

# 嵌埋式 InP 团簇光学吸收性质的研究<sup>\*</sup>

赵子强 韦伦存 卢希庭

(北京大学技术物理系, 重离子物理研究所, 北京 100871)

(1997 年 5 月 23 日收到; 1997 年 8 月 25 日收到修改稿)

利用双束共蒸发的方法制备 InP:CaF<sub>2</sub> 复合膜, InP 以团簇的形式嵌埋在绝缘介质 CaF<sub>2</sub> 中, 团簇大小可通过改变携带气压和蒸发电流来控制. 样品的 TEM 结果表明: InP 嵌埋团簇呈多晶结构, 团簇尺寸 10 nm 左右. 研究了该复合膜的线性光吸收性质, 半导体 InP 团簇表现出明显的量子效应, 其吸收边随着团簇尺寸的减小发生了蓝移.

PACC: 3640; 8115C; 6480

## 1 引 言

将半导体团簇嵌埋在绝缘介质中, 当半导体微晶的尺寸小于激子有效 Bohr 直径时, 电子德布罗意波被局限在团簇尺度内. 当团簇尺寸可以与电子德布罗意波长相比拟时, 它们的物理和化学性质表现出对尺寸依赖性, 即表现出明显的量子效应. 从而表现出许多自然界所没有的新奇的物理化学性质. 如半导体团簇所表现出的吸收边的移动、发光特性等<sup>[1,2]</sup>. 一般而言, 较大尺寸团簇, 其量子受限效应较弱; 而较小尺寸的团簇则有较强的量子效应与较强的电子和孔穴对去耦行为<sup>[3]</sup>. 这表明, 随着团簇尺寸增大, 逐渐向块状材料演化过程中存在一个转折点. 在这个转折点附近, 团簇的结构和性质会发生由原子或分子特征向块状材料特征的演变. 这个尺寸与半导体有效 Bohr 半径相关. 因此, 选择有效 Bohr 半径较大的半导体材料, 比较容易观察到这种量子效应.

已有很多人研究了不同体系半导体能隙与团簇尺寸的依赖关系<sup>[4,5]</sup>. 观察到了吸收边的蓝移. InP 是一直接窄带隙半导体, 室温下能隙  $E_g = 1.35$  eV, 有效 Bohr 半径约为 9.5 nm. 当团簇小于这一尺寸时, 可表现出较明显的量子效应.

双束共蒸发的方法制备 InP:CaF<sub>2</sub> 嵌埋团簇膜, 可制备出团簇尺寸较小的半导体 InP 团簇, 满足量子尺寸效应的要求. 利用这种方法, 可以直接形成嵌埋团簇膜. 这样由于量子尺寸效应和介质限制效应的共同作用, 半导体 InP 团簇的受限效应也就越加强烈, 光学带隙变宽、吸收边蓝移.

## 2 实 验

本实验样品的制备是利用双束共蒸发的原理. 其装置与文献[6]大致相同, 只是将其

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金和核工业科学基金资助的课题.

第 I 部分的磁控溅射区改为蒸发源 A 区, 同时在蒸发沉积区有蒸发源 B. 将所要产生团簇的半导体材料 InP 粉末放在蒸发源 A 中蒸发, 被蒸发出来的原子或原子团相互碰撞形成团簇, 在工作气体 Ar 气的载带下通过差分抽气区, 进入蒸发沉积区. 原子团簇被蒸发源 B 同时蒸发的  $\text{CaF}_2$  介质包埋, 沉积在石英玻璃片上. 然后不改变实验参数沉积在 Formvar 膜上, 用于透射电镜分析.

### 3 结果与讨论

图 1 是沉积在 Formvar 膜上的 InP:  $\text{CaF}_2$  透射明场、暗场透射电子显微镜照片及电子衍射图. 团簇尺寸 10 nm 左右. 团簇大小是通过改变蒸发电流和携带气体气压来控制的.

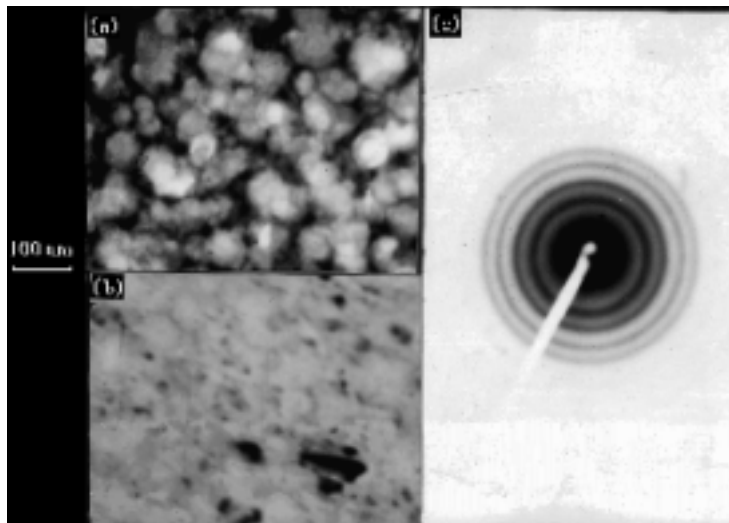


图 1 Formvar 膜上的 InP:  $\text{CaF}_2$  明场和暗场透射电子显微镜照片及电子衍射图 (a) 为明场照片; (b) 为暗场照片; (c) 为选区电子衍射图

以上结果表明: 利用双束共蒸发的方法可以通过改变蒸发电流以及携带气压得到不同复合团簇尺寸的半导体团簇-绝缘体复合膜, InP 团簇及基质  $\text{CaF}_2$  均为多晶结构. 一般而言, 蒸发电流越大, 得到的团簇尺寸越大. 此外, 可以调节两个蒸发源的电流比, 以此来调节复合膜中 InP 与  $\text{CaF}_2$  体积比, 本实验样品的体积比约为 1:1. 利用该方法可直接形成包埋团簇膜, 不必再进行热处理. 这也是本方法的优点之一.

将 InP:  $\text{CaF}_2$  样品沉积在石英玻璃片上, 在其表面形成约 0.1  $\mu\text{m}$  厚的 InP:  $\text{CaF}_2$  复合膜. 然后利用 UV-3100 紫外-可见-红外光谱仪测量了 InP:  $\text{CaF}_2$  团簇膜的吸收谱, 图 2 为不同团簇尺寸大小的 InP:  $\text{CaF}_2$  膜的吸收谱. 由谱线可以看出随着团簇尺寸的减小吸收边有明显的蓝移. 团簇能隙由公式  $(\alpha d h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$  外推得到, 其值列于表 1.

InP 团簇嵌埋在绝缘介质  $\text{CaF}_2$  中, 导带底由 In 的  $5s^2 5p^1$  电子组成的抛物线型能带结构, 在布里渊区中心. 价带顶是由 P 的  $3s^2 3p^3$  和 In 的  $5s$  轨道杂化所组成的十分复杂的

多带交叠结构,其最高点也在布里渊区的中心.因此,InP 为直接带隙半导体.由于在团簇状态下,表面态的原子数较多而表面原子价键的结合方式与体内不同.对于 InP,原来内部的  $sp^3$  杂化变为  $sp^2$  杂化.这将引起原子再构,其电子能级结构也会发生变化,在三维情况下形成表面能带,这样半导体的能隙变宽.

表 1 不同尺寸 InP 团簇的能隙

| 样 品          | A    | B    | C    | D    | E    |
|--------------|------|------|------|------|------|
| 团簇尺寸/nm      | 13.3 | 11.5 | 10.0 | 9.3  | 7.5  |
| 能隙 $E_g$ /eV | 1.91 | 2.14 | 2.66 | 3.30 | 5.00 |

注:室温下,体相 InP 半导体的能隙  $E_g=1.35\text{ eV}$ .

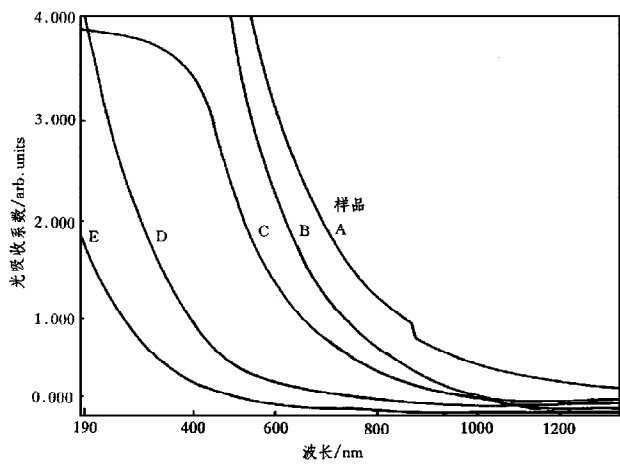


图 2 不同团簇尺寸 InP:CaF<sub>2</sub> 样品的吸收谱

此外,从经典介电场理论考虑,由于尺寸效应引起的电子和空穴的能级为

$$\Delta E_e = \pi^2 \hbar^2 n^2 / m_e^* r^2, \quad \Delta E_h = \pi^2 \hbar^2 n^2 / m_h^* r^2,$$

其中  $m_e^*, m_h^*$  分别为 InP 团簇中的电子和空穴的有效质量,  $r$  为团簇的直径.这样由此而引起的 InP 的能隙变化

$$\Delta E = \pi^2 \hbar^2 / \mu r^2 = A_1 \cdot r^{-2},$$

其中  $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ .如果再考虑电子-空穴库仑作用能  $A_2 \cdot r^{-1}$ ,以及由于介电限域效应而产生的表面极化能  $A_0$  和其他因素(如与表面振动态的耦合和微粒表面态等)引起的能态变化修正项  $\Delta E'$ ,半导体 InP 团簇能隙可写成

$$E_g = E_{g_0} + A_1 \cdot r^{-2} + A_2 \cdot r^{-1} + A_0 + \Delta E'. \tag{1}$$

这个关系式正好与 Tagakahara<sup>[7]</sup>从量子力学介质受限效应出发推导的公式相一致.从实验测得的 InP 团簇光学带隙与  $\overline{R} = r/a_B^*$  ( $a_B^*$  为 InP 的有效 Bohr 半径)的拟合(见图 3)得到

$$E_g = 7.47 \overline{R}^{-2} - 9.18 \overline{R}^{-1} + 4.64. \tag{2}$$

体相  $\text{InP}$  半导体能隙为  $1.35 \text{ eV}$ , 由此可知: (2) 式中等号右端第一项  $\overline{R}^{-2}$  为量子受限项; 第二项  $\overline{R}^{-1}$  为电子-空穴直接 Coulomb 相互作用项; 最后一项与表面激化能等因素有关, 取决于  $\text{InP}$  和  $\text{CaF}_2$  介电常数之比  $\epsilon_1/\epsilon_2$ . 理想状态下, (1) 式中的各系数是可以通过材料的相对介电常数和 Bohr 半径等常数来确定. 从 (2) 式可以看出, 团簇尺寸越小量子受限效应就越强, 对半导体能隙的影响也就越大. 需要说明的是: (2) 式是在团簇半径与激子半径可相比拟的情况下, 对实验值的拟合得出来的, 只适用于团簇尺寸较小的情况, 不可外推到体状材料.

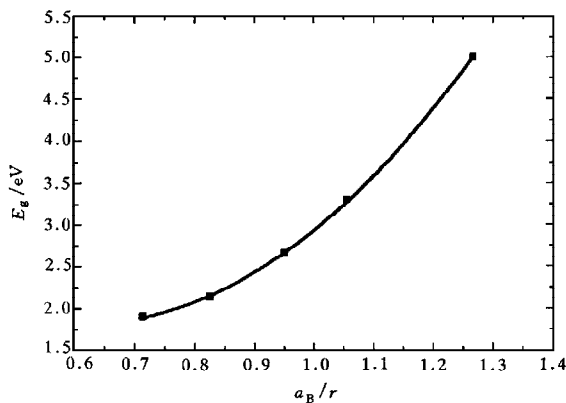


图3 能隙  $E_g$  与  $a_B/r$  拟合图

## 4 结 论

利用双束共蒸发的方法, 可以得到团簇尺寸在  $10 \text{ nm}$  左右的半导体团簇-绝缘体膜 ( $\text{InP}:\text{CaF}_2$ ),  $\text{InP}$  团簇以多晶的形式存在于介质  $\text{CaF}_2$  中. 该复合膜的光学吸收实验表明, 随着  $\text{InP}$  团簇尺寸的减小, 其量子受限效应更为强烈. 特别是当团簇尺寸小于  $\text{InP}$  的有效 Bohr 半径时, 光学带隙的蓝移更加明显. 当团簇尺寸为  $7.5 \text{ nm}$  时, 其光学带隙竟达  $5.00 \text{ eV}$  (见表 1). 因此可通过改变  $\text{InP}$  团簇尺寸, 从而得到不同频率范围的宽带滤光片, 也可以根据需要制造出其他光子、光学器件.

- [1] D. S. Chemla, D. A. B. Miller, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**(1985), 1155.
- [2] B. G. Potter, J. H. Simmon, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 1218.
- [3] Al. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(1982), 772.
- [4] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(1982), 775.
- [5] B. G. Potter, J. H. Simmons, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 10838.
- [6] 赵子强、韦伦存、卢希庭等, 物理学报, **46**(1997), 878.
- [7] T. Tagakahara, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4569.

## OPTICAL ABSORPTION STUDY OF EMBEDDED InP CLUSTER

ZHAO ZI-QIANG WEI LUN-CUN LU XI-TING

(*Institute of Heavy Ion Physics, Department of Nuclear Physics and Technology,  
Peking University, Beijing 100871*)

(Received 23 May 1997; revised manuscript received 25 August 1997)

### ABSTRACT

By using co-evaporating semiconductor and insulator media, InP:CaF<sub>2</sub> films were prepared. Inp was embedded in CaF<sub>2</sub> in the form of clusters, whose size could be controlled by gas pressure and evaporating electric current. Transmission electron micrographs showed that the structure of InP cluster was polycrystalline. And the cluster size is about 10 nm. We studied linear optical absorption of this kind of films. Quantum effect was observed clearly. With decreasing cluster size, the blue shift of the absorption edge was found.

PACC: 3640; 8115C; 6480