

Mn 离子注入 InAs/GaAs 量子点结构 材料的光电性质研究*

胡良均[†] 陈涌海 叶小玲 王占国

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2006 年 12 月 1 日收到, 2007 年 2 月 8 日收到修改稿)

用高能离子注入(160 keV)的方法对 InAs/GaAs 量子点结构进行掺杂,研究了不同退火工艺处理后量子点的光致发光和电学性能.相对于长时间退火,快速退火处理后的量子点发光通常较强.在相同的退火条件下,量子点发光峰位随着 Mn 注入剂量的增加,先是往高能端快速移动,而后发光峰又往低能方向移动.后者可能是由于 Mn 原子进入 InAs 量子点,释放了 InAs 量子点中的应变所致.对于高注入剂量样品和长时间退火样品,变温电阻曲线在 40 K 附近会出现反常行为.

关键词:离子注入, InAs/GaAs 量子点,光致发光,团簇

PACC: 7320D, 7855K, 7865K

1. 引言

量子点是近几年来研究的一个热点^[1-5],由于其独特结构带来的三维限制效应,量子点结构具有类 δ 的能带结构、对载流子的强俘获能力以及高的发光效率等^[6,7].将磁性原子掺杂到半导体中,利用半导体中载流子与磁性离子 sp-d 交换作用形成局域磁场可制成稀磁半导体.这种稀磁半导体因具有巨 Zeeman 效应、磁电阻效应、半导体的能带结构等特点吸引了人们的注意,它将是制作自旋电子器件的理想材料^[8-11].二价的 Mn 离子与 III-V 族半导体相结合既可以将磁性引入到半导体中,同时又可以实现 p 型掺杂增加空穴浓度,其中 (In, Mn)As 量子点结构更是研究的热点.这是因为 InAs 量子点的光学性能研究比较成熟,将它与 Mn 离子的铁磁性相结合将可以实现量子点光学性能与磁学性能的结合.但是由于 Mn 离子在 III-V 族半导体中低的溶解度,制作 (In, Mn)As 量子点结构比较困难.目前制作 (In, Mn)As 量子点的主要方法是低温分子束外延,这种类型的 (In, Mn)As 量子点的生长、结构、性能以及居里温度等方面的研究已经很多^[12-17],但由于引入的

As 施主与缺陷太多,往往获得了磁性却使发光猝灭. Zhou 等^[18]用另一种方法生长出含 Mn 的 InAs 量子点,他们先在 GaAs 衬底上沉积 Mn 离子,然后再用金属有机分子束外延的方法生长 InAs 量子点,观察到的高居里温度可能来源于样品中的 MnGa 团簇.还有一些人制作 MnAs/GaAs 超晶格和颗粒膜将半导体的性质与磁性结合起来,实现巨磁电阻、磁光、自旋注入等性能^[19,20].

如要获得磁性需有一定浓度的磁性原子掺杂,但高浓度的磁性原子掺杂会降低材料的发光性能.而利用量子点对载流子的很强的俘获能力,将量子点发光和磁性结合起来,则有可能制备出同时具有优良光、电、磁性能的材料.我们用离子注入随后快速退火的方法对 InAs/GaAs 量子点样品进行 Mn 原子注入,研究了 Mn 注入 InAs 量子点的低温光致发光(PL)及变温电阻特性,分析了注入样品在不同的退火工艺处理后的结构性质.

2. 实 验

自组织生长的 InAs 量子点样品是用分子束外延设备外延生长在 (100)GaAs 衬底上制成的.首先

* 国家自然科学基金(批准号:90201007,60625402,60390074)和国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB604908)资助的课题.

[†] E-mail: liangjun_hu@yahoo.com.cn

在衬底上沉积 100 nm 的 GaAs 缓冲层,再生长 10 个周期的 $\text{AlAs}(10\text{ nm})/\text{GaAs}(10\text{ nm})$ 超晶格. 经过 30 s 的生长停顿后,生长温度降低到 500 °C,生长 90 nm 厚度的 GaAs,再生长 5 个周期的 InAs 量子点结构. InAs 量子点层首先生长 2 个 InAs 单层和 5 nm 的 GaAs 空间层,然后升高温度至 600 °C,外延 0.5 nm 的掺杂 $\text{Be}(10^{11}\text{ cm}^{-2})$ 的 GaAs,再生长 15 nm 的 GaAs 构成. 最后在 5 个周期的量子点层上生长 35.5 nm 的 GaAs 盖层. Mn 离子注入选用较高能量(160 keV),室温条件下垂直注入到量子点样品中,注入剂量在 $2 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 之间. 按照注入剂量的不同,样品分为原生样品和样品 A(注入剂量为 $2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$)、样品 B(注入剂量为 $2 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$)、样品 C(注入剂量为 $2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$)、样品 D(注入剂量为 $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$). 忽略注入过程中的沟道效应,用 TRIM 软件估算出 160 keV 注入能量下离子注入的深度为 84 nm,分布宽度为 41 nm,因而可以知道注入的 Mn 离子基本上分布在 5 个周期的量子点层附近. 由于注入带来大量的非复合中心,要获得注入后样品的发光,退火处理是必要的. 为了研究退火温度和时间对注入样品的结构与性能的影响,本文选用了 550, 650, 750 以及 850 °C 四个温度,退火时间为 30 s(快速退火)和 5, 10, 15 min(长时间退火,温度为 650 °C). 退火时用 N_2 作保护气氛,并在样品上覆盖干净

的 GaAs 片子.

PL 实验设备为傅里叶变换红外光谱仪,探测器为 InGaAs 光电二极管,激发光源为氩离子激光,波长为 514 nm,能量为 100 mW,光斑直径在 100 μm 范围. 变温电阻实验是在降温过程中测量的,样品电极 of In 电极,焊接后在 420 °C 保温 5—7 min,测量时输入固定的电流及测量电压. 电流值选用 $I-V$ 线性区电流.

3. 结果及讨论

一般情况下,Mn 注入到 GaAs 体材料或超晶格中,在退火过程中很容易聚集形成团簇,如 MnAs 或 GaMn 等化合物^[21-23],这些团簇形成后会导致样品表面不平,用原子力显微镜可以直接观察到表面的这种变化. 在 550—850 °C 温度范围内,所有注 Mn 样品经过 30 s 快速退火后表面都很平滑,与原生样品没有大的区别. 而 650 °C 退火 5 min 后,注 Mn 样品的表面就变得粗糙,随着退火时间延长为 15 min,表面出现直径约为 40 nm 的团簇,如图 1 所示. 表面团簇应是样品内部 Mn 相关团簇形成并长大的结果^[24]. 由此可见,在快速退火条件下,样品中没有明显的团簇形成,而在较长时间退火后,样品中的 Mn 离子可能聚集在一起,形成 MnAs 或 GaMn 团簇.

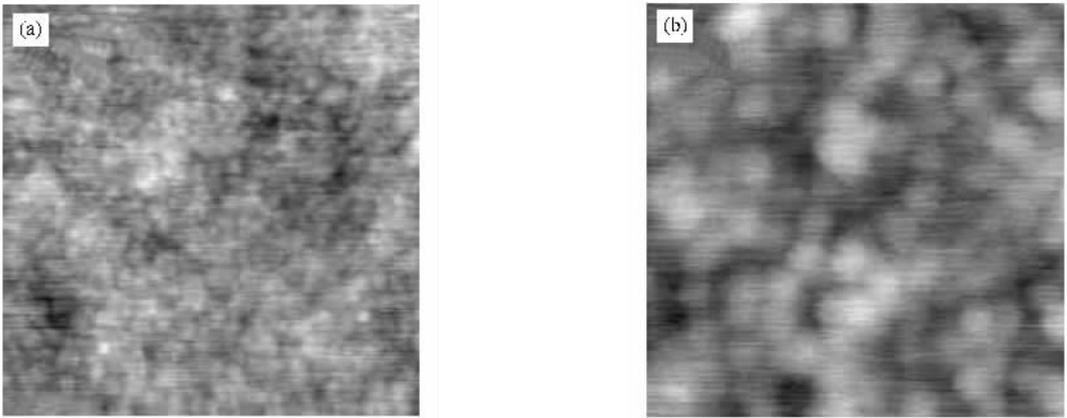


图 1 650 °C 下长时间退火后样品 A 的表面原子力显微形貌(500 nm × 500 nm) (a) 退火 5 min,表面尺度为 0—7 nm, (b) 退火 15 min,表面尺度为 0—7.5 nm

图 2 是小注入剂量样品 A 经过 650 °C 不同时间退火后测得的低温 PL 谱. 作为对比,还给出了未注入、未退火的原生样品的 PL 谱. 1.1—1.35 eV 范围内的发光来自于样品中 InAs 量子点的发光,其中原生样品的 PL 发光峰位于 1.2 eV 附近. 注入 Mn 离子之后如果不进行热退火,由于离子注入造成很多晶

格缺陷,InAs 量子点是不发光的(图 2 没有显示相关结果). 经过 650 °C 退火 30 s 后,量子点就恢复了发光,表明样品的晶格得到了较好的恢复,然而 PL 强度仍然远小于原生样品,说明材料中杂质和缺陷还是很多. 退火时间延长到 5 min 时,量子点发光峰强度将达到某个恒定的最小值,说明材料中的缺陷达

到了某个饱和值. 另外一个很明显的特征是退火 30 s 后量子点发光峰位发生了明显的蓝移, 说明小剂量 Mn 离子注入可以明显增强 InAs 量子点与 GaAs 体材料间的原子互扩散. 然而当退火时间进一步增至 5 min 或更长时间时, 量子点发光峰的峰位不再有明显变化, 说明 InAs 量子点已经达到了某种稳态.

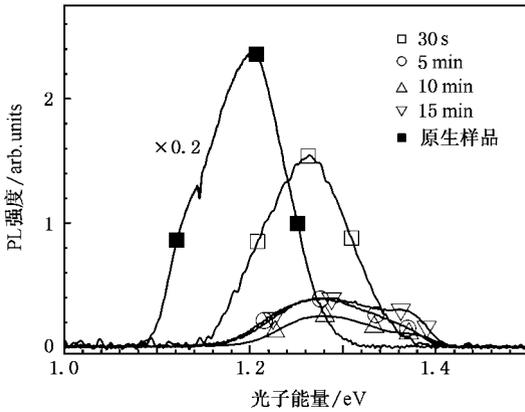


图 2 原生样品与样品 A 在 650 °C 不同时间退火后在 77 K 的 PL 谱

图 3 (a) 是样品 A、样品 B 和样品 D 在 650 °C 经过 15 min 退火后测得在 77 K 的 PL 谱. 从图 3 可以看出, 样品 A 有两个发光峰, 1.38 eV 附近的高能峰来自浸润层发光, 低能峰来自量子点发光. 随着注入剂量的增大样品中缺陷和非复合中心增多, 因此样品 B 和样品 D 的量子点发光减弱. 比较量子点发光峰能量, 样品 A 和样品 B 相近, 而样品 D 的发光峰则发生了明显的红移, 红移量约为 64 meV. 这种随注入剂量增加而发生的红移现象在快速退火条件下也已观察到. 图 3 (b) 是各样品在 850 °C 退火 30 s 后在 77 K 的 PL 谱. 随着 Mn 注入剂量的增加, 量子点发光峰有很明显的红移现象.

图 4 给出了各样品 PL 峰值随快速退火温度的变化. 从图 4 可以看到, 未注入样品在 650 °C 以上退火时, 升高退火温度会导致发光峰的蓝移. 这种蓝移是由于 InAs 量子点与 GaAs 势垒层界面原子的互扩散造成的^[25-28]. 对比未注入 Mn 的量子点样品与小剂量注入 Mn 的样品(样品 A)的发光峰, 发现小剂量注 Mn 会促进量子点发光的蓝移. 例如, 在 650 °C 退火 30 s 时, 未注入样品的 PL 峰无变化, 仍是 1.2 eV 而样品 A 量子点发光峰却移到了 1.26 eV. 在 750 和 850 °C 退火时, 样品 A 的发光峰均比相应的原生样品高出 60 meV 左右. 这说明 Mn 离子的注入

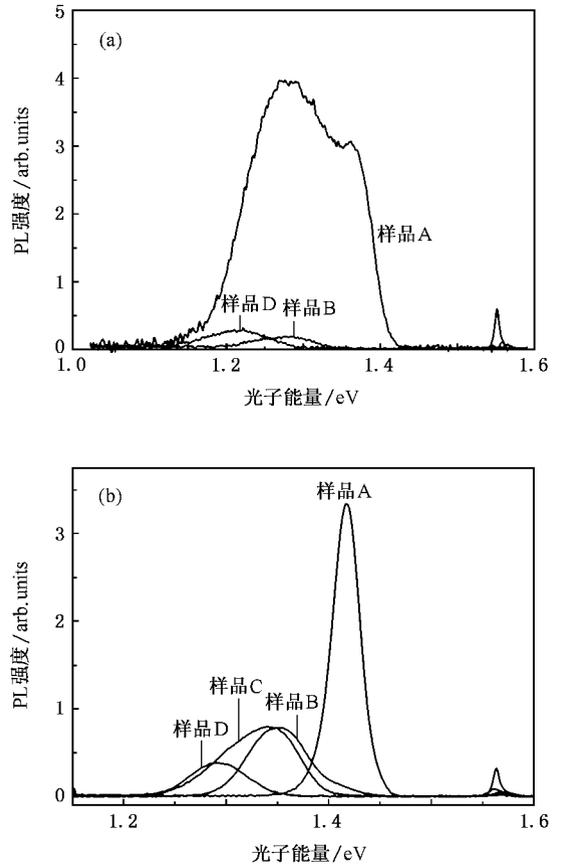


图 3 Mn 离子注入 InAs/GaAs 量子点样品退火后在 77 K 的 PL 谱 (a) 650 °C 退火 15 min (b) 850 °C 快速退火 30 s

促进了界面 In 和 Ga 原子互扩散, 使得量子点的发光峰发生明显蓝移. 继续增大 Mn 注入剂量时, 一般预期这种蓝移会更明显. 就像文献^[29]中报道的那样. 但是, 图 4 却给出了相反的结果, 图 4 中的插图更是清楚地显示出了这一特点. 可以看到, 如果在 850 °C 温度下退火 30 s 随着 Mn 注入剂量从 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 增加到 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 量子点发光峰先是从原生样品的 1.332 eV 蓝移到样品 A ($2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) 的 1.417 eV, 然后量子点发光峰依次回落到 1.350 eV (样品 B, $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), 1.330 eV (样品 C, $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). 当 Mn 离子注入量达到 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (样品 D), 退火后量子点的发光峰位于 1.292 eV, 比原生样品退火后的发光峰能量还要低 40 meV, 但还是要高于未退火原生样品的 1.2 eV. 750 °C 退火时也观察到类似现象. 我们相信在 650 °C 等较低温度下退火时也应该有类似的现象, 只是由于量子点发光太弱而无法验证. 显然, 随着注入剂量的增大, Mn 离子注入引起的量子点发光峰蓝移现象被明显地抑制了.

下面探讨量子点发光峰蓝移现象被抑制的可能

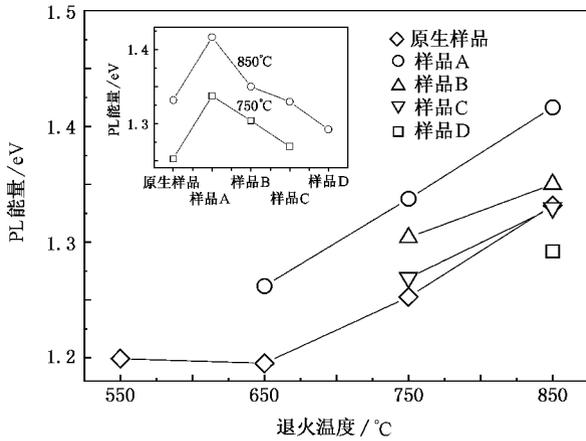


图4 样品快速退火 30 s 后在 77 K 的量子点发光峰峰位 内插图是不同样品在 750 和 850 °C 快速退火后量子点发光峰峰位

原因. 由于 InAs 晶格常数大于 GaAs 晶格常数, GaAs 中的 InAs 量子点受到一个很大的压应力. 对于这样的应变量子点, 退火过程中量子点与势垒材料的原子扩散主要是一个应力驱动过程, In 原子和 Ga 原子互混可以减弱量子点中的应变能, 使整个体系的能量降低. 在注入退火后的样品中, Mn 离子可能替 In, Ga 位, 形成 InMnAs 或 GaMnAs, 它们的晶格常数分别小于 InAs 和大于 GaAs^[30, 31], 也就是 InMnAs/GaMnAs 量子点的失配度要小于 InAs/GaAs 量子点. 因此, 退火过程中 Mn 从间隙位置进入附近的 In, Ga 位可以减小量子点的应变能, 从而减弱原子的互扩散. Mn 原子从 GaAs (或 GaMnAs) 扩散进入到 InAs 量子点中或者量子点周围, 可以进一步减小量子点的应变, 乃至整个材料体系的应变能. 同时, 注入带来的缺陷也可能对量子点内部的应力有松弛作用^[32]. 因此, 注入 Mn 离子后量子点发光峰蓝移现象被抑制的原因可能是量子点内部的应力被松弛, In, Ga 离子互扩散被阻碍造成的.

图 5 显示了在 650 °C 经不同时间退火后样品 C 的电阻随温度的变化. 从图 5 可以看出, 样品 C 退火后电阻较原生量子点样品要低得多, 这是由于注入的 Mn 在样品中形成了受主, 使材料空穴浓度显著升高的结果. 从图 5 还可以看出, 随着测量温度的降低, 样品 C 电阻显著升高, 表现出典型的半导体电阻特性. 在 150—300 K 高温区域, 样品电阻随温度的变化趋势与退火条件关系不是很大. 在 150 K 以下的低温范围, 随着温度的降低, 长时间退火样品的电阻增大更快, 这有可能来自于样品中 Mn 相关团

簇对载流子的俘获或散射作用, 这种作用在低温下更为明显^[32]. 另外, 随着退火时间的延长, 样品 C 的电阻在 30—60 K 温度范围内出现特别的变化. 当退火时间延长到 15 min, 随着温度降低样品 C 的电阻在 45 K 处开始降低, 在 35 K 处达到最小值, 而后继续升高. 这种峰值与通常 GaMnAs 样品电阻变温曲线上的“驼峰”(hump)结构很相似^[33, 34], 但是物理来源是不同的. 文献^[33, 34]中变温曲线的“驼峰”温度对应于 GaMnAs 的居里温度, 而我们观察到的现象则可能与 Ga-Mn-As 络合物 (complex) 有关^[35]. 对于我们的样品, 在 650 °C 退火 15 min 后, 样品中出现了 MnAs 颗粒^[20], 而在 MnAs 颗粒与 GaAs 之间可能存在这种 Ga-Mn-As 络合物. 我们在快速退火样品以及不含量子点结构的 Mn 注入 GaAs 样品中也观察到了类似现象. 至于 Ga-Mn-As 络合物如何影响电阻, 目前还没有清楚的图像, 需要做进一步的研究.

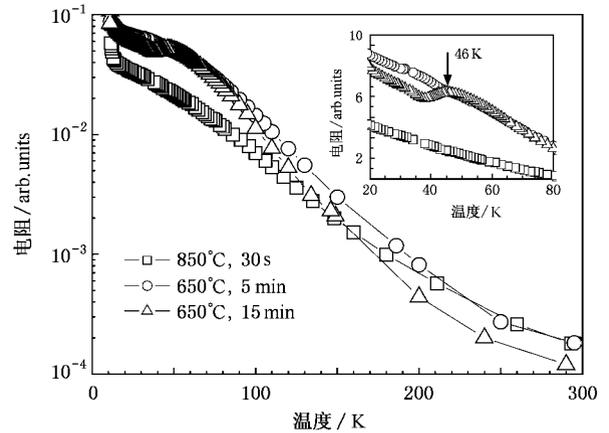


图5 样品 C 在 850, 650 °C 经不同时间退火后的变温电阻测量结果 内插图为局部放大

4. 结 论

InAs/GaAs 量子点注 Mn 样品经过不同的退火工艺获得了不同的量子点膜结构. 相对于长时间退火, 快速退火处理后的量子点发光通常较强. 在相同的退火条件下, 量子点发光峰位随着 Mn 离子注入剂量的增加, 先是往高能端快速移动, 而后发光峰又往低能方向移动. 后者可能与 Mn 离子进入 InAs 量子点, 释放了 InAs 量子点中的应变有关. 对于高注入剂量样品和长时间退火样品, 变温电阻曲线在 40 K 附近会出现反常的峰值.

- [1] Wang Y , Herron N 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 525
- [2] Sopanen , Lipsanen M H , Ahopelto J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1662
- [3] Tang N Y , Ji Y L , Chen X S , Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2904 (in Chinese) [汤乃云、季亚林、陈效双、陆 卫 2005 物理学报 **54** 2904]
- [4] Li Y F , Liu F Q , Xu B , Lin F , Wu J , Jiang W H , Ding D , Wang Z G 2000 *Chin. Phys.* **9** 222
- [5] Liang S , Zhu H L , Pan J Q , Wang W 2006 *Chin. Phys.* **15** 1114
- [6] Zaitsev S V , Yu G N , Yu S M , Ustinov V M , Zhukov A E , Egorov A Y , Maximov M V , Kop 'ev P S , Alferov Z I , Ledentsov N N , Kirstaedter N , Bimberg D 1997 *Superl. Microstruct.* **21** 559
- [7] Bimberg D , Kirstanedter D , Ledentsov N N , Alferov Z I , Kop 'ev P S , Ustinov V M 1997 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3** 1
- [8] Bhattacharjee A K 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9912
- [9] Ohno H , Munekata H , Penny T , Molnar S , Chang L L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [10] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [11] Sapra S , Sarma D D , Sanvito S , Hill N A 2002 *Nano Lett.* **2** 605
- [12] Bhattacharjee A K , Perez-Conde J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 045303
- [13] Guo S P , Ohno H , Shen A , Matsukura F , Ohno Y 1998 *Appl. Surf. Sci.* **130—132** 797
- [14] Ofuchi H , Kubo T , Tabuchi M , Takeda Y , Matsukura F , Guo S P , Ohno H , Shen A 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 66
- [15] Guo S P , Ohno H , Shen A , Matsukura F , Ohno Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2738
- [16] Chen Y F , Lee W N , Huang J H , Chin T S , Huang R T , Chen F R , Kai J J , Aravind K , Lin I N , Ku H C 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1376
- [17] Holub M , Chakrabarti S , Fathpour S , Bhattacharya P , Lei Y , Ghosh S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 973
- [18] Zhou Y K , Asahi H , Asakura J , Okumura S , Asami K , Gonda S 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 605
- [19] Moreno M , Trampert A , Jenichen B , Daweritz L , Ploog K H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4672
- [20] Hartmann T , Lampalzer M , Stolz W , Megges K , Lorberth J , Klar P J , Heimbrodt W 2000 *Thin Solid Film* **364** 209
- [21] Wellmann P J , Garcia J M , Feng J L , Petroff P M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2532
- [22] Yuldashev S U , Shon Y , Kwon Y H , Fu D J , Kim D Y , Kim H J , Kang T W , Fan X 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3004
- [23] Wang C H , Chen Y H , Guo Y , Wang Z G 2004 *J. Cryst. Growth* **268** 12
- [24] Jing S , Kikkawa J M , Proksch R , Schaffer T , Awschalom D D , Medeiros-Ribeiro G , Petroff P M 1995 *Nature* **377** 707
- [25] Elman B , Koteles E S , Melman P , Jagannath C , Armiento C A , Rothman P 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1351
- [26] Bürkner S , Baeumlner M , Wagner J , Larkins E C , Rothmund , Ralston J D 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 6818
- [27] Malik S , Roberts C , Murray R , Pate M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1987
- [28] Leon R , Kim Y , Gal M , Zou J , Cockayne D J H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1888
- [29] Ji Y L , Lu W , Chen G B , Chen X S , Wang Q 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1208
- [30] Ohno H , Shen A , Matsukura F , Oiwa A , Endo A , Katsumoto S , Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 363
- [31] Ohno H , Matsukura F , Shen A , Sugawara Y , Oiwa A , Endo A , Katsumoto S , Iye Y 1996 *Proceedings of the 23rd International Conference on Physics of Semiconductors* (Singapore : World Scientific) pp405—408
- [32] Michel C , Thien C H , Ye S , Klar P J , Heimbrodt W , Baranovskii S D , Thomas P , Lampalzer M , Volz K , Stolz W , Goldlucke B 2005 *Superl. Microstruct.* **37** 321
- [33] Von Molnar S , Kasuya T 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1757
- [34] Ohno H , Munekata H , Penney T , von Molnar S , Chang L L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **27** 2664
- [35] Akinaga H , De Boeck J , Borghs G , Miyaniishi S , Asamitsu A , Van Roy W , Tomioka Y , Kuo L H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3368

Electrical and optical properties of InAs/GaAs quantum dots doped by high energy Mn implantation^{*}

Hu Liang-Jun[†] Chen Yong-Hai Ye Xiao-Ling Wang Zhan-Guo
(*Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)
(Received 1 December 2006 ; revised manuscript received 8 February 2007)

Abstract

Mn ions were doped into InAs/GaAs quantum dots samples by high energy implantation and subsequent annealing. The optical and electric properties of the samples have been studied. The photoluminescence intensity of the samples annealed rapidly is stronger than that of the samples annealed for long time. By studying the relationship between the photoluminescence peaks and the implantation dose , it can be found that the photoluminescence peaks of the quantum dots show a blueshift firstly and then move to low energy with the implantation dose increasing. The latter change in the photoluminescence peaks is probably attributed to that Mn ions entering the InAs quantum dots , which release the strain of the quantum dots. For the samples implanted by heavy dose (annealed rapidly) and the samples annealed for long time , the resistances versus temperature curves reveal anomalous peaks around 40 K.

Keywords : ion implantation , InAs/GaAs quantum dot , photoluminescence , clusters

PACC : 7320D , 7855K , 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90201007 , 60625402 , 60390074) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB604908).

[†] E-mail : liangjun_hu@yahoo.com.cn