

离子注入对 InAs/GaAs 量子点光学性质的影响^{*}

汤乃云 季亚林 陈效双[†] 陆 卫

(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 200083)

(2004 年 9 月 10 日收到, 2004 年 11 月 6 日收到修改稿)

研究了低能质子注入诱导的界面混合和快速热退火对量子点发光效率的影响, 对其光致发光峰强进行了拟合计算. 研究发现量子点的发光峰强度主要由载流子俘获时间和非辐射复合寿命决定. 由于后退火处理能够部分的消除因质子注入造成的缺陷, 量子点中非辐射复合中心浓度与注入剂量成亚线性关系, 退火温度越高, 非辐射复合中心被消除越多, 亚线性程度越高. 界面混合导致的俘获效率的增加和注入损伤引起的非辐射复合是相互竞争过程, 存在一个临界的注入剂量 N_c , 当注入剂量 N 小于 N_c , 界面混合作用较为明显, 量子点发光峰强随注入剂量增加而增强; 当 N 大于 N_c 时, 质子注入引起了大量的非辐射复合中心, 主要表现为注入损伤, 量子点的发光峰强随注入剂量增加而迅速减弱. 退火温度越高, N_c 越大.

关键词: 量子点, 离子注入, 峰强

PACC: 7320D, 7460M

1. 引言

InAs/GaAs 自组织量子点体系因其独特、优越的光电性质, 成为替代 InP 基材料, 制备光纤通信应用 1.3—1.5 μm 发光波长激光器的热门材料之一. 相对于两维量子阱激光器, 量子点激光器具有更低的阈值电流、更稳定的温度特性和更高的增益特性. 近几年来, 人们关注于量子点材料的后处理过程, 为了改进器件应用和促进基础研究, 高温退火和离子注入常被用于调制量子点激光器波长^[1-4].

由于质子在本征半导体中高的扩散率和强的化学活性, 质子注入技术已成为现代半导体生长和工艺中的常用手段. 质子注入和高温退火对 InAs/GaAs 界面附近的 In 和 Ga 的互扩散有着显著的增强效应, 导致量子点发光峰明显蓝移, 并且减小了发光峰半高宽. 选择合适的注入剂量和退火温度, 能够实现量子点材料电子结构的调节^[5, 6]; 但是, 同时在材料中引入了大量的缺陷, 这些非辐射复合中心造成了量子点发光峰强的明显下降, 强烈影响了室温下

量子点激光器的光学增益性能. Leon 等人报道了 4 K 时, 能量为 1.5 MeV 的质子的辐照下, 随着辐照剂量的增加, 量子点的发光强度逐渐减弱, 当辐射剂量达到 2×10^{15} ions/cm² 时, 量子点的发光强度减弱为未辐照前的 1%^[7]. Guffarth 等人也报道了在不同的光谱测量温度下, 随着质子注入剂量的不同, 量子点的发光强度也发生不同程度的减弱, 最小值也仅为未注入样品的 1%^[8]. 虽然目前有较多的实验观察到质子注入损伤引起的非辐射复合中心导致的量子点发光强度的减小, 但是仍然没有从理论上对这种注入损伤引起的光强的变化进行定量研究. 由于缺陷产生速率与注入剂量的亚线性关系, 根据载流子俘获速率和非辐射复合寿命随质子注入剂量的变化, 本文研究了量子点的发光峰在不同质子注入剂量下的峰强变化.

2. 量子点的制备及质子注入

样品使用 MBE 制备, 为 5 层量子点超晶格. 衬底为 100 取向的半绝缘 GaAs. InAs 量子点嵌埋于

^{*}国家自然科学基金创新群体(批准号:60221502), 国家自然科学基金重点项目(批准号:10234040), 国家自然科学基金(批准号:60476040), 上海市科学技术委员会重点项目(批准号:02DJ14066), 上海市信息化专项资金项目(批准号:2003010)和国家重点基础研究资助项目(批准号:2001CB610407)资助的课题.

[†]E-mail: xschen@mail.sitp.ac.cn

GaAs 中,所有量子点生长时保持衬底温度在 520℃. 每层量子点的等价厚度约为 2.7 单层(monolayer). 量子点层之间的间隔为 40 nm. 间隔层生长时,前 20 nm 保持衬底的温度为 520℃,然后衬底的温度以 20℃·min⁻¹的速率升至 580℃后再生长余下的 20 nm 厚的 GaAs. 根据在相同条件下生长的单层表面量子点的 AFM(digital nanoscope)结果,岛状量子点的密度约为 5.5 × 10¹⁰ cm⁻². 平均的直径和高度分别为 40 nm 和 4.8 nm.

质子注入都是在室温进行. 剂量范围从 1 × 10¹³ 到 1 × 10¹⁵ ions/cm². 为减小沟道效应,所有的注入都是沿 100 偏 7°的方向. 为了使注入的质子在量子点区域有相对均匀的分布,质子注入的能量分别为 50 keV 和 80 keV. 对这两种能量的质子选择合适的注入剂量比(0.4:1.0)就可在量子点区域获得相对均匀的质子分布. 快速热退火是在高纯氮气的保护下进行的. 退火的时间为 60 s. 退火温度分别为 550, 600, 650, 750℃. 在退火过程中,为防止过多的 As 损失,样品的表面用一块新鲜的半绝缘 GaAs 片覆盖. 光致发光(PL)的测量采用 Fourier 变换红外光谱仪,用 514.5 nm 的 Ar⁺ 激光激发,测量温度为 77 K.

3. 实验结果及理论分析

图 1 给出了不同剂量质子注入后经 600℃快速热退火后 InAs 量子点的光致发光谱(PL). 未经任何后处理过程(as-grown)的量子点的 PL 谱也一并给出. 所有的 PL 谱都可以分解为来源于量子点尺寸分布的两个 Gaussian 峰叠加,分别称为低能峰和高能峰. 量子点界面上 In 和 Ga 的互扩散导致量子点的发光峰存在明显的蓝移. 同时,由图可以发现,量子点经过质子注入然后再退火后,PL 谱强度有明显的不同的变化. 当注入剂量较低时,随着注入剂量的增加,量子点的发光强度增加. 到达一定的剂量后,随着注入剂量的进一步增加,量子点的发光强度又开始减小.

图 2 给出了在不同注入剂量 D 和退火温度下,量子点低能峰的积分强度与未经任何后处理过程的量子点的样品发光峰积分强度的比值 R . 在不同的退火温度下,PL 谱的强度随质子注入剂量的变化有相似的趋势. 当注入剂量从 1 × 10¹³ ions/cm² 增加到 5 × 10¹³ ions/cm² 时,量子点发光强度增加到最大值;随着注入剂量的进一步增加,量子点的发光强度开

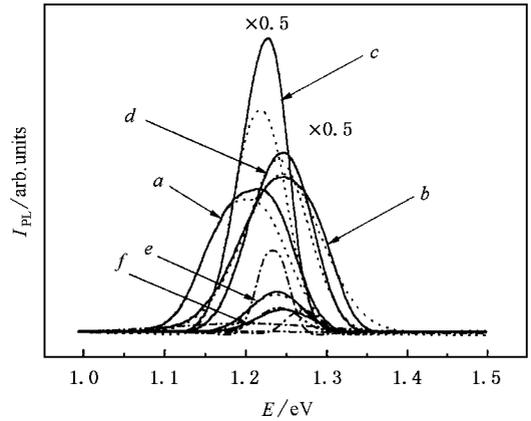


图 1 不同剂量的质子注入后经 600℃快速热退火的 InAs 量子点的光致发光谱(PL). 曲线 a 表示未经任何后处理的量子点. 曲线 b — f 的质子注入剂量分别为 1 × 10¹³, 5 × 10¹³, 1 × 10¹⁴, 5 × 10¹⁴ 和 1 × 10¹⁵ ions/cm². 虚线为 PL 峰的两个叠加 Gaussian 的拟合结果,其中点线是拟合所得的低能峰,点划线是拟合所得的高能峰.

始减小. 量子点的高能峰的积分强度具有相同的趋势. 由于我们注入的质子主要分布在量子点层,质子注入后主要有三个作用:第一就是质子导致的非辐射复合中心的钝化. 量子点样品中非辐射复合中心的缺陷可能早就在间隔层和上覆盖层的 GaAs 生长时形成. 当样品经过质子注入后,一些质子和这些缺陷结合并使它们钝化. 第二就是质子注入导致的界面混合. Ga 和 In 在量子点界面扩散造成了量子点发光峰的蓝移,同时导致了 In 的成分在量子点周围形成梯度分布,从而导致量子点局域势的有效区域变大,形成梯度的分布势. 光生载流子会被这种分布造成的电场加速而向量子点方向运动,导致载流子俘获效率增加. 第三,随着质子的注入,样品内产生了大量的点缺陷. 当点缺陷的密度大到一定程度时,它们会聚集成不可恢复的稳定的缺陷团簇,使材料的光学质量下降. 在我们的质子注入实验中,存在着这三种作用的相互竞争. 但是由于早已存在的非辐射复合中心在低温下并不显著地影响光致发光的性能,因此我们在此并不考虑质子的钝化作用. 在下面的讨论中主要考虑质子注入导致的界面混合和注入损伤产生的非辐射复合中心对量子点 PL 谱峰强的影响.

量子点的 PL 峰强可以表示为: $S_{PL} \propto P_{rel}$. 其中 P_{rel} 为光发射常数,表示为:

$$P_{rel} = a/\tau_{cap} - b/\tau_{non}. \quad (1)$$

由于界面混合使得势垒上波函数与势阱内波函

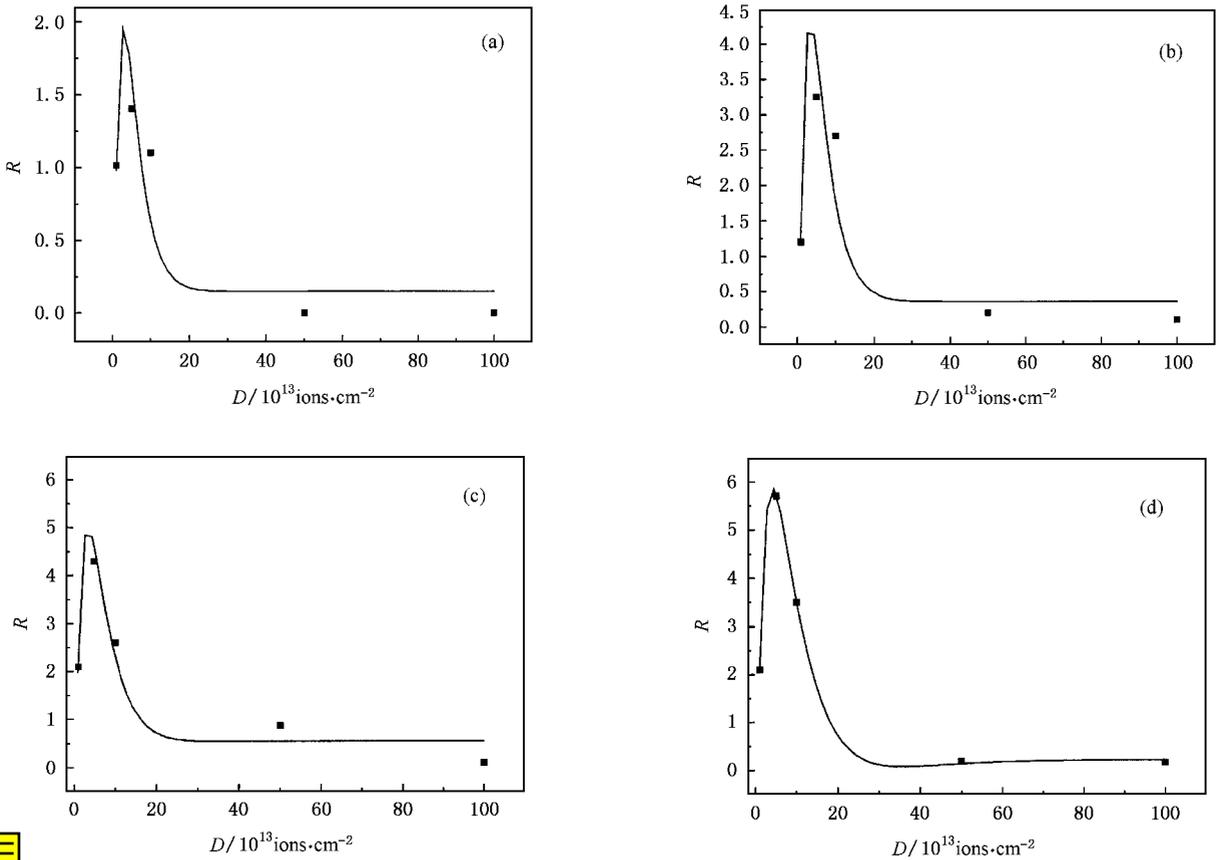


图 2 低能峰积分强度与未经任何后处理过程的量子点样品发光峰的比值的随退火剂量的变化, 实线为计算拟合结果, 实心方框为实验结果. (a) 550°C 退火 (b) 600°C 退火 (c) 650°C 退火 (d) 700°C 退火

数交迭 (IW) 增加, 造成了载流子俘获效率增加, 载流子俘获效率可近似表示为:

$$1/\tau_{cap} \propto IW \propto |\phi_{barrier}| |\phi_{qd}| \quad (2)$$

采用有效质量近似, 由于量子点的形状沿 z 轴对称, 其电子和空穴的 Schrödinger 方程可以写为:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_e(r, z) \right] \psi(r, \theta, z) = E \psi(r, \theta, z),$$

其中 V_e 为束缚势垒, 波函数可表达为:

$$\psi(r, \theta, z) = (1/\sqrt{2\pi}) e^{im\theta} g_r(z) f_m(r).$$

具体的求解过程请参见文献 [9].

利用公式 (2), 我们在图 3 中给出了量子点的扩散长度 L_d 与势垒波函数和阱内波函数交迭 (IW) 的关系. 根据拟合, 具体可表达为: $IW = A_0 + A_1 e^{b \times L_d}$, A_0, A_1, b 为比例常数. 同时, 由文献 [10] 可知, 量子点中 Ga/In 互扩散长度 $L_d \propto a_1 \Phi^{1/2}$, Φ 为质子注入剂量, a_1 为比例常数, 与材料自身性质有关, 由此可得量子点内波函数和势垒上波函数交迭与质子注入

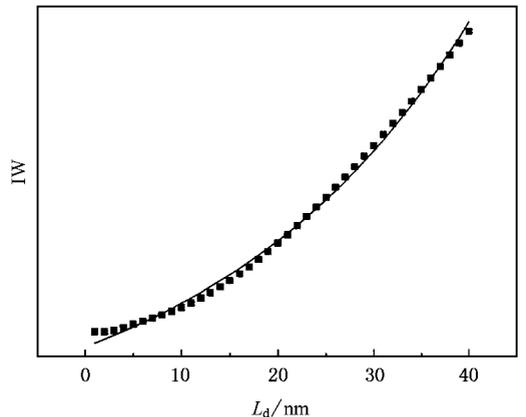


图 3 量子点内波函数与势垒上波函数的积分值 (IW) 与扩散长度 L_d 的关系

剂量的关系为:

$$IW = A_0 + A_1 e^{a\Phi^{1/2}} \quad (3)$$

为了定量的分析质子注入损伤 (即注入剂量 Φ) 以及后退火温度对于非辐射复合寿命的影响, 我们首先确定缺陷浓度和非辐射复合寿命的关系, 以及注

入剂量和缺陷浓度之间的关系.在 Sternvolmer 模型中^[11]非辐射复合寿命 τ_{nr} 与缺陷浓度 d 成反比关系,具体可表示为: $\tau_{nr} = \frac{a_0}{d}$, a_0 为比例常数.

目前存在多种关于 Φ 和 d 关系模型.最简单的模型认为在达到最高损伤水平时,每个离子能够损伤相同体积的材料.在注入剂量较低时,材料损伤的体积组分可表示为: $f = b\Phi$ (b 为比例常数).复杂一点的模型考虑了注入损伤区域的相互重合,使得每个质子引起的损伤体积减小,同时考虑到注入后退火过程能部分消除质子注入量子点的注入损伤,因此我们采用一种非线性关系^[11]: $f = b\Phi^n$ ($0 < n < 1$).

当注入剂量较高时,材料中各区域注入损伤逐渐达到饱和,损伤随注入剂量的增加应该考虑到材料中已经达到饱和损伤的区域 $(1 - f)$.综合考虑,损伤速率可表达为:

$$\frac{df}{d\Phi} = c\Phi^{1-n}(1 - f). \quad (4)$$

其中 f 表示材料经质子注入后产生缺陷形成注入损伤的体积组分; c 为比例常数; n 表示质子注入后材料损伤与剂量的非线性关系,即材料损伤率;当 $n = 1$ 时表示对于不同的注入剂量,损伤率为定值.

由(4)式可得: $f = 1 - \exp\left(-\frac{c}{n}\Phi^n\right)$.由此可以推得材料的缺陷含量:

$$d(\Phi) = d_{sat} \left[1 - \exp\left(-\frac{c}{n}\Phi^n\right) \right]$$

d_{sat} 为饱和缺陷含量.因此,材料中非辐射复合寿命为:

$$\tau_{nr}(\Phi) = \tau_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{c}{n}\Phi^n\right) \right). \quad (5)$$

上式共有三个自由参数: τ_{sat} , 在一定的退火温度下,高注入剂量时饱和的非辐射复合寿命以及 n 和 c .

结合(1)(3)(5)三式,我们得到量子点 PL 峰强与质子注入剂量的关系:

$$P_{rel} \propto A_0 + A_1 e^{\alpha\Phi^{1/3}} - \frac{1 - \exp\left(-\frac{c}{n}\Phi^n\right)}{\tau_{sat}}. \quad (6)$$

利用上式,我们对图 2 在不同的退火温度下量子点 PL 谱发光强度进行拟合.在拟合过程中,保持 A_0 , A_1 不变,在退火温度分别为 550℃, 600℃, 650℃, 700℃时,各拟合参数如表 1 所示.由于我们的发光峰强只是一个相对比值,所以拟合所得的 τ_{sat} 并不是实际意义上的饱和非辐射复合寿命,但是它的大小相对表示了饱和非辐射复合寿命的长短.由表 1

可以看出,随着退火温度的增加,较多的非辐射复合中心被消灭, τ_{sat} 有微弱的增加,参与辐射复合发光的载流子变多,使得量子点发光强度增加.

表 1 不同退火温度下,量子点发光峰强的拟合值

退火温度	τ_{sat}	n	c
550℃	0.01688	0.970	1.622×10^{-13}
600℃	0.01700	0.899	3.50×10^{-12}
650℃	0.01712	0.853	2.86×10^{-12}
750℃	0.01722	0.761	2.91×10^{-11}

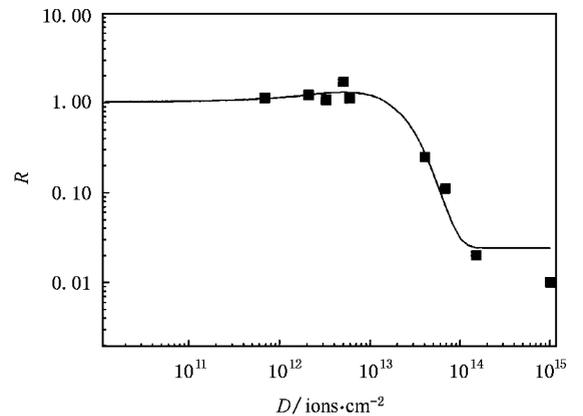


图 4 量子点的光致发光峰强与质子辐照流量 D 的关系. 实心方框为拟合计算结果, 实线为 Leon 等人的实验结果^[7]

由表 1 可知,当退火温度从 550℃ 升高到 700℃ 时, n 从 0.970 减小至 0.762. 质子注入后再对量子点进行高温退火,注入引起的非辐射复合中心被部分消除,因此,注入剂量与材料损伤率偏离线性关系,即 $n < 1$.当退火温度低至 550℃ 时,较低的退火温度不足以消除质子注入引起的非辐射复合中心, n 值最大,量子点发光强度较其它退火温度较弱;当质子注入剂量达到 1×10^{14} ions/cm² 时,量子点发光峰完全淬灭,没有明显的发光现象,所有的载流子全部参与非辐射复合发光,随着退火温度的升高,被消除的非辐射复合中心越来越多, n 逐渐减小,量子点发光峰越来越强.同时可以预测得是,对于离子注入工艺, n 的数值与注入离子的质量、能量均有关系.注入离子的质量越大, n 值越大,离子注入的能量越大, n 值越大. Leon 等人曾采用能量高达 1.5 MeV 的质子对 InGaAs/GaAs 量子点进行辐照^[7],图 4 对其实验结果进行了拟合,示出了发光峰比值 R 与辐照剂量 D 的关系.对于能量为 1.5 MeV 的质子辐照, InGaAs/GaAs 量子点 4 K 下的光致发光强度随着辐照剂量的增大迅速减弱,由于注入离子的能量较大,

其 n 值高达 0.98.

由于质子注入引起的界面混合造成的载流子俘获效率的增加和注入损伤引起的非辐射复合的增强是一个相互竞争的过程,所以在质子注入实验中存在着一个关键的注入剂量 N_c ,当注入剂量小于 N_c 时,界面混合作用较为明显,载流子俘获效应增强,量子点发光峰强随注入剂量增加而增加;当注入剂量大于 N_c 时,产生了大量的非辐射复合中心,注入损伤效应占主导作用,量子点发光峰强明显减弱.不同的后退火温度对量子点内因质子注入造成的非辐射复合中心的消除程度不同,因此 N_c 也不同,由图 2 可以看出,当退火温度从 550℃ 增加到 700℃ 时,

N_c 相应增加,分别为 2.86×10^{13} 4.00×10^{13} 4.31×10^{13} 5.00×10^{13} ions/cm².

4. 结 论

本文采用亚线性模型拟合了不同剂量的质子注入和不同温度快速热退火后量子点发光峰强的变化.由于后退火处理部分消除了量子点中的非辐射复合中心,缺陷产生率与质子注入剂量成亚线性关系,退火温度越高,亚线性程度越强,导致量子点的发光峰越强.同时发现,不同的退火温度对于不同的临界剂量 N_c ,退火温度越高, N_c 越大.

- [1] Leon R *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1888
- [2] Fafard S and Allen C N 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2374
- [3] Wellmann P J *et al* 1998 *J. Electron. Mater.* **27** 1030
- [4] Surkova T *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6044
- [5] Redinbo G F, Harold G C and Minghuang H J 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3099

- [6] Fu L *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6786
- [7] Leon R *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2074
- [8] Guffarth F *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1941
- [9] Wojs A *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5604
- [10] Cibert J *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2412
- [11] Polman A and Poate J M 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1670

Effect of proton implantation on photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots^{*}

Tang Nai-Yun Ji Ya-Lin Chen Xiao-Shuang[†] Lu Wei

(*National Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics ,
Chinese Academic of Sciences , Shanghai 200083 , China*)

(Received 10 September 2004 ; revised manuscript received 6 November 2004)

Abstract

Both the effects of the intermixing induced by the implantation dose and the annealing temperature on the light-emission efficiency of the quantum dots are studied. The intensities of photoluminescence (PL) are determined by the carriers capture time and non-radiative center lifetime. Annealing can partly eliminate the non-radiative center (NRC), so the NRC generation rate is a sublinear function of the proton dose (N). The carrier capture efficiency enhancement is induced by intermixing and degradation by the implantation damage which mutually compete , so there exists a critical implantation dose (N_C). When N is less than N_C , the intermixing is the main effect and the PL intensity increases with the implantation dose. On the other hand , when N is larger than N_C , the implantation damage is so large that the intensity decreases with the dose. The higher the annealing temperature , the larger the N_C becomes.

Keywords : quantum dot , ion implantation , PL intensity

PACC : 7320D , 7460M

^{*} Project supported by the Chinese National Natural Science Foundation for Creative Groups (Grant No. 60221502) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10234040 , 60476040) , the Key Fund of Shanghai Science and Technology Function (Grant No. 02DJ14606) , Shanghai Specialized Information Foundation (Grant No. 2003010) and Key Program of Basic Research of China (Grant No. 2001CB610407).

[†] E-mail : xschen@mail.sitp.ac.cn