

离子注入诱导量子阱界面混合效应的光致荧光谱研究*

陈贵宾¹⁾²⁾ 陆 卫¹⁾ 缪中林¹⁾²⁾ 李志锋¹⁾ 蔡炜颖¹⁾ 沈学础¹⁾
陈昌明²⁾ 朱德彰²⁾ 胡 钧²⁾ 李明乾²⁾

¹⁾中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室,上海 200083)

²⁾中国科学院上海原子核研究所核分析技术开放实验室,上海 201800)

(2001 年 8 月 17 日收到)

采用多元芯片方法获得了一系列不同离子注入剂量的 GaAs/AlGaAs 非对称耦合量子阱单元,通过光致荧光谱测量,研究了单纯的离子注入导致的界面混合效应.荧光光谱行为与有效质量理论计算研究表明,Al 原子在异质结界面的扩散在离子注入过程中已基本完成,而热退火作用主要是去除无辐射复合中心.

关键词:量子阱,离子注入,光致荧光谱,界面混合

PACC: 7320, 7360, 7865, 4280

1 引 言

采用离子注入方法诱导半导体界面处的组分互扩散已成为调控半导体异质结结构材料中一些物理参量的有效方法.对于 GaAs/AlGaAs 异质结构体系,主要注入离子种类有 H, Si, O, Be, Se, As 等,其中 H 能够快速扩散,容易到达量子阱层较深处^[1],注入引起的晶格缺陷也比较小,因此是常用的注入离子.离子注入引起的界面混合以及缺陷都对异质结能带结构和输运特性造成显著的影响.由系统中各种缺陷引起的散射过程将受到影响,并进而影响异质结器件的性能,所以系统地研究离子注入剂量与异质结光学特性的关系具有重要意义.另外,已有的模型认为由离子注入诱导的界面混合是两步过程,首先是离子注入产生一些点缺陷,这类点缺陷将在第二步过程,即热退火时辅助异质界面处的原子互扩散.所以普遍认为离子注入作用主要是引入点缺陷,而扩散过程是在热退火时才完成.本文将研究离子注入过程对界面处原子互扩散的影响,具体采用离子注入形成多元芯片的方法^[2-4],在同一块样品上同时得到不同注入剂量的区域,确保了各区域工艺条件的可比性.采用研究低维结构材料最常用的光学方法——光致荧光(PL)谱^[3-5]研究了注入不同剂量质

子的 GaAs/AlGaAs 非对称耦合量子阱样品,获得关于界面混合的结果.

2 实 验

本实验所用样品是在 Riber 32 型分子束外延(MBE)系统中生长的.为了减小应变和缺陷,GaAs(100)衬底脱氧后先生长了 500nm 缓冲层,再生长 50nm Al_{0.53}Ga_{0.47}As 势垒层,然后依次为 3nm GaAs 势阱层,2nm AlAs 势垒,7nm GaAs 势阱,50nm Al_{0.53}Ga_{0.47}As 势垒层,最后为 20nm GaAs 表面保护层.外延生长在量子阱和垒的界面处都中断 10s,以使界面恢复得更平整.外延生长的速率和 Al 的组分由反射式高能电子衍射(RHEED)振荡来测定.

典型的对界面进行混合的方法是先离子注入,然后对样品进行快速热退火,而我们现在在离子注入后,快速热退火前后分别进行(PL)谱测量.生长好的样品在室温下借助掩模板进行质子注入,在同一块样品上得到不同质子注入剂量,分别为 5×10^9 , 5×10^{11} , 5×10^{13} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,注入能量为 40keV.

PL 谱是在 Dilor-INFINITY 显微拉曼光谱仪上于室温条件下测量的,激发光源为氦离子激光器的 514.5 nm 线.采用了 100 倍的显微物镜,使空间分辨率足以达到各注入区域无相互干扰地逐个区域的扫

* 国家自然科学基金(批准号:10074068)和国家重点基础研究项目(批准号:G1998061404)资助的课题.

描. PL 谱如图 1(a) 所示, 曲线 *a* 为未进行质子注入前的 PL 谱, 在 1.499 eV 处有一很强的荧光峰, 由后面的理论计算表明它是价带重空穴第一子带和电子第一子带间跃迁 (hh1-e1) 峰. 曲线 *b*, *c*, *d* 相应的质子注入剂量分别为 5×10^9 , 5×10^{11} , $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 从曲线 *b*, *c*, *d* 明显地看到随质子注入剂量的增加, 子带间 hh1-e1 跃迁峰向高能方向移动, 相应峰位分别为 1.548, 1.563, 1.580 eV, hh1-e1 跃迁能量最大蓝移达到 81 meV, 并且峰形逐渐展宽, 强度逐渐减弱. 从曲线 *e* 中可以看到, 当注入剂量达到 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 相应于子带间的复合发光峰发生淬灭.

实验上 PL 谱表现出明显的不对称性, 在 高能方向有一较强的带尾. 为了定量地解释这些实验结果, 本文采用有效质量模型进行具体分析.

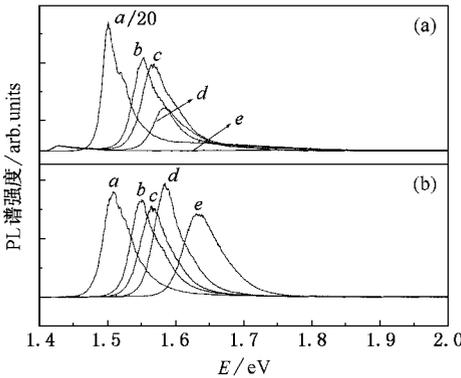


图 1 样品的 PL 谱. 样品注入的质子剂量: 曲线 *a* 为无; 曲线 *b* 为 $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; 曲线 *c* 为 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; 曲线 *d* 为 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$; 曲线 *e* 为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. (a) 为退火前样品 (b) 为退火后样品

3 理论分析与讨论

为了便于计算, 针对本文样品结构定义量子阱生长方向为 *z* 轴方向, 把 AlAs 势垒的中心点定义为 $z = 0$, 势垒宽度为 $2h$, AlAs 势垒与 GaAs 势阱的两个异质界面为 $z = h$ 和 $z = -h$, $h = 1 \text{ nm}$, GaAs 势阱和 $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的异质界面分别位于 $z_1 = -4 \text{ nm}$ 和 $z_2 = 8 \text{ nm}$. 如图 2 所示. 离子注入以后, 假设 Al 组分在 GaAs/AlGaAs 界面和 GaAs/AlAs 界面上扩散长度相同. 量子阱变为误差函数决定的形状, 即异质界面 Al 组分为

$$\alpha(z) = \frac{x_1}{2} \left[2 - \operatorname{erf}\left(\frac{z-z_1}{2L}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{z-z_2}{2L}\right) \right] + \frac{x_2}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{z+h}{2L}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{z-h}{2L}\right) \right], \quad (1)$$

式中 erf 为误差函数, L 为扩散长度^[6], 并取样品的实际参量 $x_1 = 0.53$, $x_2 = 1$. 该式也同样适用于 Ga 原子的扩散, 现把整个系统当作 $\text{Al}_{\alpha(z)}\text{Ga}_{1-\alpha(z)}\text{As}$ 体系, Al 原子增加的同时将伴随着 Ga 原子的减少.

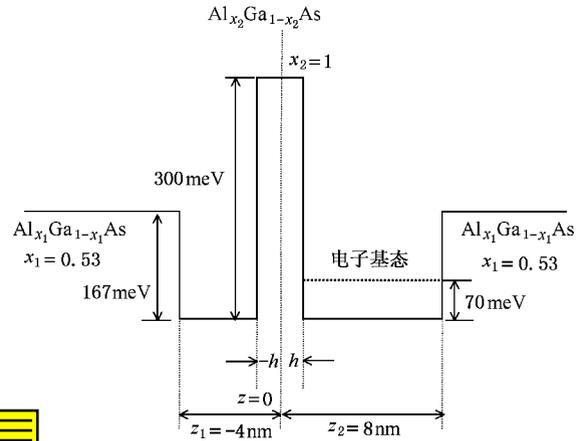


图 2 耦合量子阱导带结构示意图

在 PL 谱中, 重点考虑电子基态和价带重空穴基态子带间的跃迁过程. 忽略 Γ -X 混合效应, 取 Γ 电子有效质量为 $0.067m_0$, 重空穴有效质量为 $0.45m_0$, 根据 sp^3s^* 紧束缚模型^[7], 取 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 之间的价带带阶为 $1.247x + 1.147(x - 0.45)^2 - 0.5x \text{ eV}$.

因为样品没有掺杂, GaAs 衬底的费米能级在室温下位于禁带中间. 表面局域态的费米能级因为表面态的作用也位于禁带中间, 所以子能级的位置只单纯地由异质界面的带阶决定. 导带子带基态波函数^[8]表示为

$$\Psi_{ek}(\mathbf{r}) = \varphi_e(z) u_c(\mathbf{r}) e^{ik \cdot \rho}, \quad (2)$$

z 方向分量为 $(\varphi_e(z), E_e)$, 在 xy 平面内的电子运动为平面波 $e^{ik \cdot \rho}$, k 为波矢, 动能为 $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, m^* 为电子有效质量, $u_c(\mathbf{r})$ 为导带的 Bloch 函数. 价带中子带波函数 $\Psi_{hk}(\mathbf{r})$ 可表示为同样的形式.

对于形式为 $A e^{i\omega t}$ 的入射波, 将弱的光电相互作用看作微扰, 采用含时微扰理论, 单位时间内的跃迁概率为

$$W(\mathbf{k}, \hbar\omega) = \frac{e^2 \hbar^2 n_{\text{ph}} \Gamma}{m^{*2} \omega \epsilon} \frac{|\Psi_{ek} \langle \alpha_0 \cdot \nabla | \Psi_{hk} \rangle|^2}{(\Omega_k - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2}, \quad (3)$$

式中 $\Omega_k = E_e + E_c(k) - E_v - E_v(k)$ 为激发能量, $\hbar\omega$ 为光子能量, n_{ph} 为光子密度. 矢势 A 的模与光子能

量之间的关系可以表示为

$$|A|^2 = \frac{\hbar n_{ph}}{2\epsilon\omega}, \quad (4)$$

Γ 为载流子的有效弛豫能量. 这里必须强调上面的方程是在激发态被占有的概率较低的微扰理论基础上推出的, 因此方程成立的条件是激发态 $1/\Gamma$ 的寿命足够短, 以致电子在激发态上不可能产生积累.

总的跃迁概率为

$$W = \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} W(k, \hbar\omega) f[E_c, E_v(k), E_f] \{1 - f[E_h, E_h(k), E_f]\}, \quad (5)$$

式中导带子能级被占有的概率由费米函数 $f[E_c, E_v(k), E_f]$ 描述, 价带子能级占有的概率可以表示成 $\{1 - f[E_h, E_h(k), E_f]\}$, 这样, 由导带和价带波函数跃迁矩阵元表示为

$$\begin{aligned} & \varphi_{ck}(r) | W | \varphi_{hk}(r) \\ & \sim u_c | \nabla | u_v \varphi_e(z) | \varphi_h(z) \\ & + u_c | u_v \varphi_e(z) | \nabla | \varphi_h(z). \quad (6) \end{aligned}$$

考虑导带与价带 Bloch 函数的正交性, 上式中第二项为零, 此外, 可从体材料中得到 $u_c | \nabla | u_v$, 所以, 实际上只要计算包络函数矩阵元 $\varphi_e(z) | \varphi_h(z)$.

图 3 给出室温下 PL 谱的计算结果. 用样品标称参数得到的基态电子和重空穴子带间跃迁的能量为 1.505eV, 考虑 10meV 的弛豫能量使 PL 峰移到 1.517eV, 而实验中相应的 PL 峰在 1.499eV. 与理论的差异可能来自于样品生长过程中层厚和 Al 组分的涨落, 偏离了标称参数. 同时, 图 3 显示由于质子注入引起的 Al 在异质界面处的扩散效应. 随 Al 扩散长度从 0.01 升到 0.8nm, PL 峰从 1.517 移到 1.562eV, 但是在弛豫能量保持不变时, 其 PL 峰的高度没有实验中下降的幅度大, 见图 3 曲线 b. 即使是将弛豫能量从 10 提高到 15meV, PL 峰的高度也仅略有下降, 而远没有像实验上观测到的那样要下降 20 多倍. 这说明质子注入引起的缺陷不仅提高了弛豫能量, 同时增强了非辐射复合中心的密度, 而非辐射复合中心密度的增加减弱了 PL 峰的高度, 注入剂量越大, 这种效应越明显, 直至复合发光峰淬灭. 由于本文的实验是在室温下做的, 从图 3 曲线 b 中也看到, 光生载流子的费米分布特征使光跃迁的联合态密度在跃迁峰附近不再是对称线型, 形成了高能方向的带尾, 与本文实验观测的相一致.

从理论分析与实验结果比较可见, 当质子注入

剂量达到 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 时, Al 的扩散长度已达到 0.8nm, 说明在离子注入过程中已发生了界面混合. 为了进一步证实我们的推断, 将样品放入氮气的环境中于 900°C 快速热退火 30s, 这是界面混合技术中的典型退火工艺条件. 对退火后样品再进行 PL 谱测量, 见图 1(b). 从图中可见, 经过快速热退火, 注入不同剂量的样品其发光强度都已恢复到未注入质子样品的荧光强度. 同时荧光光谱表明对质子注入浓度分别为 5×10^9 , 5×10^{11} , 5×10^{13} 和 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品, 分别观测到位于 1.552, 1.564, 1.584 和 1.635eV 处的强荧光峰, 相对于退火前样品注入质子剂量为 5×10^9 , 5×10^{11} , $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 分别蓝移了 4, 1, 4meV. 这相对于样品由单纯的离子注入引起的峰蓝移量 49, 64, 81meV 已小了一个多数量级, 而质子注入剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品, 退火后由于无辐射复合中心密度的下降, 又观测到其辐射复合产生的荧光, 且表现出 136meV 荧光峰蓝移, 说明发生了很强的界面混合.

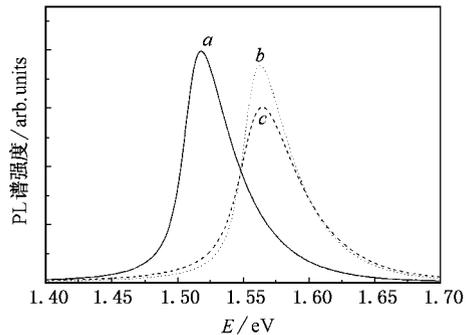


图 3 不同 Al 扩散长度、弛豫能量的 PL 谱计算结果. 曲线 a 为 $L = 0.01 \text{ nm}$, $\Gamma = 10 \text{ meV}$; 曲线 b 为 $L = 0.8 \text{ nm}$, $\Gamma = 10 \text{ meV}$; 曲线 c 为 $L = 0.8 \text{ nm}$, $\Gamma = 15 \text{ meV}$

从这些实验结果看, 质子注入过程对界面混合已起到主导作用, 而退火过程仅使 Al 的扩散再略大一点, 但远小于由质子注入过程直接导致的 Al 扩散. 退火主要的贡献点是有效地消除了由质子注入导致的无辐射复合中心密度, 我们的这一模型明显地区别于过去人们普遍认为的退火主导着 Al 扩散的机理. 本文获得这些实验结果得益于采用的 PL 谱测量系统是非常高灵敏度的光谱仪, 从而使常规 PL 谱难以得到的退火前样品的 PL 谱在本项工作中可以获得. 然而 Al 是如何在质子注入过程中产生扩散的物理机理, 有待进一步应用质子注入时与主晶原子间的具体动力学过程进行研究.

4 结 论

利用离子注入形成多元芯片方法获得了一系列不同质子注入剂量的非对称耦合的 GaAs/AlGaAs 量子阱, 利用 PL 谱研究了离子注入引起的界面混合效应. 根据 PL 谱观察到起源于电子和重空穴第一

子带间跃迁峰的蓝移, 得到一个基本结论: 质子注入对 Al 扩散起着主导作用, 而热退火主要是消除无辐射复合中心. 另外, 离子注入形成多元芯片方法是一种在同一芯片上得到完全可以比较的不同离子注入剂量的样品制作手段, 有望成为研究量子阱界面混合技术的有效方法.

- [1] Redinbo G F , Craighead H G and Hong J M 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3099
- [2] Liu X Q *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2611
- [3] Miao Z L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 116 [in Chinese] 繆中林等 2001 物理学报 **50** 116]
- [4] Miao Z L *et al* 2001 *J. Cryst. Growth* **227—228** 132
- [5] Jiang W H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 154 [in Chinese] 姜卫红等 1999 物理学报 **48** 154]
- [6] Feng W *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1676
- [7] Fu Y and Chao K A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4119
- [8] Fu Y and Willander M 1999 *Physical Models of Semiconductor Quantum Devices* (Boston : Kluwer Academic Publishers) p181

Study on ion-implantation induced intermixing effect of quantum well by using photoluminescence spectroscopy*

Chen Gui-Bin^{1,2)} Lu Wei¹⁾ Miao Zhong-Lin^{1,2)} Li Zhi-Feng¹⁾ Cai Wei-Ying¹⁾ Shen Xue-Chu¹⁾
Chen Chang-Ming²⁾ Zhu De-Zhang²⁾ Hu Jun²⁾ Li Ming-Qian²⁾

¹⁾(State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

²⁾(Laboratory of Nuclear Analysis Techniques , Shanghai Institute of Nuclear Research , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

(Received 17 August 2001)

Abstract

The intermixing induced by ion-implantation on a series of comparable asymmetrical-coupled GaAs/AlGaAs quantum-well samples have been studied by photoluminescence (PL) spectra measurements. The results of the PL spectra and the calculation based on effective mass approximation theory show that the proton implantation is the dominate process for Al diffusion across the heterointerfaces. The main effect of rapid thermal annealing is to remove the non-radiative centre.

Keywords : quantum well , ion-implantation , photoluminescence , intermixing

PACC : 7320 , 7360 , 7865 , 4280

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074068) , and the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061404) .