

尺寸分布对量子点激发态发光性质的影响^{*}

汤乃云 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, 上海 200083)

(2005 年 4 月 27 日收到, 2005 年 6 月 20 日收到修改稿)

采用有效质量近似方法研究了量子点的激发态光致发光峰的展宽问题. 对尺寸不均匀分布下量子点各能级发光峰与平均尺寸量子点发光峰的能量偏差进行了计算, 定性描述了尺寸分布对量子点基态和激发态发光峰展宽的影响. 研究表明, 量子点的高度、直径以及体积等不均匀分布使量子点具有不同的垂直、平面方向的量子束缚. 这两种量子限制的相互作用决定了量子点激发态发光峰的宽度相对于基态发光峰的大小. 在各种不同性质的尺寸分布下, 量子点激发态发光峰的展宽有可能大于、等于或小于基态发光峰的展宽.

关键词: 量子点, 尺寸分布, 激发态

PACC: 7320D

1. 引 言

半导体量子点的研究已引起了广泛的关注, 因为它具有不同于半导体体材料结构的物理特性, 更主要是在光电器件方面有着广阔的应用前景^[1, 2]. 目前较为常用的量子点制作工艺主要为外延方法, 即自组织生长模式 (S-K). 这种方法的优点是可以获得没有缺陷的准零维结构, 同时量子效率也比较高, 但是不可避免地会产生量子点的尺寸非均匀分布, 不能得到统一尺寸的量子点^[3, 4]. 尽管人们做了很多工艺上的改进, 但是尺寸分布的不均匀性仍达到 10% 左右, 使得量子点的光致发光 (PL) 峰并没有表现出 δ 函数特性, 而呈一定的展宽. 这会对量子点激光器的应用性能产生影响. 目前已经有不少报道关注于量子点基态荧光峰展宽与尺寸分布的关系^[5, 6], 但是对于量子点更高能级的激发态发光特性与尺寸分布的关系并没有详尽的研究报道.

由于量子点的三维受限, 量子点内具有分裂能级, 激发态上载流子有可能进行辐射复合, 使得量子点激发态的光发射在 PL 和电致发光实验中均同时观察到. 在较高的激发功率下, 可以观察到量子点包括基态和激发态的多能级 PL 峰. 在目前的实验报道中, 量子点各激发态的 PL 峰的展宽与基态发

光峰的展宽的比较具有较大的争议. Leon 等^[7]研究了 InAs/GaAs 量子点内子能带间跃迁 PL 谱, 在对实验结果分析过程中, 发现量子点内不同子能级发光峰均具有相同的展宽. 但据 Yu 等^[8]对 InAs/GaAs 量子点的吸收谱进行理论计算时, 计算结果表明了基态和各激发态的能级展宽不同, 较高的能级对应着较大的展宽. 此计算结果被 Grundmann 和 Heinrichsdorff 等^[9, 10]验证, 他们的实验结果指出, 相对于基态能级发光峰宽度, InGaAs/GaAs 量子点激发态能级 PL 谱发光峰具有较大的展宽. 同时 Nathalie 等^[11]报道了相对 InAs/GaAs 量子点的基态发光峰, 较高能级的激发态 PL 谱峰具有更小的半高宽 (FWHM). 这些矛盾的理论 and 实验结果尚未得到清晰明确的解释. 本文采用了有效质量近似方法, 研究了量子点的尺寸分布对各能级发光峰展宽的影响, 定性分析了量子点激发态 PL 谱展宽与基态发光峰展宽的关系, 对目前这些矛盾的实验结果进行了统一解释.

2. 理论模型

为了研究量子点基态和激发态 PL 峰展宽的关键因素, 我们计算了 InAs/GaAs 量子点结构参数相对平均尺寸的少量涨落对发光能级的影响. 如图 1

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10234040) 和上海市科学技术委员会科研计划 (批准号: 02DJ14066) 资助的课题.

[†] E-mail: xschen@mail.sitp.ac.cn

中所示,量子点形状为球冠状,中心为 O 点. 浸润层的厚度取为 0.54 nm . 根据有效质量近似,量子点体系的三维薛定谔方程如下^[12]:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_c(r, z) \right] \times \varphi(r, \theta, z) = E \varphi(r, \theta, z).$$

在 InAs 量子点内 $V_c = 0$, GaAs 势垒中 $V_c = V_0$. 这里 V_0 是 InAs , GaAs 带阶的不连续值,并且已经包括了应变的作用,其详细计算方法见文献[12].

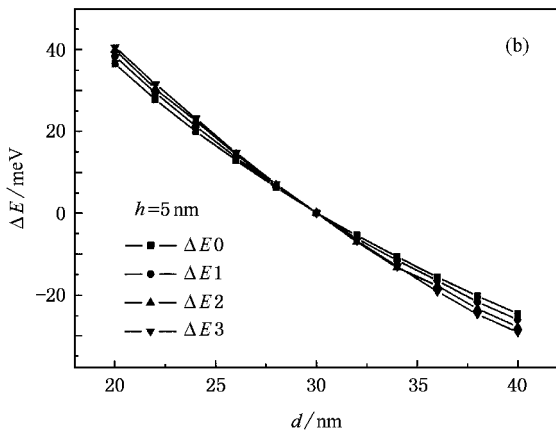
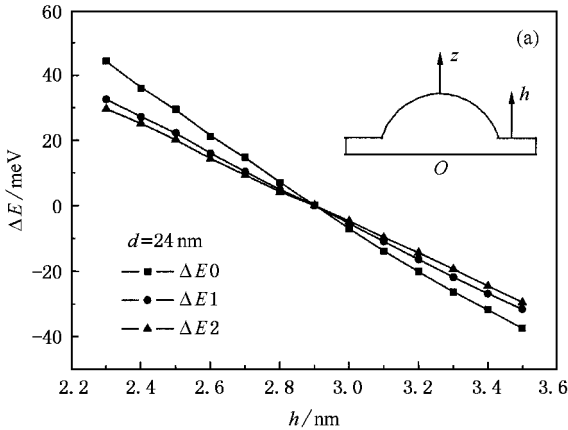


图1 量子点各能级相对于平均尺寸各能级发光峰的能量偏差^[7,11] (a) $d = 24 \text{ nm}$, (b) $h = 5 \text{ nm}$

量子点的波函数可以写为

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

这里, $g_r(z)$ 是量子点径向坐标 r 的函数, 波函数 g_r 和 f_m 是角动量 m 的函数,

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_c(r, z) \right] g_r(z) = E_0(r) g_r(z),$$

$$\left[-\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - m^2 \right) + E_0(r) \right] f_m(r) = E f_m(r).$$

在具体计算中,我们将量子点在径向分成 n 个

柱状单元,每一柱状单元离量子点 z 轴的距离为 r . 每一单元均可在 z 方向应用求解一般量子本征能级的方法求得能量 $E_0(r)$. 根据势能 $E_0(r)$, 角动量 m 对应的径向波函数均可精确求解. 对应于每一个势能 $E_0(r)$, 径向波函数可以表示为

$$\begin{aligned} \psi(r) &= v_i \quad (s_i \leq r \leq s_{i+1}), \\ v_i &= E_0(r). \end{aligned}$$

同时, $0 \leq i \leq n$, $s_0 = 0$, $s_{n+1} = \infty$, $s_i < s_{i+1}$, $v_i < v_{i+1}$. 对应于能量 $E_0(r)$ 和角动量 m 的波函数可写成

$$f_m = A_i F(k_i r) + B_i G(k_i r) \quad (s_i \leq r \leq s_{i+1}).$$

这里, $k_i^2 = |E - v_i|$ (F, G) 是贝塞尔方程解. 如果 $E > v_i$ 则为 (J_m, Y_m) ; 如果 $E < v_i$ 则为 (K_m, I_m) . 根据波函数及其导数的连续性, 运用波函数的边界条件, 我们可以求得量子点中载流子的本征能量.

在计算中, $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}/\text{GaAs}$ 的禁带宽度、电子有效质量和重空穴有效质量分别取以下的值:

$$1.508 - 1.47(1-x) + 0.375(1-x)^2,$$

$$m_e = 0.067 - 0.044x,$$

$$m_{\text{hh}} = 0.34 - 0.077x.$$

3. 结果分析

Yu 等^[8] 计算了尺寸具有高斯分布的量子点体系的吸收光谱及各能级吸收峰的展宽. 他们在计算中仅采用了理想的立方体量子点, 即量子点在空间三个方向的边长相等, 并且假定异质界面的势垒无限高. 计算结果显示, 量子点发光峰的 FWHM 正比于发光峰的能量. 相对于基态发光峰, 因为激发态具有较大的能量, 故激发态发光峰的峰形较宽, 即发光峰的 FWHM 较大. 同时, 能量越高的激发态, 其发光峰的 FWHM 也就越大. 但是 Yu 等的理论模型存在明显的缺陷, 在他们的计算中, 量子点被简化成一个理想的立方体, 三个方向上的量子限制完全相同, 并且量子点的形状保持不变, 即量子点只存在体积分布. 但实际上采用 S-K 方法生长的量子点, 由于生长时采用的温度、束流、组分等各因素的影响, 量子点的形状并不确定. 大部分量子点并不是理想的立方体, 沿生长方向的尺寸远小于生长平面内的尺寸, 量子点在垂直方向和平面方向的量子限制并不相同. 同时量子点尺寸分布情况比较复杂, 受生长条件的影响, 目前报道的量子点存在高度、半径以及体积等各方面的分布. Grundmann 等^[9] 报道了金

字塔状的量子点形状基本不变,即平面尺寸(d)和垂直高度(h)的比值($Q = d/h$)保持不变.虽然并没有明确报道 Q 值的大小,但他们指出其量子点各方向的尺寸分布是一致的,即量子点具有体积分布. Nathalie 等^[11]生长的球冠状量子点则保持水平直径 d 为 24 nm 不变,垂直高度 h 从 2.2 nm 变化至 3.1 nm,即仅仅是 h 具有分布. Leon 等^[7]的量子点主要是 d 存在分布.由于尺寸分布的复杂性,造成了不同性质量子点的各发光峰具有不同的展宽.表 1 列出了这些文献中报道的量子点的空间尺寸分布的特征和各能级发光峰的 FWHM.由表 1 可见,量子点不同性质的尺寸分布造成各能级发光峰的展宽各不相同,相对于基态能级发光峰的展宽,激发态能级发光峰分别为较宽、较窄,甚至相等.

表 1 量子点的尺寸分布及各能级发光峰的展宽^[7,9,10,11]

量子点形状	尺寸分布特征	FWHM/meV			
		ΔE_0	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
金字塔	Q 为常数,体积存在尺寸分布	50	61	108	
球冠状	Q 为常数,体积存在尺寸分布	42	58	72	$9(\pm 2)$
截顶球冠状	直径不变,高度存在尺寸分布	$4(\pm 2)$	$28(\pm 2)$	$27(\pm 2)$	
球冠状	高度不变,直径存在尺寸分布	34.6	34.6	34.6	34.6

为了对表 1 中的实验结果作出进一步解释,分别对文献^[7,11]报道的量子点各能级进行了计算(图 1).图 1 中的各能级偏差($\Delta E = E - E_0$, E_0 为平均尺寸量子点的能级, E_0 及 E_1, E_2, E_3 分别为量子点基态以及第一、第二、第三激发态能量)直接对应于量子点发光峰的 FWHM.由图 1(a)中可以看出,对于 Nathalie 等^[11]报道的量子点,垂直高度 h 从 2.2 nm 变化至 3.1 nm,平均高度为 2.9 nm,其各能级发光峰的能量偏差与表 1 中报道的 FWHM 基本一致,分别为 42, 28 和 24 meV.量子点的垂直尺寸分布造成了基态发光峰的展宽大于各激发态发光峰展宽,激发态能量越大发光峰展宽就越小.同时, Leon 等^[7]报道的量子点高度不变,仅存在直径分布.虽然文献^[7]中并未具体报道量子点直径分布的范围,但由图 1(b)可以看出,在较大的直径分布范围内,量子点基态和激发态发光峰展宽均基本相同.

正如表 1 所列,由于量子点尺寸分布的复杂性,

造成了量子点荧光峰展宽的不规律性.相对于基态发光峰的展宽,量子点激发态荧光峰的展宽应该具有不同的结果,下面就不同性质的尺寸分布分别进行计算讨论,并解释此现象.

图 2 给出了当 Q 和 d 分别为常数时,相对于平均高度 h_0 ,量子点有效束缚势能的变化(量子点的有效束缚势由量子点的垂直高度决定^[12]).由图 2 可以看出,量子点的能级受其有效束缚势和平面尺寸 d 两方面的影响,即量子点能级受垂直和平面方向量子限制的共同影响.当量子点的尺寸偏离平均值时,其有效势和 d 的变化对 ΔE_0 ($\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$) 产生影响,同时还对量子点各能级发光峰的展宽产生影响.如图 2(a)所示,当 Q 值不变、 h 偏离 h_0 时,量子点的有效束缚势和平面尺寸均发生变化,即垂直方向和平面方向束缚势能均发生改变.由图 2(b)可知,当 d 值保持不变、 h 偏离 h_0 时,量子点的垂直方向有效束缚势能发生改变,而平面尺寸并不变化.在这两种不同性质的尺寸不均匀分布下,势能的不同变化将对量子点的基态和激发态能级偏差产生不同影响.

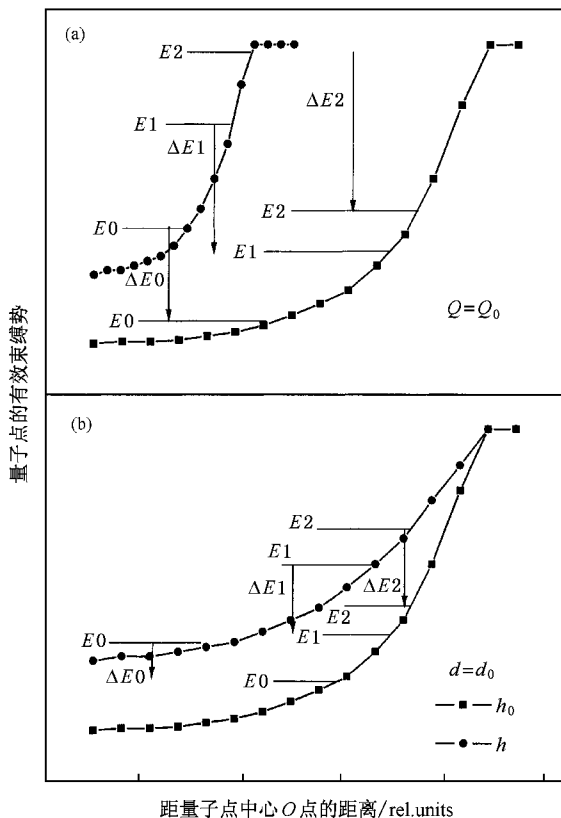


图 2 量子点的有效束缚势能 (a) Q 为常数 (b) d 为常数

图 3 给出了当 Q 值保持不变,量子点平均高度

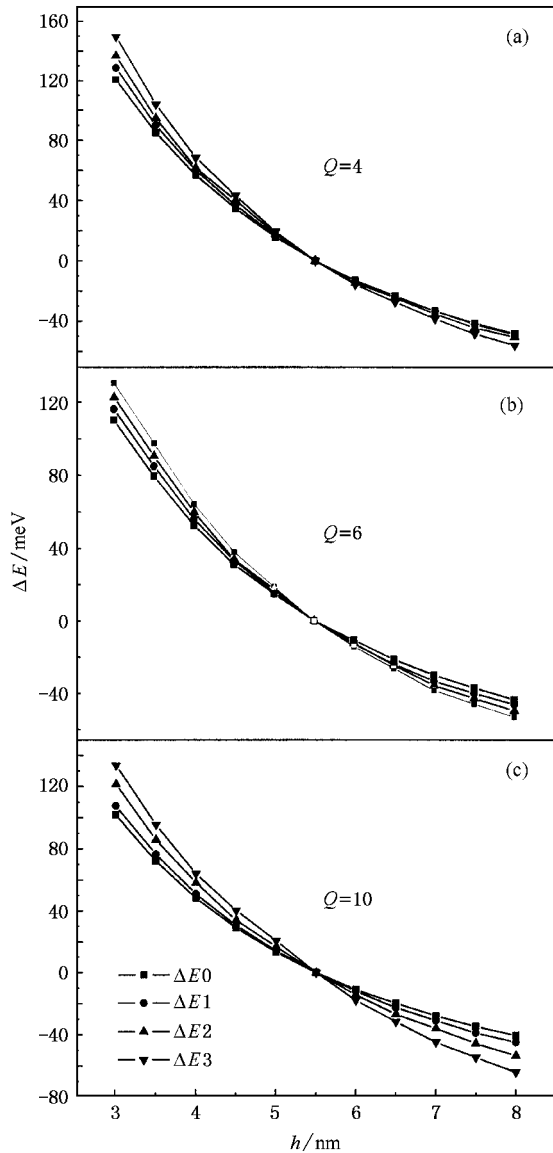


图3 量子点各能级相对于平均尺寸($h_0 = 5.5$ nm)量子点各能级的能量偏差 (a) $Q = 4$, (b) $Q = 6$, (c) $Q = 10$

为 5.5 nm、高度分布从 3.0 到 8.0 nm 的情况下, $\Delta E_0, \Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$ 的变化情况. 由于实验生长的量子点一般为扁平状, 所以在计算中我们取 Q 值最小为 2. 由于 Q 值为常数, 由图 3 可以看出, 当 Q 取不同值时, 量子点高能级激发态的能量偏差均大于低能级的能量偏差, 即量子点激发态发光峰的展宽均大于基态发光峰的展宽; 量子点激发态能量越高发光峰的展宽就越大. 此结果与 Grundmann 等^[9]的 PL 谱结果一致, 同时也与 Yu 等^[8]的计算结果相同. 这说明当 Q 取同一值时, 有效束缚势和 d 的共同作用使得 ΔE_0 一直小于 ΔE_1 ($\Delta E_2, \Delta E_3$).

由图 3 还可看到: 当尺寸分布范围较小时, 量子

点在高能和低能方向的尺寸偏差相近, 即量子点的 PL 峰谱形较为对称, 按照 Chen 等^[13]的计算, 应为高斯线型. 当尺寸分布范围较大时, 由于小尺寸量子点的各能级改变量大于大尺寸量子点, 量子点在高能方向的能量偏差明显大于低能方向, 即量子点发光峰线型在高能边具有肩型, PL 谱的线型偏离高斯线型. 以 $Q = 4$ 为例, 相对于平均高度 5.5 nm, 高度为 3.0 nm 的量子点基态能量偏差高达 120 meV, 而高度为 8.0 nm 的量子点, 其偏差仅为 48 meV. 因此, 量子点的尺寸分布越大发光峰展宽越大, 其峰形分布也越不对称.

实验生长的量子点有可能只是某一方向上存在尺寸分布, 图 4 计算了量子点直径保持不变、垂直高

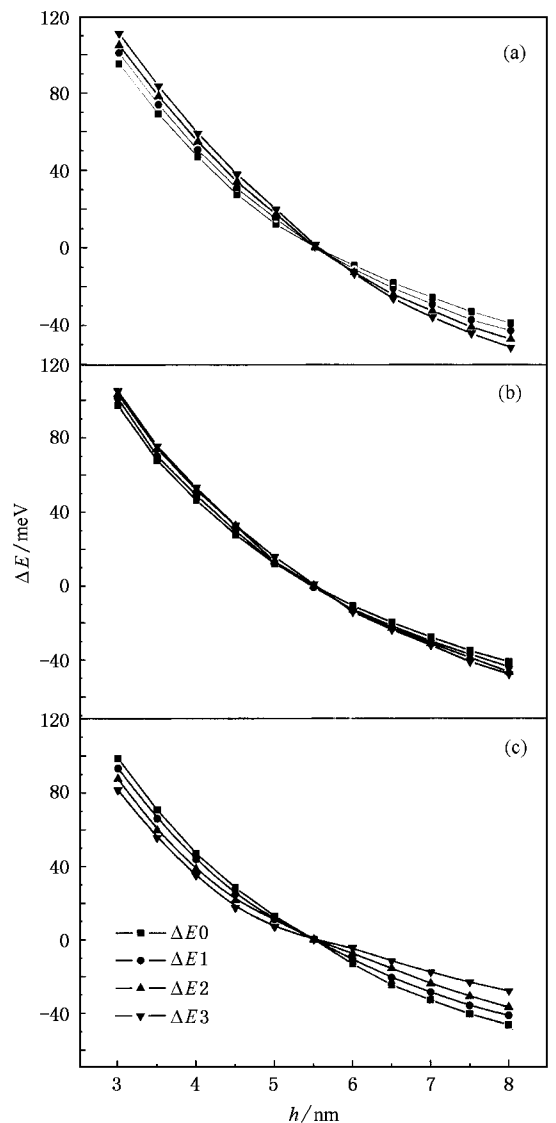


图4 量子点各能级相对于平均尺寸($h_0 = 5.5$ nm)量子点各能级的能量偏差 (a) $d = 3$ nm, (b) $d = 4$ nm, (c) $d = 6$ nm

度在 3 到 8 nm 之间,量子点 ΔE_0 , ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 的变化情况. 由于量子点的直径分布造成的有效束缚势的变化与此情况的作用类似,故不再讨论. 当 d 保持不变时,量子点的有效束缚势对 ΔE_0 和 ΔE_1 (ΔE_2 , ΔE_3) 的影响较为复杂. 当 h 从 5.5 nm 增加至 8 nm 时,若 d 较小 (ΔE_0 , ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3) 分别为 39 meV (42, 47, 52 meV), 即量子点内激发态能级展宽明显大于基态能级展宽,如图 4(a) 所示. 当 d 较大时, (ΔE_0 , ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3) 分别为 46 meV (41, 37, 28 meV), 量子点激发态能级展宽均小于基态能级展宽,如图 4(c) 所示. 当 d 取某些数值时, (ΔE_0 , ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3) 分别为 41 meV (42, 43, 43 meV), 量子点各能级的变化量基本一致,即量子点内激发态能级的 PL 峰展宽有可能等于其基态能级的 PL 峰展宽,

如图 4(b) 所示. 此结果与 Leon 等^[7]的报道相似.

4. 结 论

量子点基态及各激发态发光峰展宽均是由于量子点的尺寸分布造成. 目前的文献报道对量子点激发态各能级发光峰展宽与基态展宽的实验值对比颇不一致. 由于生长条件的复杂性,量子点分别具有垂直高度、平面直径、体积等各方面的较为复杂的尺寸分布. 本文采用有效质量近似,定性计算了不同性质的尺寸分布造成量子点各能级发光峰的展宽. 计算结果表明,由于量子点尺寸分布的性质不同,相对基态发光峰,激发态发光峰的展宽并不单一,它有可能大于、等于或小于基态发光峰的展宽.

- [1] Tang N Y, Chen X S, Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2277 (in Chinese) [汤乃云、陈效双、陆 卫 2005 物理学报 **54** 2277]
- [2] Tang N Y, Ji Y L, Chen X S *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2904 (in Chinese) [汤乃云、季亚林、陈效双等 2005 物理学报 **54** 2904]
- [3] Petroff P M, Schmidt K H, Ribeiro G M *et al* 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 4086
- [4] Mukhametaznov I, Wei Z, Heitz R *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 85
- [5] Schmidt K H, Medeiros G, Kunze U *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **38** 1085
- [6] Endoh A, Nakata Y, Sugiyama Y *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **38**

1085

- [7] Leon R, Farad S, Piva P G *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4262
- [8] Yu W, Schuiman J N, Hsu T Y *et al* 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 710
- [9] Grundmann M, Ledentsov N N, Stier O *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10509
- [10] Heinrichsdorff F, Grundmann M, Stier O *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 540
- [11] Nathalie P, Denis M, Cote R *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5092
- [12] Wojs A, Hawrylak P, Farad S *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5604
- [13] Chen X, Zhao J, Wang G *et al* 1996 *Phys. Lett. A* **212** 285

The effect of size distribution on photoluminescence of excited states from InAs/GaAs quantum dots^{*}

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

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

(Received 27 April 2005 ; revised manuscript received 20 June 2005)

Abstract

We have used the effective mass approximation to calculate the effect of size non-uniformity on the width of photoluminescence (PL) emission peaks of the quantum dots (QDs). In order to investigate the variation in PL inhomogeneity of the energy levels , we have calculated the effects of small changes of the structural parameters on the energy spectrum. Theoretical calculations have shown that different size distributions effect differently on the width of the ground and excited states of QD. The distribution of height , as well as the diameter and the volume , appears to be the key parameter that controls the effective potentials in the vertical and lateral directions , and these two potentials change the sharpness of all PL peaks. This causes the line width of the higher energy levels to be either broader or sharper than that of the ground state , or in certain cases to be equal to the line width of the ground state.

Keywords : quantum dot , size distribution , excited states

PACC : 7320D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10234040) and the Scientific Research Program from the Science and Technology Committee of Shanghai , China (Grant No. 02DJ14066).

[†] E-mail : xschen@mail.sitp.ac.cn