J Appl Phys*, 1985; 57(6): 2 182-2 185
- 2 Haydl W H, Muller H D, Ennen H. *Appl Phys Lett*, 1985; 46(9): 870-872
- 3 Kober W, Weber J, Hangleiter A, et al. *J Crystal Growth*, 1986; 79(1-3): 741-744
- 4 Kozannecki A, Groetschel K. *J Appl Phys*, 1990; 68(2): 517-522
- 5 Bohnert G, Weber J, Scholig F, et al. *Appl Phys Lett*, 1993; 63(3): 382-384
- 6 Kozannecki A, Karpinska K, Kalinski Z. *Appl Phys Lett*, 1993; 62(1): 84-86
- 7 Lozykowski H. *J Phys Rev*, 1993; B48(24): 17 758-17 769



周必忠(Zhou Bizhong) 男,1934 年生,1957 年 7 月毕业于厦门大学半导体物理专业,现任厦门大学物理系教授,主要从事半导体发光和固体光电子学的教学和科研。



黄云鹰(Huang Yunying) 男,1948 年生,1982 年毕业于厦门大学半导体物理专业,现在厦门大学电子工程系任教,从事电子工程及计算机应用方面的教学和科研。



顾山林(Gu Sanlin) 男,1966 年生,1988 年 7 月毕业于厦门大学物理系,同年进入该校攻读半导体发光硕士学位。1992 年初赴美,在底特律(Ditrot)大学攻读博士学位。今在美国任电脑工程师,从事机电产品(器件)设计和计算机工作。

固体电子信息

用 AlGaAs HBT 制作 40 GHz IC

据《日经エレクトロニクス》1994 年第 620 期报道,日本东芝公司用 AlGaAs HBT 制成增益为 9.5 dB 的 40 GHz 单片放大器和 40 Gb/s 的 D 触发电路。

HBT 为 npn 结构,其关键是将基区的厚度减薄到 50 nm,缩短了电子的基区渡越时间。通过提高基区的杂质浓度($8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)控制了基区电阻的增加。(陈兆铮)

W 波段 175 mW 功率放大器

据《1995 IEEE MTT-s Dig.》报道,H. Wang 等研制成一种 W 波段的单片功率放大器(PA)。PA 的测量结果如下,在 90 GHz 下,当漏极电压为 4 V、栅压设在 0 V 时,测得典型小信号增益 7 dB,输出功率 22.5 dB(175 mW)。这是迄今所报道的最好结果。值得注意的是,此种单片 PA 是运用标准的 TRW 公司的 HEMT MMIC 生产工艺完成的。器件的制作则是在 $\varnothing 76$ mm 的 GaAs 衬底上 MBE 生长 PM $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ 沟道,电子束光刻出 0.1 μm 栅长。其最大跨导为 600 mS/mm, f_T 为 110 GHz, f_{max} 大于 250 GHz。(曲兰欣)