材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023033001

(113)B 和(100)面 InAs/GaAs 量子点光致发光光谱特性研究

莫才平，张　靖，李睿骁，卢翔孟*

（重庆光电技术研究所，重庆 400060）

摘　要： 利用分子束外延技术在(100)和(113)B GaAs 衬底上进行了有/无 AlAs 盖帽层量子点的生长，测量了其在 4～100 K 温度区间的 PL 光谱。通过对 PL 光谱的积分强度、峰值能量和半高宽进行分析进而研究载流子的热传输特性。无 AlAs 盖帽层的(113)B 面量子点的 PL 光谱的热淬灭现象可以由载流子极易从量子点向浸润层逃逸来解释。然而，有 AlAs 盖帽层的(113)B 量子点的 PL 热淬灭主要是由于载流子进入了量子点与势垒或者浸润层界面中的非辐射中心引起的。并且其 PL 的温度依存性与利用 Varshni 定律计算的体材料 InAs 的温度依存性吻合很好，表明载流子通过浸润层进行传输受到了抑制，由于 AlAs 引起的相分离机制(113)B 量子点的浸润层已经消失或者减小了。(100)面有 AlAs 盖帽层的 PL 半高宽的温度依存性与无 AlAs 盖帽层的量子点大致相同，表明在相同外延条件下相分离机制在(100)面上不如(113)B 面显著。

关键词： 分子束外延；InAs 量子点；光致发光；AlAs 盖帽层

中图分类号： TN383.2；TN304　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0222－06

Characteristics of Photoluminescence from InAs Quantum Dots Grown on (113)B and (100) GaAs Substrates

MO Caiping, ZHANG Jing, LI Ruixiao, LU Xiangmeng

(Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, CHN)

Abstract: We have measured the temperature dependence photoluminescence (PL) of quantum dots (QDs) with/without AlAs cap grown on (113)B and (100) GaAs substrates by molecular beam epitaxy. The carrier thermal transfer was investigated by analyzing the integrated intensity, peak energy, and FWHM of PL spectra. For QDs grown on (113)B GaAs without AlAs cap, PL quenching can be explained as carriers are easily escape from QDs to WL. However, for QD grown on (113)B GaAs with AlAs, the carriers might escape out of the QDs into non-radiation centres in the QD-WL layer or QD-barrier interface. Temperature dependence PL peak energy of QD close to the temperature dependence of bulk InAs band gap, suggesting that the carriers transfer through WL has been inhibited since the WL was removed or reduced due to phase separation by AlAs cap. For QDs with AlAs cap grown on (100) GaAs, similar FWHM dependence to QD without AlAs cap were observed, indicating that the reduction of WL due to phase separation by AlAs might not as effective as that of (113)B GaAs.

Key words: molecular beam epitaxy; InAs quantum dot; photoluminescence; AlAs cap

收稿日期：2023－03－30.

* **通信作者：**卢翔孟　**E-mail:** luxiangmeng@163.com

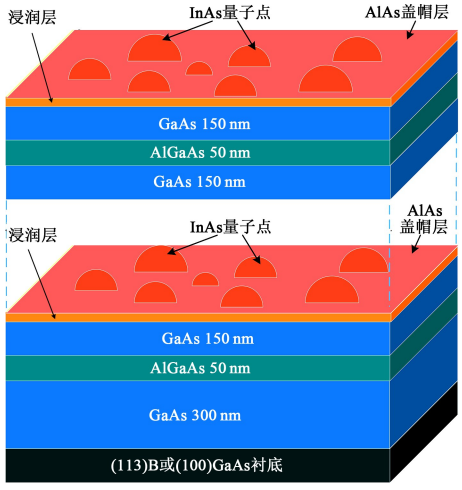
0　引言

在过去的 30 多年中，利用分子束外延(MBE)技术在(100)面衬底上以 S-K(Stranski-Krastanov)模式进行自组装 InAs 量子点(Quantum Dots)的制备已经有了大量的研究，然而只有少数研究致力于高指数(113)B 面 GaAs 衬底上的量子点生长。高指数(113)B 面量子点在非线性光学器件中有巨大的应用价值[1]，因为(100)面上的有效二次非线性系数是零。利用(113)B 面的二次非线性差频效应在制作室温太赫兹器件方面具有巨大的潜力[2]。然而，光致发光(PL)光谱的研究表明(113)B 面量子点的浸润层(Wetting Layer)的 PL 占据了主导地位，而来自量子点自身的 PL 强度相对较弱[3-4]。最近有研究者提出了一种不同于传统的 S-K 模式的新的量子点形成机制[5]。通过在 InAs 量子点上生长几个原子层厚度的 AlAs 盖帽层，引起的相分离效应可以减少浸润层的厚度。我们已经通过这种方法有效地抑制了(113)B 面上量子点的浸润层发光[6]。Ruiz 等在原子尺度上观察到了 AlAs 盖帽层导致的 InAs 量子点浸润层的减少[7]。我们之前的研究表明，在相同外延生长条件下，室温下(113)B 面量子点光致发光与(100)面量子点相比强度很低，尽管在温度为 4 K 时两者的 PL 强度几乎相等。因此，为了使基于(113)B 量子点的器件实用化，非常有必要研究(113)B 量子点的 PL 温度依存性。量子点 PL 光谱的温度依存性主要由以下几个因素决定：载流子的逃逸和再捕获、载流子被非辐射中心限制[8-9]。

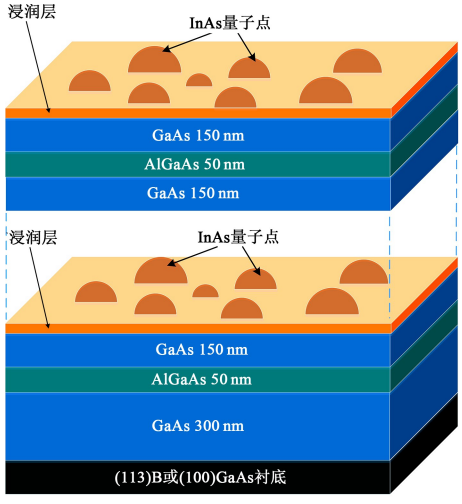
本研究中，我们分别测量了有 AlAs 盖帽层和无 AlAs 盖帽层的 InAs 量子点的 PL 温度依存性，这些量子点利用分子束外延技术分别生长在(113)B 和(100)面 GaAs 衬底上。通过分析 PL 光谱的积分强度、峰值能量和半高宽(FHWM)研究了载流子的热传输特性。

1　实验

本研究中的(113)B 和(100)GaAs 面量子点由 Varian Gen-Ⅱ型分子束外延设备制备，其外延结构如图 1 所示。在 GaAs 衬底上依次生长了 300 nm GaAs 缓冲层、50 nm AlGaAs 载流子阻挡层，150 nm GaAs 势垒层、2.3 ML InAs 量子点层和 0.5 ML AlAs 盖帽层，量子点的生长温度为 470 ℃，表层的量子点用于进行原子力显微镜测量以观察形貌。(113)B 和(100)GaAs 衬底使用 In 固定在同一个钼托盘上在 MBE 的生长腔进行生长，因此可以认为具有完全相同的外延生长条件。



(a) 量子点表面外延生长了 0.5 ML 的 AlAs 盖帽层



(b) 量子点表面无 AlAs 盖帽层

图 1　InAs 量子点的外延结构

表 1 汇总了本研究中的四种量子点，分别以 QD-A，QD-B，QD-C 和 QD-D 来命名。这里 0 ML AlAs 意味着没有 AlAs 盖帽层，即传统的 S-K 模式。使用液氮制冷式的 InGaAs 探测器测量 PL 光谱，量子点样品放置于液氦压缩循环制冷机中，PL 测试温度范围在 4～100 K。激励光源为半导体激光泵浦的 532 nm 固体激光器。

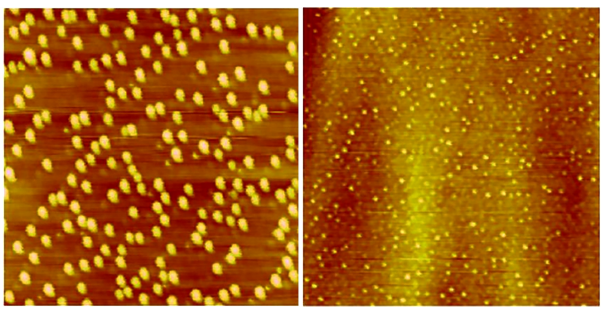
表 1　(113)B 和(100)面 GaAs 衬底上的量子点种类

参数	QD-A	QD-B	QD-C	QD-D
衬底类型	(311)B	(311)B	(100)	(100)
AlAs 厚度/ML	0	0.5	0	0.5

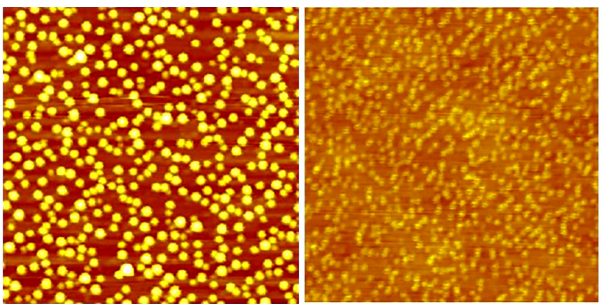
2 结果和讨论

2.1 原子力显微镜测量

我们利用原子力显微镜(AFM)对四种量子点的形貌进行了测量,图 2(a)～(d)分别对应表 1 中 A～D 的四种结构的量子点。需要注意的是,QD-C 和 QD-D 中的量子点因为表面的 AlAs 极易氧化,AFM 的测试结果并不能真实地反映量子点的尺寸和形貌。因此我们仅对图 2(a)和(c),即 QD-A 和 QD-C 的量子点的高度和密度进行了统计。QD-A 量子点的平均高度为 5.5 nm,密度为 1.8×10^{10} cm^{-2},QD-C 的量子点平均高度为 5.7 nm,密度为 4.1×10^{10} cm^{-2}。QD-A 的量子点高度与 QD-C 大致相等,但是前者体积是后者的 2 倍以上,且有明显的各向异性,这很可能是由(113)B 上存在大量沿[$33\bar{2}$]方向的台阶引起的。



(a) QD-A (b) QD-B

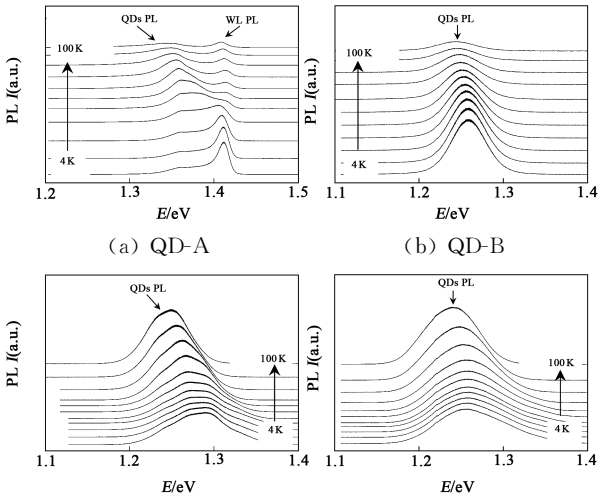


(c) QD-C (d) QD-D

图 2 量子点的 AFM 图

2.2 光致发光光谱

图 3(a)～(d)分别对应了表 1 中 QD-A,QD-B,QD-C 和 QD-D 四种量子点的 PL 光谱。可以看出,在 QD-A 中 PL 光谱有两个峰,低能量侧较宽的峰来自量子点,高能量侧约 1.41 eV 处较窄的峰来自于浸润层中的电子和空穴结合。使用相同的激光激励功率、曝光时间等测试条件测量时,当测试温度高于 100 K 后 QD-A 样品中只能观测到浸润层的 PL 发光,量子点的 PL 发光峰已经几乎降为零,如图 3(a)。为了便于比较,所有量子点样品均在 4～100 K 的温度区间进行测量。对于有 0.5 ML AlAs 盖帽层的(113)B 量子点 QD-B 来说,浸润层的 PL 峰在各个温度都没有出现(图 3(b)),只观测到了来自量子点的 PL 成分,但是 PL 的强度随着温度从 4 K 升高到 100 K 急剧下降。对于(100)面的量子点,无论有无 AlAs 盖帽层,都只有来自量子点的 PL 峰而没有观测到浸润层的 PL 成分,并且量子点的 PL 强度在 4～100 K 的区间几乎没有减弱。



(a) QD-A (b) QD-B

(c) QD-C (d) QD-D

图 3 4～100 K 温度区间内量子点的 PL 光谱

2.3 积分强度

图 4 是 QD-A 量子点 PL、浸润层 PL 和总的 PL 归一化前度积分随温度的变化。量子点和浸润层的 PL 通过对总 PL 进行高斯拟合后得到,积分区间为 1.2～1.5 eV。可以看出在大约 60 K 时三种 PL 的积分强度都出现了扭折。在 0～60 K 的区间,总的积分强度几乎保持不变,量子点的 PL 积分强度在增大同时浸润层的 PL 在减小。当温度大于 60 K 后,量子点PL和总的积分强度急剧下降。这

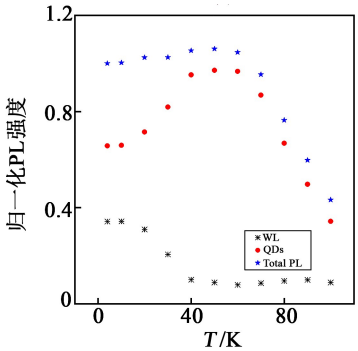


图 4 QD-A 中量子点 PL、浸润层 PL 和总的 PL 积分强度随温度的变化

种温度依存性的实验结果直接表明了浸润层扮演了 InAs 量子点与 GaAs 势垒间的载流子传输通道。这种解释已经在相关文献中进行了广泛的报道，尽管在这些文献中没有直接观测到浸润层的 PL 光谱[10-12]。

图 5 是 QD-A，QD-B，QD-C 和 QD-D 中量子点 PL 积分强度随温度的变化。这里 QD-A 的积分仅包含了量子点的 PL 成分，不包含浸润层的 PL 成分。在 QD-A 和 QD-B 的温度依存数据中可以看出 PL 强度有非常明显的热淬灭现象，也就是 PL 的强度在一定的温度区间内急剧下降的现象，尽管 QD-A 在 0～60 K 的区间强度有所上升，但随后也迅速下降。这种淬灭过程可以用公式(1)表示[13-17]：

$$I(T)=I_0/[1+A\exp(-E_a/k_BT)] \quad (1)$$

式中，I_0 是低温(4 K)时的 PL 积分强度，A 是无量纲常数，k_B 是玻尔兹曼常数，E_a 是激活能，E_a 的大小与浸润层和量子点的能量差 $E_{WL}-E_{QD}$ 相关。

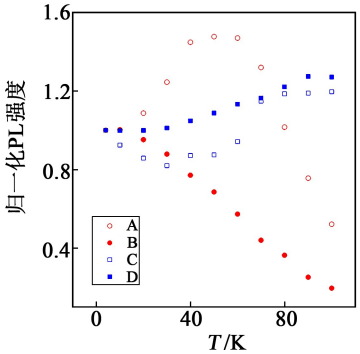
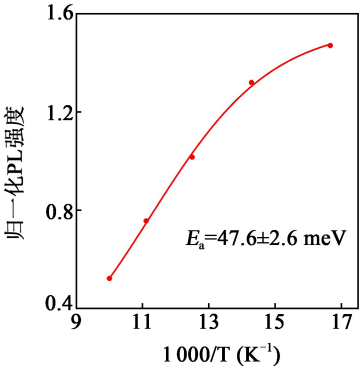


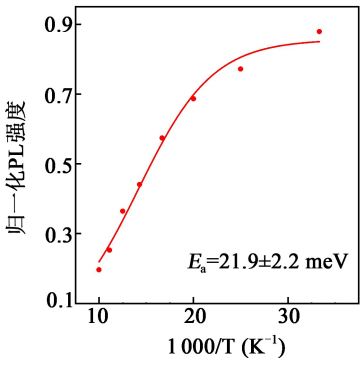
图 5　QD-A，QD-B，QD-C 和 QD-D 中的量子点 PL 积分强度随温度的变化

图 5 中由于 QD-C 和 QD-D 的 PL 强度在 4～100 K 的区间未出现热淬灭，因此公式(1)不适用于对其进行拟合分析。我们利用公式(1)只对 QD-A 和 QD-B 进行了拟合分析。这里需要注意的是 QD-C 和 QD-D 在高于 100 K 的温度时也会出现热淬灭，只是不在本研究的范围。

拟合的结果如图 6(a)和(b)所示。QD-A 的激活能 E_a 为 47.6 meV，大约与浸润层和量子点发光 PL 的能量差($E_{WL}-E_{QD}$)相等。PL 热淬灭的原因可以归结为随着温度的升高载流子很容易从量子点溢出到浸润层。然而，QD-B 的激活能 E_a 为 21.9 meV，明显小于 $E_{WL}-E_{QD}$。很显然 QD-B 的热淬灭机制无法用 QD-A 的情况来解释。载流子可能从量子点逃逸到了浸润层与量子点界面或者是量子点与势垒层的非辐射中心。事实上，Smirnov 曾经报道过量子点的 E_a(约 21 meV)异常减小的情况，其量子点生长在倾斜衬底 GaAs 表面。这种量子点的浸润层是断裂的，因此量子点也无法通过浸润层连接。他们认为这种结构缺陷是捕获载流子的主要原因。



(a) QD-A



(b) QD-B

图 6　利用公式(1)对 QD-A 和 QD-B 的拟合结果

QD-A 和 QD-B 的无量纲常数 A 分别是 461.6 和 37.4。在量子井中，A 是反比例于量子井高能量侧的激子进入势垒的有效散射时间[18]。我们推测 QD-B 的 A 非常小意味着量子点向势垒的散射时间非常短。

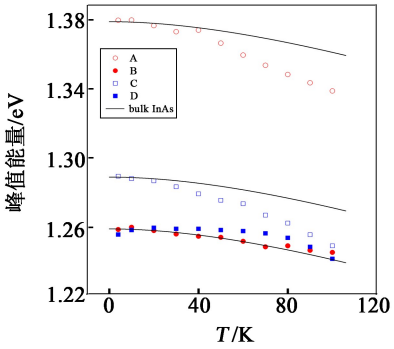
2.4　峰值能量和半高宽(FWHM)

图 7(a)和(b)分别展示了量子点的峰值能量和半高宽随温度的变化。图(a)中的实线是根据 Varshni 定律计算的 InAs 体材料带宽随温度的变化，各曲线具有不同的偏移量。

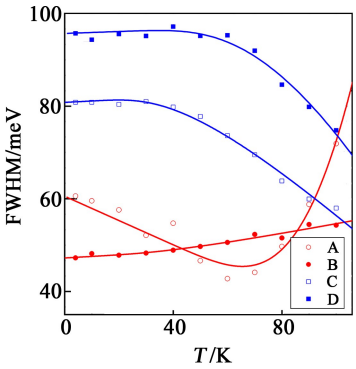
有报道表明量子点 PL 光谱的性能有以下的变化规律[19]：随着温度的升高，半高宽最初会升高，随后会降低。这种现象的原因是载流子随着热量的增多会扩散进势垒从而在小量子点与大量子点之间进行再分布。

QD-A 和 QD-C 的 PL 峰值能量红移要大于 QD-B 和 QD-D。这主要是由于载流子的逃逸和再捕获而引起的半高宽的变窄。随着温度的升高，较

小的量子点中的载流子受到势垒的限制作用较弱，这部分量子点的发出的 PL 对应于测试结果中高能量的部分，在热激发的作用下，载流子会进入 GaAs 势垒或者浸润层，然后这些载流子会被体积大的量子点再捕获或者进入非辐射中心。因此随着温度的升高，高能量部分的 PL 发光逐渐减弱从而导致 FWHM 的变窄和峰值能量向低能量侧偏移。



(a) PL 峰值能量



(b) 半高宽

图 7 QD-A，QD-B，QD-C 和 QD-D 的 PL 峰值能量和半高宽随温度的变化

QD-A 的半高宽最初随着温度的升高而降低，在温度高过 70 K 后逐渐下降。这表明 QD-A 中的量子点在 70 K 时小体积量子点的载流子在热激发作用下已经完成了逃逸-再捕获的过程。另一方面，QD-B 的半高宽随着温度的升高一直在增大。并且 QD-B 的 PL 峰值能量随温度的变化与 Varshni 定律计算得到的体材料 InAs 的变化规律吻合很好，表明通过浸润层作为逃逸通道的载流子已经受到了抑制，因为浸润层在 AlAs 盖帽层引起的相分离作用下已经减少或者消失。QD-B 的这种半高宽的温度依存性与采用液滴法外延生长的无浸润层量子点[19]和倾斜衬底上的不连续浸润层量子点[8]的特性非常类似。然而，生长在(100)面上的 QD-D 和 QD-C 的半高宽变化几乎一致，这表明 AlAs 盖帽层的相分离机制在(100)GaAs 衬底上不如(113)B GaAs 衬底上有效。为了验证这一点，我们对 QD-B 和 QD-D 进行了投射电镜(TEM)测试(图 8)，由图 8 可以看出，QD-D 的浸润层明显比 QD-B 的要薄一些，表明其浸润层已经在 AlAs 盖帽层导致的相分离作用下变薄。

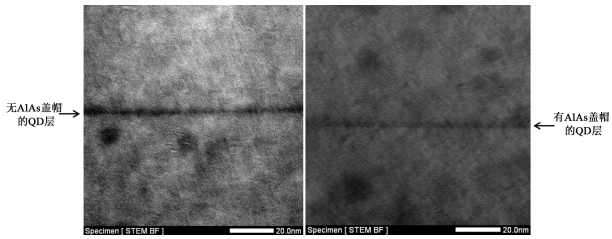


图 8 量子点的 TEM 图

3 总结

本文测量了(100)和(113)B GaAs 衬底上有/无 AlAs 盖帽层量子点的 PL 温度依存性。通过对 PL 光谱的积分强度、峰值能量和半高宽进行分析进而研究了载流子的热传输特性。QD-A 的激活能 E_a 为 47.6 meV，与浸润层 PL 和量子点 PL 的能量差 $E_{WL}-E_{QD}$ 大约相等。PL 光谱的热淬灭现象可以由载流子由量子点向浸润层的逃逸来解释。然而，QD-B 的 E_a 远小于 $E_{WL}-E_{QD}$，其热淬灭机制与 QD-A 不同，是由于载流子进入了量子点与势垒或者浸润层的界面中的非辐射中心引起的。QD-B 的 PL 的温度依存性与利用 Varshni 定律计算的体材料 InAs 的温度依存性吻合很好，表明载流子通过浸润层进行传输受到了抑制，由于 AlAs 引起的相分离机制 QD-B 中的浸润层已经消失或者减小了。QD-D 的半高宽的温度依存性与 QD-C 大致相同，表明在相同外延条件下相分离机制在(100)面上不如(113)B 面显著。

参考文献：

[1] Kitada T, Tanaka F, Takahashi T, et al. GaAs/AlAs coupled multilayer cavity structures for terahertz emission devices[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 111106.

[2] Lu X M, Kumagai N, Minami Y, et al. Sublattice reversal in GaAs/Ge/GaAs (113)B heterostructures and its application to THz emitting devices based on a coupled multilayer cavity[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2018, 57: 04FH07.

[3] Lobo C, Perret N, Morris D, et al. Carrier capture and relaxation in Stranski-Krastanow $In_xGa_{1-x}As$/GaAs (113)B quantum dots[J]. Phys. Rev. B, 2000, 62: 2737.

[4] Takahashi T, Mukai T, Morita K, et al. Photoluminescence

properties of self-assembled InAs quantum dots grown on (100) and (113)B GaAs substrates by molecular beam epitaxy under a slow growth rate condition[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2009, 48: 04C128.

[5] Shchukin V, Ledentsov N, Rouvimov S. Formation of three-dimensional islands in subcritical layer deposition in Stranski-Krastanow growth [J]. Phys. Rev. Lett., 2013, 110: 176101.

[6] Lu X M, Matsubara S, Nakagawa Y, et al. Suppression of photoluminescence from wetting layer of InAs quantum dots grown on (311)B GaAs with AlAs cap[J]. J. of Crystal Growth, 2015, 425: 106-109.

[7] Ruiz N, Fernandez D, Stanojevic L, et al. Suppressing the effect of the wetting layer through AlAs capping in InAs/GaAs QDs structures for solar cells applications[J]. Nanomaterials, 2022, 12: 1368.

[8] Smirnov M B, Talalaev V G, Novikov B V, et al. Temperature dependent luminescence from quantum dot arrays: phonon-assisted line broadening versus carrier escape-induced narrowing[J]. Physcica Status Solidi (B), 2010, 247: 347-352.

[9] Dawson P, Göbel E O, Pierz K, et al. Relaxation and recombination in InAs quantum dots [J]. Physcica Status Solidi (B), 2007, 244: 2803.

[10] Lobo C, Leon R, Marcinkevicius S, et al. Inhibited carrier transfer in ensembles of isolated quantum dots[J]. Phys. Rev. B, 1999, 60: 16647.

[11] Brusaferri L, Sanguinetti S, Grilli E M, et al. Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 3354.

[12] Zhou X L, Chen Y H, Ye X L, et al. Abnormal temperature dependent photoluminescence of excited states of InAs/GaAs quantum dots: Carrier exchange between excited states and ground states[J]. J. of Appl. Phys., 2011, 109: 113540.

[13] Fafard S, Raymond S, Wang G, et al. Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots surface science[J]. Surface Science, 1996, 778: 361-362.

[14] Xu Z, Lu Z, Yang X, et al. Carrier relaxation and thermal activation of localized excitons in self-organized InAs multilayers grown on GaAs substrates[J]. Phys. Rev. B, 1996, 54: 11528.

[15] Talalaev V G, Novikov B V, Verbin S Y, et al. Recombination emission from InAs quantum dots grown on vicinal GaAs surfaces[J]. Semiconductors, 2000, 34: 453-461.

[16] Songmuang R, Kiravittaya S, Sawadsaringkarn M, et al. Photoluminescence investigation of low-temperature capped self-assembled InAs/GaAs quantum dots[J]. J. of Crystal Growth, 2003, 251: 166-171.

[17] Lévesque A, Desjardins P, Leonelli R, et al. Temperature dependence of the photoluminescence spectra from InAs(P)/InP multilayers containing thick quantum dots: Dot-size-dependent carrier dynamics[J]. Phys. Rev. B, 2011, 83(23): 1552-1556.

[18] Bacher G, Schweizer H, Kovac J, et al. Influence of barrier height on carrier dynamics in strained In_xGa_{1-x}/GaAs quantum wells[J]. Phys. Rev. B: Rapid Communications, 1991, 43: 9312.

[19] Sanguinetti S, Mano T, Oshima M, et al. Temperature dependence of the photoluminescence of InGaAs/GaAs quantum dot structures without wetting layer[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 3067.

作者简介：

莫才平(1973—)，男，重庆市人，工学硕士，高级工程师，主要从事化合物半导体光电子器件研究；

卢翔孟(1983—)，男，河南省人，工学博士，研究员级高级工程师，主要研究方向为化合物半导体光电子器件。