

掺杂对多层 Ge/Si(001) 量子点光致发光的影响*

刘智 李亚明 薛春来 成步文[†] 王启明

(中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

(2013年1月1日收到; 2013年1月11日收到修改稿)

利用超高真空化学气相沉积设备, 在 Si (001) 衬底上外延生长了多个四层 Ge/Si 量子点样品. 通过原位掺杂的方法, 对不同样品中的 Ge/Si 量子点分别进行了未掺杂、磷掺杂和硼掺杂. 相比未掺杂的样品, 磷掺杂不影响 Ge/Si 量子点的表面形貌, 但可以有效增强其室温光致发光; 而硼掺杂会增强 Ge/Si 量子点的合并, 降低小尺寸 Ge/Si 量子点的密度, 但其光致发光会减弱. 磷掺杂增强 Ge/Si 量子点光致发光的原因是, 磷掺杂为 Ge/Si 量子点提供了更多参与辐射复合的电子.

关键词: Ge/Si 量子点, 磷掺杂, 光致发光

PACS: 61.72.uf, 73.21.La, 78.55.Ap

DOI: 10.7498/aps.62.076108

1 引言

硅基光源是硅基光电集成中最重要的一个器件. 虽然近 10 年在硅基光源方面有了很多进展^[1,2], 但是远没有达到实用的水平. 自组装量子点拥有大带阶、强量子限制效应等优点, 是一种可以有效增强发光特性的结构. 在近 10 年来, 由于具有与硅基工艺兼容, 以及减弱间接带材料动量选择等巨大优势, 自组装的 Ge/Si 量子点被广泛地研究用于硅基光电子器件^[3,4]. 可惜的是, Ge/Si 量子点只能很好地限制空穴, 而对电子的限制能力很弱^[5]. 由于 Ge 量子点难以俘获电子, 这限制了 Ge/Si 量子点的发光特性. 在增强 Ge/Si 量子点发光方面, 已经有了不少的研究^[6,7], 但是 Ge/Si 量子点的发光仍然比较弱. 在 III-V 族量子点系统中, 对量子点材料进行合适地掺杂, 可以有效增强量子点的发光特性^[8]. 而在 Ge/Si 量子点系统中, 掺杂大多被用于提高 Ge 量子点的面密度以及红外探测器的性能^[4,9]. 很少有人研究掺杂对 Ge/Si 量子点发光特性的影响.

为此, 本文研究了原位磷 (硼) 掺杂对 Ge/Si 量子点的形貌以及发光特性的影响. 观察到了磷掺杂的 Ge/Si 量子点的室温光致发光得到了有效的增

强. 另外讨论了 Ge/Si 量子点的辐射复合和发光增强的机理.

2 方法

通过冷壁超高真空化学气相沉积设备在 Si (001) 衬底上外延生长了四层 Ge/Si 量子点多层结构. 其中使用的 Si 衬底电阻率为 2—4 $\Omega\cdot\text{cm}$, 气源为纯的锗烷和硅烷, 原位掺杂剂为氢气稀释的磷烷和硼烷. 首先, 我们对 Si 衬底进行了改进的异位 RCA 清洗, 随后传入预处理室中, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行几个小时的除气处理. 然后将 Si 衬底传入生长室中, 并将衬底加热到 920 $^{\circ}\text{C}$, 进行 5 min 脱氧处理. 其中, 生长室的本底真空低于 1×10^{-7} Pa. Si 衬底先在 580 $^{\circ}\text{C}$ 外延一层 15 nm 的 Si 缓冲层, 以获得平整的初始表面. 经过 240 s 的外延中止, 在 520 $^{\circ}\text{C}$ 以 0.04 $\text{\AA}/\text{s}$ 的速率外延 5 ML 的 Ge 原子层 (ML, 1 ML = 6.27×10^{14} Ge-atom- cm^{-2}). 再经过 240 s 的外延中止, 在 580 $^{\circ}\text{C}$ 外延 15 nm 的 Si 间隔层. 余下的 3 层都采用相同的外延条件. 为了研究 Ge 量子点的表面形貌, 最上层的 Ge 量子点没有覆盖 Si 盖层. 反射高能电子衍射用于原位监测 Ge 量子点和 Si 层的外延. 更多的外延细节可以参阅

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB632103) 和国家自然科学基金 (批准号: 61036003, 61176013 和 61177038) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: cbw@red.semi.ac.cn

我们以前的工作^[10]. 原子力显微镜 (AFM) 用来测量 Ge 量子点的表面形貌. 透射电镜 (TEM) 用来观察 Ge 量子点纵向的生长情况. 光致发光和拉曼测试使用的是 LabRam HR 800 拉曼设备. 光源为功率 15 mW, 波长为 488 nm 的 Ar⁺ 激光器. 探测器为 1200—1600 nm 波段的 InGaAs 探测器.

3 结果

为了了解掺杂对 Ge/Si 量子点形貌的影响, 在

图 1 中给出了未掺杂、磷掺杂和硼掺杂三个样品的 1 μm × 1 μm AFM 测试结果. 从图中可以看出, Ge 量子点为双模分布, 磷掺杂对 Ge 量子点的形貌没有太大影响, 量子点的尺寸和密度都与未掺杂的样品基本相同. 硼掺杂的样品中, 大尺寸 Ge 量子点形貌和密度与未掺杂的样品比较相同, 但双模分布中小尺寸的 Ge 量子点的密度很小. 这说明在 Ge 量子点中进行硼掺杂, 会影响其形貌变化, 促使其小尺寸量子点的合并成熟. 更多的量子点的分布统计显示在表 1 中.

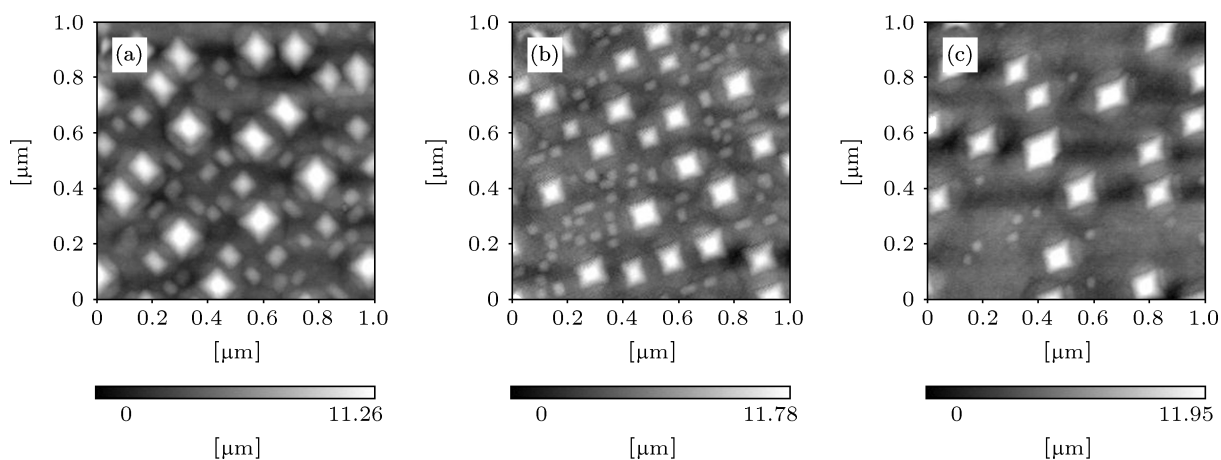


图 1 不同掺杂的四层 Ge/Si 量子点的 1 μm × 1 μm AFM 图 (a) 样品 a (未掺杂); (b) 样品 b (磷掺杂); (c) 样品 c (硼掺杂)

表 1 样品原子力的统计数据

样品	宽度 /nm	高度 /nm	密度 /10 ⁹ .cm ⁻²
a	50 ± 8	4.4 ± 0.3	3.8
	95 ± 10	8.2 ± 1	2.1
b	32 ± 5	2.5 ± 0.3	5.8
	90 ± 10	8.1 ± 1	2.5
c	28 ± 5	2.2 ± 0.3	1.2
	95 ± 10	8.2 ± 1	1.8

未掺杂 Ge/Si 量子点样品的 TEM 图显示在图 2 中. Ge 量子点具有很好的纵向耦合, 上层的量子点稍大于底层的量子点. 从 TEM 图中测得的 Ge 量子点的尺寸与 AFM 中获得的数据非常符合.

图 3 给出了未掺杂、磷掺杂和硼掺杂三个样品的室温光致发光的测试结果. 从图中可得, 磷掺杂的多层 Ge/Si 量子点样品的光致发光强度要强于不掺杂的对比样品. 而相比未掺杂的样品, 硼掺杂

的多层 Ge/Si 量子点样品的光致发光强度变弱.

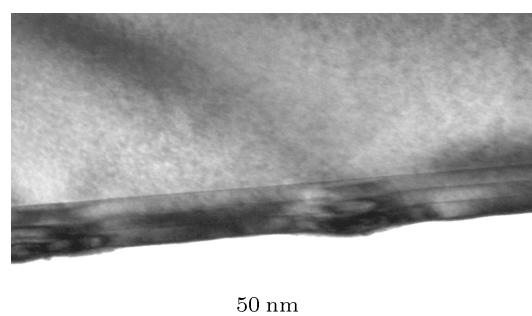


图 2 未掺杂 Ge/Si 量子点的 TEM 图

引起这种变化的原因可能有两个, 第一个原因是掺杂 Ge 量子点密度的变化; 第二个原因是掺杂引起 Ge 量子点发光效率的变化. 从表 1 可以看出, 三个样品中大尺寸 Ge 量子点的密度基本相同, 而小尺寸的 Ge 量子点密度有所差异. 要证明光致发光强度增强的原因, 需要确定不同尺寸 Ge 量子点

的发光峰位. 另外, 三个样品的光致发光的光谱形状基本相同, 这说明了掺杂并没有改变 Ge/Si 量子点辐射复合的机制. Ge/Si 量子点的光致发光能量的表达式为 [6]

$$E_{\text{PL}} = E_{\text{gap,Si}} - \Delta E_{\text{v}} + \Delta E_{(\text{nmk})}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{gap,Si}}$ 是硅的带隙; ΔE_{v} 是 Si 和 Ge 量子点之间的价带带阶, 其依赖于 Ge 量子点的组分; ΔE_{nmk} 是 Ge 量子点的量子限制能量, 其依赖于 Ge 量子点的尺寸. 通过对样品的拉曼测试, 根据样品的 Ge-Ge 拉曼峰和 Si-Ge 拉曼峰的积分强度比值 [11], 计算出样品中 Ge 量子点的 Ge 平均含量约为 70%. 通过公式

$$\Delta E_{\text{nmk}} = \frac{\pi \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n^2}{h^2} + \frac{m^2}{w^2} + \frac{k^2}{w^2} \right), \quad (2)$$

可以计算出不同尺寸 Ge 量子点的量子限制能量. 根据表 1 中的 Ge 量子点的尺寸, 我们计算出大尺寸的 Ge 量子点的 ΔE_{111} 约为 7 meV, 发光能量约为 0.8 eV, 而不同样品中小尺寸的 Ge 量子点的 ΔE_{111} 都大于 25 meV, 发光能量大于 0.82 eV. 从图 3 中我们可以发现, Ge 量子点发光光谱由一个在 1530 nm (0.81 eV) 左右的发光峰和一个高能拖尾 (> 0.83 eV) 组成. 在 1530 nm 附近的发光峰位来源于大尺寸的 Ge 量子点的辐射复合 [10], 与理论计算的峰位较一致. 而发光光谱的高能拖尾来源于较小尺寸的 Ge 量子点的辐射复合以及 Ge 量子点尺寸的不均性和 Si-Ge 互混 [4,12]. 由于三个样品中大尺寸的 Ge 量子点的密度基本相同, 这说明 Ge 量子点的密度的变化不是磷掺杂 Ge 量子点在 1530 nm 附近发光增强的主要原因. 主要原因是磷是 IV 族材料的 n 型掺杂剂, n 掺杂为 Ge 量子点提供了额

外的电子, 提高了 Ge 量子点附近电子的准费米能级, 故提高 Ge 量子点的辐射复合. 另外, 从样品的光致发光谱 (图 3), 我们可以看到硼掺杂的样品的光致发光是三个样品中最弱的. 这也说明了硼作为 p 型掺杂剂, 其引入会进一步减少 Ge 量子点附近电子的浓度, 使得 Ge 量子点更缺少复合的电子, 会使得 Ge 量子点的辐射复合减弱. 这也进一步说明了 Ge/Si 量子点缺少辐射复合的电子, 增加量子点的电子浓度, 可以有效地提高其光致发光特性.

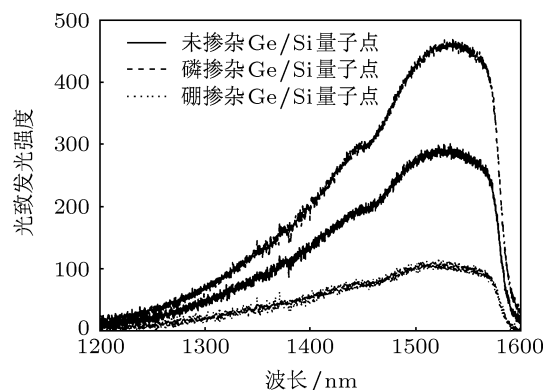


图3 不同掺杂的四层 Ge/Si 量子点的室温光致发光光谱

4 结论

Ge/Si 量子点中磷掺杂不会改变量子点的形貌, 但可以为 Ge/Si 量子点提供更多的电子, 并有效地提高 Ge/Si 量子点的光致发光强度. 硼掺杂会引起量子点的形貌变化, 并降低 Ge/Si 量子点中电子的浓度, 会进一步减弱量子点的发光特性. 磷掺杂是一种简单有效地提高 Ge/Si 量子点光致发光的方法.

- [1] Ng W L, Lourenco M A, Gwilliam R M, Ledain S, Shao G, Homewood K P 2001 *Nature* **410** 192
 [2] Green M A, Zhao J, Wang A, Reece P J, Gal M 2001 *Nature* **412** 805
 [3] Stangl J, Holy V, Bauer G 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 725
 [4] Liu J L, Wu W G, Balandin A, Jin G L, Wang K L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 185
 [5] Fukatsu S, Sunamura H, Shiraki Y, Komiyama S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 258
 [6] Das S, Das K, Singha R, Manna S, Dhar A, Ray S, Raychaudhuri A 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 416
 [7] El Kurdi M, David S, Boucaud P, Kammerer C, Li X, Le Thanh V,

- Sauvage S, Lourtioz J M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 997
 [8] Vahala K J, Zah C E 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 1945
 [9] Shi W H, Li C B, Luo L P, Cheng B W, Wang Q M 2005 *J. Cryst. Growth* **279** 329
 [10] Liu Z, Cheng B W, Hu W X, Su S J, Li C B, Wang Q M 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 383
 [11] Mooney P M, Dacol F H, Tsang J C, Chu J O 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2069
 [12] Peng Y H, Hsu C-H, Kuan C H, Liu C W, Chen P S, Tsai M J, Suen Y W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6107

Effect of doping on the photoluminescence of multilayer Ge quantum dots deposited on Si(001) substrate*

Liu Zhi Li Ya-Ming Xue Chun-Lai Cheng Bu-Wen[†] Wang Qi-Ming

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 1 January 2013; revised manuscript received 11 January 2013)

Abstract

Four-bilayer Ge quantum dots (QDs) with Si spacers were epitaxially grown on Si(001) substrates by means of ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. In two samples, Ge QDs were in situ doped with phosphorus or boron, separately. Surface morphology and room temperature photoluminescence (PL) of multilayer Ge/Si QDs were studied. Compared with the undoped Ge QDs, phosphorus-doping did not change the morphology of Ge QDs, enhanced PL was observed from the phosphorus-doped Ge QDs. But reduction of Ge QDs density and PL intensity were observed from the boron-doped Ge QDs. The intensity enhancement of PL could be attributed to the sufficient supply of electrons in Ge QDs for radiative recombination.

Keywords: Ge/Si quantum dots, phosphorus-doped, photoluminescence

PACS: 61.72.uf, 73.21.La, 78.55.Ap

DOI: 10.7498/aps.62.076108

* Project supported by the Major State Basic Research Development Program of China (Grant No. 2013CB632103), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003, 61176013, 61177038).

[†] Corresponding author. E-mail: cbw@red.semi.ac.cn