

离子注入法 Mn 掺杂 InAs/GaAs 量子点的光磁性质*

胡良均 陈涌海[†] 叶小玲 王占国

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

摘要: 用离子注入法对 InAs/GaAs 量子点掺杂 Mn 离子,量子点样品经过快速退火处理后同时具有低温铁磁性和发光性能.注 Mn 量子点发光峰在退火后蓝移,在较高注入剂量的样品中这种由于互扩散带来的蓝移受到抑制,认为这与样品中的缺陷以及 Mn 聚集在量子点周围减小量子点所受的应力,同时形成的团簇阻碍了界面上原子的互扩散作用有关. Mn 在盖层中形成了 GaMnAs 和小的 MnAs 颗粒,表现出较好的低温铁磁性.

关键词: InAs/GaAs 量子点; 光致发光; 团簇; 铁磁性

PACC: 7550P; 7855E

中图分类号: TN304.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0084-04

1 引言

Ⅲ-V 族半导体是现在制备高速电子器件、激光器等的材料,开发Ⅲ-V 稀磁半导体可以将稀磁性能与现在的电子器件的光电性能结合在一起,而对 GaAs, InAs, InSb 而言, Mn 离子与阳离子原子半径相近,并且 Mn 具有大的固有磁矩,因而被认为是Ⅲ-V 族半导体磁性掺杂离子的首选^[1]. 但 Mn 在Ⅲ-V 族半导体中的低溶解度使制备Ⅲ-Mn-V 稀磁半导体很困难,直到 1989 年, Hono 等人^[2]用低温外延的办法成功制成了 InMnAs, 自此 GaMnAs 等稀磁半导体的结构、磁学、输运方面的研究开展得非常多^[3,4]. 对 GaAs 和 InAs 而言, Mn 在材料中可以取代阳离子的位置形成受主,同时电离出空穴,并且这些 Mn 离子以空穴为媒介形成磁有序而使材料获得低温铁磁性^[5], 但是目前 GaMnAs 的铁磁顺磁转变温度最高在 150K 附近, 远没有达到室温^[6,7]. 因而有些研究目光转而投向含 MnAs 颗粒的 GaAs 膜以及 MnAs/GaAs 超晶格合金结构, 这些材料具有室温铁磁性, 并且有很大的磁阻效应^[8~10]. 但是不论是低温外延的Ⅲ-Mn-V 膜, 还是颗粒膜或超晶格结构, 由于制备过程给材料中引入了大量的 As 施主或缺陷, 使这些膜结构在获得了铁磁性的同时却失去了发光性能, 因而妨碍了这些材料的更广泛的应用.

我们考虑到量子点有很强的发光性质, 利用传统易行的离子注入的方法对量子点样品进行磁性离子掺杂, 并通过快速退火处理恢复样品量子点结构,

发现高剂量掺杂的样品同时获得了低温铁磁性和一定的发光性能, 使得这种材料可能应用到磁光等领域. 本文主要报道了注入 Mn 离子的 InAs 量子点样品经过退火处理后的发光性能和磁性.

2 实验

本文实验中所用自组织生长的 InAs 量子点样品是用分子束外延(MBE)设备在(100)n⁺-GaAs 衬底上外延生长制成的. 首先在衬底上沉积 50nm 的 GaAs 缓冲层, 再生长 50nm i-GaAs 隔离层, 将温度降低到 500℃, 生长 3 个周期的 2 个分子单层的 InAs 量子点结构. InAs 量子点层是先生长 2 个 InAs 单层, 停顿 13s 后生长 20nm 的 GaAs. 最后在 3 个周期的量子点层上生长 45nm GaAs 盖层. Mn 离子注入能量选用 160keV, 室温条件下垂直注入到量子点样品中, 注入剂量为 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 之间, 分别编号为 F($6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 和 E($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). 忽略注入过程中的沟道效应, 用 TRIM 软件估算出 160keV 注入能量下离子注入的深度为 84nm, 分布宽度为 $\pm 41\text{nm}$, 注入的 Mn 离子基本上分布在 3 个周期的量子点层附近. 由于注入带来大量的非复合中心, 要恢复样品的结构, 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, 实验选用了 750 和 850℃ 两个温度, 快速退火 5s. 退火时用 N₂ 作保护气氛, 并在样品上盖上干净的 GaAs 片子. 光致发光(PL)实验设备为傅里叶变换红外光谱仪, 探测器为 InGaAs 光二极管, 激发光源为氩离子激光, 波长为 514nm, 激发能

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 90201007, 60390074)

[†] 通信作者. Email: yhchen@red.semi.ac.cn

2006-12-04 收到, 2006-12-22 定稿

量为 $I_0 = 100\text{mW}$, 光斑直径尺寸在 $100\mu\text{m}$ 范围内. 磁学实验是在量子超导干涉仪 (SQUID) 上完成的, 样品保持清洁, 大小为 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$, 测量是非接触式的, 外加磁场方向平行于膜表面, 样品测得的低温磁滞回线都扣除了衬底的抗磁性信号.

3 结果与讨论

实验生长的原生量子点样品 (as-grown) 在 77K 低温条件下的 PL 谱如图 1(a) 所示. 在 I_0 的激发下, 量子点样品存在三个发光峰, 减小激发光的功率, 当激发功率为 $I_0/3$ 、和 $I_0/50$ 时, PL 谱上只有两个发光峰, 说明样品中存在两类量子点, 它们的发光峰分别为 1.1194 和 1.1816eV , 高能峰 1.2487eV 为小量子点激发态的发光峰, 基态与第一激发态能级差为 67.1meV .

图 1(b) 是 E 和 F 样品分别在 750 和 850°C 退火 5s 后的低温 PL 谱, 粗线是 E 样品的 PL 谱, 细线是 F 样品的 PL 谱, 强度较高的分别是 E, F 经过 850°C 退火后的 PL 谱. E, F 样品经过 750°C 退火后 PL 谱上可以明显看到来自两类量子点的两个发光峰, 而经过 850°C 退火后高能峰发光增强, 相对来说大量子点的低能发光峰则增大并不明显, E 样品在

850°C 退火后 1.14eV 附近低能峰基本消失. 这可能是退火后缺陷扩散到大量子点周围, 使大量子点发光淬灭; 而 E 样品的注入量更大, 缺陷更多, 所以大量子点的发光受缺陷的影响更显著. 对比小量子点的发光峰位 (高能峰, 1.317eV 附近), E, F 样品注入剂量虽然不同, 但是量子点的发光峰却没有明显的差别, 也就是说增大注入剂量后, 量子点发光峰位相对于原生样品的蓝移量并没有继续增大. 这反映增大注入剂量后, 量子点与盖层界面上的 In, Ga 互混过程并没有得到加强, 说明存在某种因素抑制了 In, Ga 互混过程.

在较高注入剂量的情况下, 样品中的缺陷密度很高, 退火过程中大量的缺陷以及 Mn 与 As 不可避免地形成团簇, 这些团簇阻碍了 In, Ga 互扩散过程, 抑制了 PL 峰位的蓝移; 同时, 这些团簇聚集在量子点的周围降低了量子点周围的应力, 应力减小会促使量子点发光峰红移. 当然退火过程中是否存在上述 Mn、缺陷影响互扩散过程和应力松弛的作用, 实验上还没有明确的证据证明.

由于两个分子单层的 InAs 量子点在样品中所占体积分数较小 (一般在 10% 左右), 大多数注入的 Mn 应分布在盖层中, 量子点中应存在部分 Mn 离子, 但份额很少, 宏观上不容易观察到. 盖层中的 Mn 离子有三种存在方式: 代替 Ga 的位置形成受主 (代位 Mn_{Ga})^[11]、以间隙原子存在形成施主 (间隙 Mn)、与 As 或 Ga 离子形成 MnAs/Ga 析出物^[12]. 当样品内部形成 MnAs 析出物团簇时, 样品表面将得到反映^[13], 应用原子力显微镜可以直接观察到, 图 2 是样品 E 经过 750°C (a) 和 850°C (b) 退火后的表面原子力像.

从图 2 可以看到, 经过 750°C 退火后析出物高度约为 $2 \sim 3\text{nm}$, 平均粗糙度为 0.446nm , 而经过 850°C 退火后, 析出物高度约为 $6 \sim 7\text{nm}$, 平均粗糙度为 0.527nm , 表面出现少量的大析出团簇, 高度超过 10nm , 在一个 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 视场内大约有 $7 \sim 8$ 个这样的大团簇, 大团簇之间距离大约为 $0.5 \sim 0.6\mu\text{m}$. 比较 750 与 850°C 退火 5s 后的样品, 可见表面粗糙度变化并不显著, 850°C 退火后样品内出现少量的大团簇, 而小的 MnAs 团簇有所长大, 考虑大团簇较少应不会对磁性产生影响, 因而可以认为样品 E 的磁性应来自于 GaMnAs 以及样品中的小的团簇.

图 3 是样品 E 在 5K 条件下测得的磁滞回线, 外加磁场平行膜表面, 最大外场为 1T , 图中磁滞回线已经扣除 GaAs 衬底的抗磁信号. 从图曲线看到两样品的易轴平行于膜表面方向, 两个样品的磁滞回线都含有反铁磁性, 磁滞回线并没有完全饱和, 这可能是样品中存在的间隙 Mn 作为施主造成的^[14].

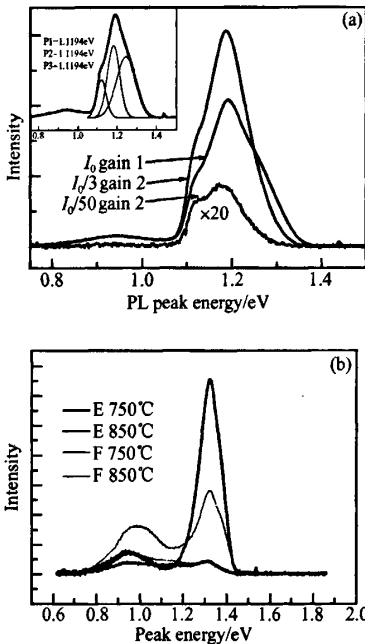


图 1 (a) 原生量子点样品 (as-grown) 在 77K 温度下 PL 谱; (b) E, F 样品分别在 $750, 850^\circ\text{C}$ 退火 5s 后的 77K PL 谱
Fig. 1 (a) PL spectra of as-grown QDs sample at 77K ; (b) PL spectra of samples E, F annealed at $750, 850^\circ\text{C}$ for 5s at 77K

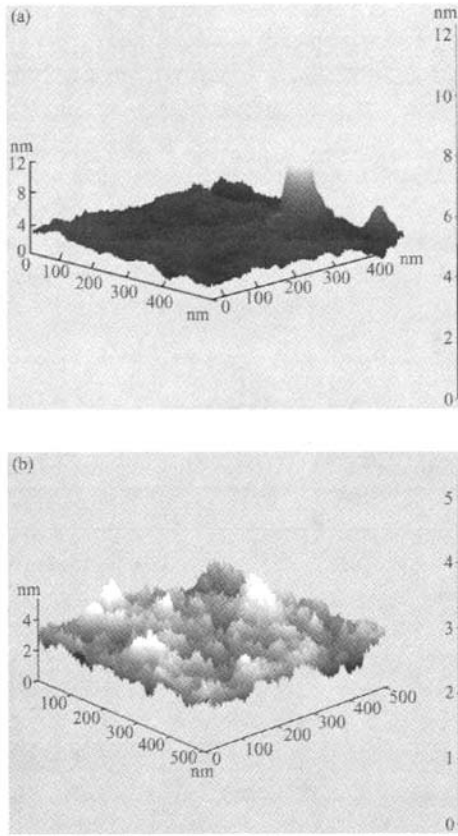


图 2 样品 E 经过 750 和 850°C 退火后的表面原子力像
Fig. 2 AFM spectra of the surface of sample E annealed at 750 and 850°C for 5s

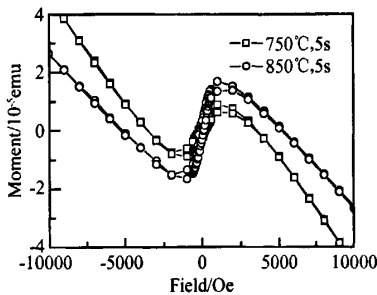


图 3 样品 E 在 5K 温度下磁滞回线, 外场平行膜表面
Fig. 3 Hysteresis loop of sample E at 5K, which is applied magnetic field in parallel to the sample surface

比较 750 和 850°C 退火后磁学测量结果, 850°C 退火后样品饱和磁感应强度增大一倍, 剩磁增大 55%, 而矫顽力减小 30%。

结合前面的 PL 结果, 可以推断 850°C 退火后样品晶格进一步恢复, 有更多的 Mn 形成了代位离子,

具有补偿作用并有反铁磁贡献的间隙 Mn 份额减少, 材料铁磁性能改善。当然样品中的 MnAs 颗粒长大也对磁性带来贡献。

4 结论

离子注入随后快速退火的方法能实现对 InAs/GaAs 量子点样品的 Mn 掺杂, 掺杂后的样品具有低温铁磁性, 同时量子点发光性能良好。注入过程促进了量子点发光峰蓝移, 但在高剂量注入时, 量子点周围应力的松弛和样品中的团簇对互扩散过程的阻碍作用使蓝移量得到了抑制。经过较高温度快速 (5s) 退火, 量子点样品的低温铁磁性较好, 应是 Mn 在 GaAs 中形成了 GaMnAs 和小的 MnAs 颗粒。

参考文献

- [1] Ohno H, Matsukura F, Omiya T, et al. Spin-dependent tunneling and properties of ferromagnetic (Ga, Mn)As. *J Appl Phys*, 1999, 85: 4277
- [2] Munekata H, Ohno H, von Molnar S, et al. Diluted magnetic III-V semiconductor. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 1849
- [3] Szczytko J, Mac W, Twardowski A, et al. Antiferromagnetic p-d exchange in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs epilayers. *Phys Rev B*, 1999, 59: 12935
- [4] Matsukura F, Ohno H, Shen A, et al. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn)As. *Phys Rev B*, 1998, 57: 2037
- [5] Ohno H, Munekata H, Penney T, et al. Magnetotransport properties of p-type (In, Mn)As diluted magnetic III-V semiconductor. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 2664
- [6] Edmonds W, Wang K Y, Campion R P, et al. Hall effect and hole densities in Ga_{1-x}Mn_xAs. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3010
- [7] Edmonds K W, Wang K Y, Campion R P, et al. High-curie-temperature Ga_{1-x}Mn_xAs obtained by resistance-monitored annealing. *App Phys Lett*, 2002, 81: 4991
- [8] Moreno M, Trampert A, Däweritz L, et al. MnAs nanoclusters embedded in GaAs; synthesis and properties. *Appl Surf Sci*, 2004, 234: 6
- [9] Ogawaa T, Shutob Y, Uedab K, et al. Photo-induced anomalous Hall effect in GaAs: MnAs granular films. *Physica E*, 2004, 21: 1041
- [10] Denardin J C, Brand A L, Knobel M, et al. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co_x(SiO₂)_{1-x} granular films. *Phys Rev B*, 2002, 65: 064422
- [11] Yu K M, Walukiewicz W. Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs on its curie temperature. *Phys Rev B*, 2002, 65: 201303
- [12] Shioda R, Ando K, Hayashi T, et al. Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors Ga_{1-x}Mn_xAs studied using extended X-ray-absorption fine structure. *Phys Rev B*, 1998, 58: 1100
- [13] Shi J, Kikkawa J M, Proksch R, et al. Assembly of submicrometre ferromagnets in gallium arsenide semiconductors. *Nature*, 2002, 377: 707

Magnetic and Optical Properties of InAs/GaAs Quantum Dots Doped by High Energy Mn Implantation *

Hu Liangjun, Chen Yonghai[†], Ye Xiaoling, and Wang Zhanguo

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: InAs/GaAs quantum dots (QDs) samples have been doped by Mn-implantation and revealed optical and magnetic properties after rapid annealing processes. The PL peaks of the QDs of the implanted samples blueshift for the inter-diffusion during annealing and the blueshifts of the heavy implanted samples are suppressed. We consider the reason that Mn ions and defect move to InAs QDs would relax the strain around the QDs, in the mean time, the clusters formed by Mn ions and defects impede the inter-diffusion of Ga and As. The cap layer formed GaMnAs and small MnAs granule, which presented magnetic properties at low temperature.

Key words: InAs/GaAs quantum dot; photoluminescence; MnAs cluster; ferromagnetism

PACC: 7550P; 7855E

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0084-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90201007, 60390074)

[†] Corresponding author. Email: yhchen@red.semi.ac.cn

Received 4 December 2006, revised manuscript received 22 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics