

# 杂质对生长SiGe/Si量子阱发光材料的影响<sup>\*</sup>

杨宇 刘晓晗 卢学坤 黄大鸣 蒋最敏 龚大卫 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海, 200433)

**摘要** 发现 Si 源和 Ge 源中的深能级杂质是影响 SiGe/Si 量子阱带边激子发光的主要因素. 研究了在低阻衬底上外延、在量子阱中重掺 Sb 或顶层中重掺 B 都将减弱甚至淬灭量子阱的带边激子发光.

**关键词** Si 分子束外延, 杂质, 量子阱, 发光.

## 引言

近 3 年来, 报道了不少有关 SiGe/Si 量子阱材料发光工作<sup>[1~5]</sup>. 对生长在 Si(100) 上的 SiGe/Si 量子阱, 采用化学气相沉积(CVD)技术首先进行了量子阱 SiGe 层中带边激子发光实验<sup>[1]</sup>, 观察到带隙随应力的变化和量子限制效应. 同 CVD 相比, 固源分子束外延(MBE)技术不依赖表面化学, 因而可以在较低的温度( $\sim 300^\circ\text{C}$ )生长. 然而, 大多数 MBE 小组首先观察到的是低于应变 SiGe 带隙 100~150meV 的宽合金带<sup>[3~5]</sup>, 这在 CVD 生长的材料中是观察不到的. 有几个 MBE 小组观察到 SiGe 量子阱带边激子的复合发光<sup>[6~8]</sup>. 最初的报道认为<sup>[6]</sup>, 在  $620^\circ\text{C}$  以上高温生长, 抑制点缺陷的产生是实现 SiGe 量子阱带边激子发光的根本原因. 最近德国 M. Wachter<sup>[9]</sup> 小组在  $350^\circ\text{C}$  的低温下实现了 SiGe/Si 量子阱带边激子发光. 我们曾在  $500\sim 900^\circ\text{C}$  生长温度范围内观察到了 SiGe/Si 量子阱的带边激子发光<sup>[10,11]</sup>. 我们认为实现 MBE SiGe/Si 量子阱带边材料生长的关键是避免杂质. 本文分别讨论了 Si 和 Ge 源中的杂质、衬底和外延合金量子阱内部及顶层中的杂质对 MBE 生长 SiGe/Si 量子阱带边激子发光材料的影响.

## 1 实验

实验选用了提拉法生长的  $n^+$ 、 $p^+$ 、 $p$  型 Si(100) 单晶片, 衬底清洗采用 Shraiki<sup>[12]</sup> 方法, 外延生长用 Riber 公司的 Si-MBE 系统进行, 生长室的背景真空度为  $3\times 10^{-9}\text{Pa}$  (主要是  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ ), 生长真空度优于  $5\times 10^{-7}\text{Pa}$ . Si 和 Ge 的蒸发速率一般控制在  $0.1\text{nm/s}$  左右. 在蒸发过

\* 自然科学基金部分资助项目  
本文 1994 年 9 月 28 日收到

程中衬底以 15r/min 的速率旋转,以确保膜厚和合金组份的均匀性.样品通过无 In 的 Mo 样品座背面的灯丝辐射加热,其温度用紧靠衬底背面的 W-Rhe 温差电偶检测.自制 Sb 掺杂源和 B 掺杂源都装在生长室内,单质 B 源采用电子束加热到 1750℃,而 Sb 源则用 Mo 灯丝加热到 350℃,掺杂浓度由扩展电阻等预先标定,光致发光测量采用 Ar 离子激光器的 488nm 线,激发功率为 200mV,测量温度均为 10K.发光信号由液氮冷却的 Ge 探测器经锁相放大器同步放大后,再由计算机记录,不同样品的结构参数和生长条件列于表 1.

表 1 各样品生长所选用的衬底、结构及生长温度

Table 1 Substrates, structures and growth temperatures of the samples

编号	衬底电阻率	缓冲层 Si (nm)	量子阱结构	顶层 Si (nm)	生长温度
1	p 1-5Ω·cm	200	SQW Si <sub>0.78</sub> Ge <sub>0.22</sub> (10nm)	100	700℃
2	n <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	200	SQW Si <sub>0.78</sub> Ge <sub>0.22</sub> (6.4nm)	100	750℃
3	p 1-5Ω·cm	200	SQW Si <sub>0.78</sub> Ge <sub>0.22</sub> (10nm)	100	700℃
4	n <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	200	MQW 3×{Si(36nm)/Si <sub>0.78</sub> Ge <sub>0.22</sub> (6.4nm)}	100	750℃
5	p 1-5Ω·cm	200	MQW 10×{Si(15nm)/Si <sub>0.86</sub> Ge <sub>0.14</sub> (4nm)}	100	750℃
6	p <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	500	MQW 15×{Si(15nm)/Si <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub> (4nm)}	100	750℃
7	n <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	500	MQW 20×{Si(60nm)/Si <sub>0.83</sub> Ge <sub>0.17</sub> (6nm)}	100	750℃
8	p 5-10Ω·cm	300	Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub> (8nm)+80nm+Si <sub>0.93</sub> Ge <sub>0.07</sub> (8nm)}	200	750℃
9	p 5-10Ω·cm	300	掺 Sb Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub> (8nm)+80nm+Si <sub>0.93</sub> Ge <sub>0.07</sub> (8nm)}	200	750℃
10	n <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	300	MQW 3×{Si(20nm)/Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub> (5nm)}	200	750℃
11	n <sup>+</sup> 0.01Ω·cm	200	MQW 3×{Si(20nm)/Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub> (5nm)}	100+100 (掺 Sb)	750℃

## 2 结果和讨论

### 2.1 Si 源和 Ge 源对发光特性的影响

图 1 是 1# 和 2# 样品的 PL 谱图,它们是用新换的 Si 源生长的,图中只有衬底的发光. 图 1(a)中 1099meV(1128nm)和 1092meV(1135nm)能量分别对应 Si 衬底中能量为 57meV 的横光学声子(TO)参与的自由激子(FE)和束缚激子(BE)发射峰,可见浅 p 型杂质对激子的束缚能约为 7meV. 在 1035meV(1198nm)处出现了较弱的二级声子峰(TO+O<sup>r</sup>),它是横光学声子和布里渊区中心的光学声子同时参与的发射谱线. 图 1(b)是 2# 样品的 PL 谱,主峰的中心能量为 1068meV(1161nm),半峰宽(FWHM)为 14meV,它是高掺杂 Si 衬底的发光. 能量在 1108meV(1119nm)附近的峰是 Si 中横声学声子(TA)参与的复合发射,衬底中掺 P 浓度约为  $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ,重掺杂的带尾效应使 Si 的有效带隙缩小,反映在 PL 谱中是相应峰位红移. 衬底中掺杂浓度的涨落使谱线加宽,重掺杂使激子的束缚能减少,形成的激子很不稳定,即引入了非辐射复合中心,因而重掺杂衬底的发光弱. 虽然 1# 和 2# 样品的外延层中都有一个量子阱,但没有量子阱发光信号. 上述谱线的辨别参考了文献[13]和[14].

图 2 中(a)、(b)分别是 3# 和 4# 样品的 PL 谱,它们用反复使用多次的 Si 源和 Ge 源(生长了 7 块样品)生长的. Si 源和 Ge 源每使用一次,则相当于一次区熔提纯,多次使用后, Cu、Fe、Mn、Ni、O 深能级杂质已经蒸发,使外延层特别是量子阱内的杂质含量小,因而除了同图 1 相应的衬底峰外还观察到外延层中量子阱的发光. SiGe/Si 量子阱带边缘激子的零声子峰和横光学声子的发射峰分别标记为 X<sup>NP</sup>和 X<sup>TO</sup>. 图 2(a)中 X<sup>NP</sup>和 X<sup>TO</sup>分别位于 1073meV(1156nm)和 1015meV(1222nm)附近,谱线宽(FWHM)分别为 8meV 和 9meV. 图 2(b)中 X<sup>NP</sup>和 X<sup>TO</sup>的中心峰位能量分别为 1011meV(1227nm)和 953meV(1301nm),相应的线宽分别为 17meV 和 19meV,4# 样品量子阱 X<sup>NP</sup>和 X<sup>TO</sup>线宽约为 3# 样品的 2 倍. 3# 和 4

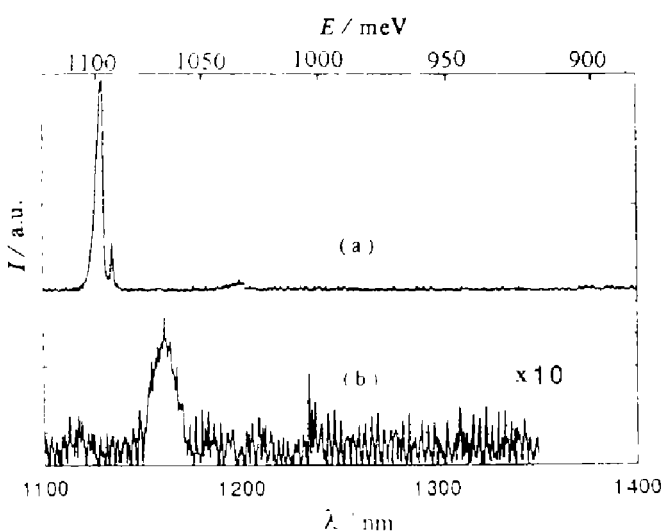


图 1 (a) 1# 和 (b) 2# 样品的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of sample #1(a) and sample #2(b)

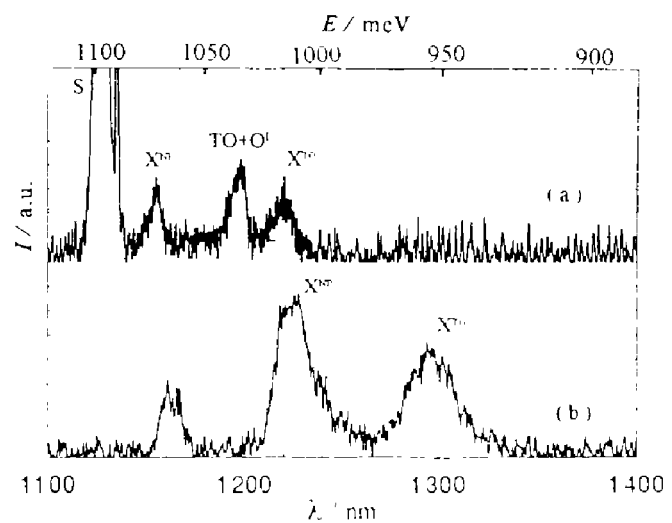


图 2 (a) 3# 和 (b) 4# 样品的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of sample #3(a) and sample #4(b)

# 样品量子阱中  $X^{NP}$  和  $X^{TO}$  发射中心峰能差为 58meV, 表明  $X^{TO}$  峰中参与发光的主要是  $TO_{Si-Si}$  声子. 由于  $TO_{Si-Si}$  与  $TO_{Si-Ge}$  声子能仅差 8meV, 小于  $X^{TO}$  的谱线宽, 因而很难从  $X^{TO}$  峰中再分辨出 Si-Ge 声子参与的发光. 图 2(b) 中在  $X^{NI}$  峰的低能旁有一肩峰, 估计为横声学声子(TA)参与的复合发光. 如果仅硅衬底发光, 则零声子峰不存在, 因为它不满足波矢守恒. 当外延层中 SiGe/Si 量子阱发光时, 零声子峰很强, 在图 2 中成为主峰. 由于合金中 Si、Ge 原子的分布是无序的, 而 Si、Ge 原子势能不同, 原子无序分布使得局域的原子的势偏离合金的平均势, 因而载流子受到附加的合金散射, 不遵守跃迁的 K 守恒选择定则, 使得  $X^{NP}$  峰较强. 图 2 中两个  $X^{NP}$  峰强度均大于相应的  $X^{TO}$  峰.

## 2.2 衬底对 $Si_{1-x}Ge_x/Si$ 带边激子发光的影响

温度为 10K 时, 488nm 的激光线在 Si 中穿透深度大于  $1\mu m$ , 在 Ge 中约为  $0.4\mu m$ , 一般 MBE 外延层非有意掺杂浓度低于  $10^{16}cm^{-3}$ , 光生载流子在 Si 和 Ge 中形成激子的扩散长度大于  $10\mu m$ <sup>[15]</sup>, 因而衬底对带边激子发光有影响. 在 Si 源和 Ge 源较纯情况下, 我们分别在中阻和重掺( $n^+$ 、 $p^+$ )衬底上外延 SiGe/Si 多量子阱进行比较, 图 3(a)、(b)、(c) 分别对应于表中 5#、6#、7# 样品的 PL 谱, 它们分别是中阻衬底、B 重掺和 P 重掺衬底上外延 10、15 和 20 个 SiGe/Si 量子阱的发光.

中阻衬底外延的缓冲层厚度为 200nm, 我们将  $n^+$ 、 $p^+$  衬底上的缓冲层厚度均增大到 500nm, 以减弱衬底中的重掺杂对外延量子阱的影响(如掺杂原子的扩张、耗尽区进入量子阱等), 它们的顶层厚度均为 100nm. 图 3(a)、(b)、(c) 对应样品外延层的总厚度约为 0.5、0.9、1.9 $\mu m$ . 由图可见, 各样品的  $X^{TO}$  峰积分强度均小于  $X^{NI}$  峰. 而 5# 样品  $X^{NI}$  强度约为 6# 样品的 10 倍, 为 7# 样品的 3 倍. 6# 样品衬底峰已难以分辨, 5# 和 7# 样品的衬底峰位同图 1(a) 和 (b) 一致. 5# 样品的光生载流子大部分产生于 Si 衬底中, 然后扩散到外延的 SiGe 量子阱内形成带边激子复合发光. 尽管 6# 样品外延缓冲层和 SiGe/Si 量子阱内产生了相当多的载流子, 但其 SiGe 量子阱的发光强度比 5# 弱得多. 而 6#、7# 样品生长时 Si 源和 Ge 源的纯度及真空度都比 5# 样品好, 这表明 6# 样品中的光生载流子大部分扩散到重掺 B ( $\sim 6 \times 10^{18}cm^{-3}$ ) 的 Si 衬底中, 进行非辐射复合. 7# 样品外延层厚度约为 1.9 $\mu m$ , SiGe/Si 量子阱厚约为 1.3 $\mu m$ . 光生载流子大部分产生在外延的 SiGe/Si 量子阱内. 尽管如此, 7# 量子阱的发光也比 5# 弱, 说明衬底的重掺 P 也引进了非辐射复合中心. 它对激子的竞争削弱了量子阱中的带边激子发光, 图 3(c) 中  $X^{NI}$  峰强约是衬底峰 Si 的 7~8 倍, 这表明扩散到衬底的光生载流子有一部分在 P 施主上辐射复合. 7# 样品的 SiGe/Si 量子阱层厚是 6# 样品的 4.6 倍, 图 3(c) 的  $X^{NP}$  峰比 (b) 强 3~4 倍. 在图 3(c) 中还观察到明显的衬底峰. 尽管 6# 样品的衬底掺 B 的浓度同 7# 样品衬底中掺 P 浓度相同(均为  $6 \times 10^{18}cm^{-3}$ ), 但图 3(b) 的衬底峰非常弱, 表明同样浓度的 B 在 Si 中引入的非辐射复合中心淬灭发光能力比 P 强得多. 图 3 中 3 个样品  $X^{NP}$  与  $X^{TO}$  的中心峰能相差 58meV, 表明参与发光的主要是  $TO_{Si-Si}$  声子.

## 2.3 量子阱中 Sb 掺杂对发光的影响

在量子阱内掺杂直接影响到它的带边激子发光, 图 4(a)、(b) 分别是 8#、9# 样品的 PL 谱. 靠近缓冲层  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  8nm 的量子阱对应的发光在图中用  $X1^{NP}$ 、 $X1^{TO}$  表示, 中间生长了 80nm 的 Si 隔离层, 靠近顶层  $Si_{0.93}Ge_{0.07}$  8nm 量子阱对应的发光用  $X2^{NP}$ 、 $X2^{TO}$  表示. 与 8#

样品不同的是,9#样品靠近顶层的量子阱生长到一半时,关闭Si源和Ge源挡板, $\delta$ 掺Sb 500s,再继续生长,Sb源温度为350℃.由于Sb在Si的表面偏析较大<sup>[16]</sup>,加之750℃的衬底温度使掺入Sb有较大的扩散,通过对其它样品的辅助标定,实际上掺Sb在所掺的阱中趋于平均分布,浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .在图4(a)中明显观察到两个不同组分量子阱带边激子的零声子峰和横光学声子峰.图4(b)所对应9#样品中未掺Sb量子阱的发射峰强同8#样品差不多,而掺Sb量子阱的 $X2^{NP}$ 峰弱到难以分辨,仅观察到明显的 $X2^{TO}$ 峰.图4(b)的 $X2^{TO}$ 峰强也比4(a)相对应的峰弱得多,这说明量子阱中Sb掺杂引入了非辐射复合中心,减弱了量子阱的带边激子发光.尽管8#和9#样品相对应量子阱的组分和阱宽都相同,但图4(b)中 $X1^{NP}$ 中心峰位相对(a)稍有红移,我们认为这是Sb引入的深能级杂质对相邻阱中能量较高激子的捕获所致.

### 2.4 顶层中硼掺杂对发光的影响

激光线首先透过顶层进入量子阱,量子阱的发光也只有穿越顶层才能被收集到,因而顶层的质量也会严重影响与它相邻的SiGe/Si量子阱的发光.由于顶层最靠近SiGe/Si量子阱,为了避免表面势的影响,在本文中我们生长的所有样品的顶层厚度至少为100nm.

图5(a)、(b)分别是10#、11#样品的PL谱,它们的顶层厚度均为200nm.11#样品与

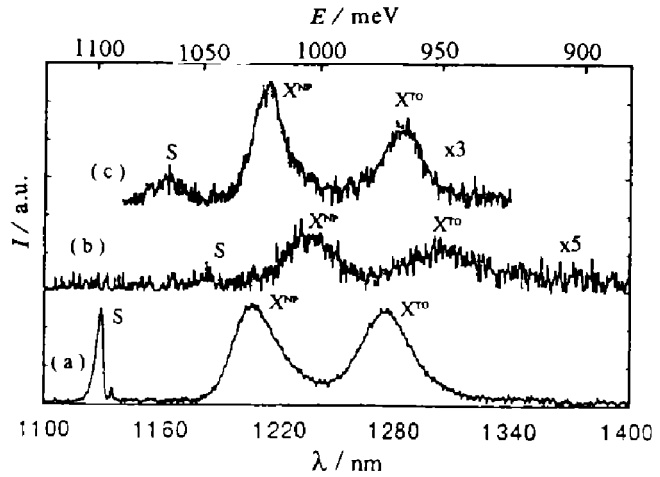


图3 不同衬底主生长SiGe/Si多量子阱的PL谱, (a)、(b)、(c)分别对应5#、6#、7#样品  
Fig. 3 PL spectra of sample 5# (a), sample 6# (b) and sample 7# (c)

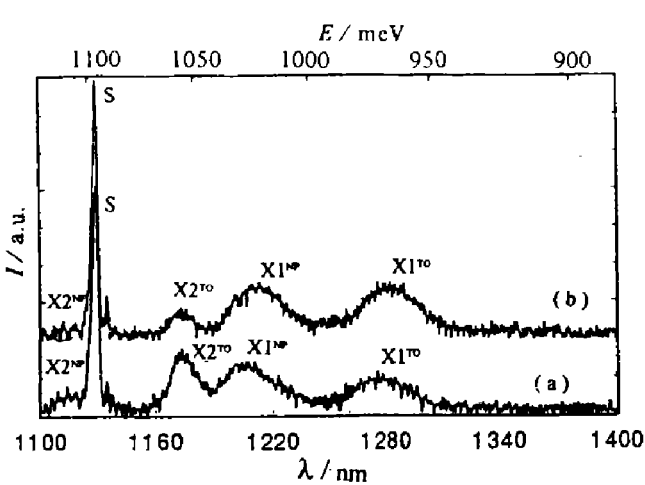


图4 双阱的PL谱,(a)、(b)分别对应8#和9#样品

Fig. 4 PL spectra of sample 8# (a) and sample 9# (b)

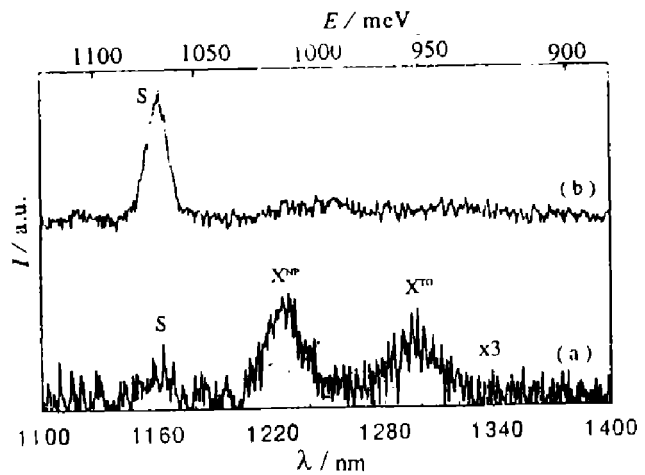


图5 顶层掺B和不掺B的PL谱, (a)、(b)分别对应10#和11#样品

Fig. 5 PL spectra of sample 10# (a) and sample 11# (b)

10#样品不同之处在于11#样品最外100nm的顶层中掺B浓度为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .对未掺B的样品,图4(a)中除衬底峰S外,还观察到的SiGe/Si量子阱带边激子发光 $X^{\text{NP}}$ 、 $X^{\text{TO}}$ 峰.而图4(b)中衬底峰较强,合金量子阱的发光极弱,很难分辨.由于外延层的总厚度仅约为 $0.5 \mu\text{m}$ ,光生载流子大部分产生在重掺P的衬底中.除在重掺P所引入的深能级上非辐射复合外,一部分在衬底的P施主杂质上辐射复合发光,还有些扩散进外延的量子阱中形成带边激子发光.对11#样品,最外边100nm顶层的B重掺和衬底的P重掺形成pn结,耗尽区的空间电场促进扩散到SiGe/Si量子阱的光生载流子(特别是电子)进入重掺B顶层所引入的非辐射复合中心,即表观上离量子阱较近.B所引入的深能级对光生载流子的捕获比量子阱强,因而量子阱带边激子的复合发光几乎被淬灭掉.

在电学行性上,B、P在Si中的杂质能级为45meV,在Ge中约为10meV左右,它们均是浅能级杂质.重掺杂后相邻杂质原子的波函数发生交叠,导带和价带的漂移使带隙收缩,并使费密能级位移.在晶体完整性方面,B、Sb、P同Si的原子半径不同(特别是B的差别较大),它们掺入Si或SiGe合金层中,掺杂原子附近将产生非均匀的应力分布,重掺原子附近发生晶格畸变,导致深能级复合中心的产生.由于Si或SiGe合金中少子寿命较长,增大了光生载流子被非辐射复合中心捕获的机会.

## 2.5 发光峰位能量和峰宽

对生长在Si衬底上的SiGe/Si量子阱,当合金组分小于0.35时,能带排列为I型.利用方势阱模型,分别计算出3#~11#样品SiGe/Si量子阱带边激子零声子峰位能,计算值比实验值低 $10 \sim 60 \text{meV}$ <sup>[11]</sup>,这是Ge的偏析使量子阱并非严格方阱所致.

在700C生长的4#样品单量子阱发光的谱线宽(FMHW)低于10meV,其它在750C生长样品的谱线较宽.我们的计算表明多量子阱的阱宽涨落对谱线宽的影响较小,而实验中观察到谱线宽对生长温度却很敏感.由于高温下Si在SiGe合金层上是三维成岛生长,在量子阱内富Ge小板<sup>[12]</sup>的区域有较大的合金组分涨落和应力场,从而导致宽的谱线.

## 3 结论

在MBE生长SiGe/Si量子阱发光材料时,较纯的Si源和Ge源是能观察到量子阱带边激子发光的先决条件.生长在重掺衬底上量子阱的发光较弱,在量子阱内重掺Sb或顶层中重掺B都将使SiGe/Si量子阱的发光减弱甚至淬灭.因而,当Si源和Ge源多次使用后,在较纯的Si衬底生长并避免外延层重掺杂,对增强SiGe/Si量子阱带边激子发光是相当必要的.

**致谢** 感谢半导体物理实验室孙恒慧教授的帮助.

## 参考文献

- 1 Sturm J C, Manoharan H. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**:1367
- 2 Fukatsu S, Usami N, Shiraki Y. *Journal of Crystal Growth*, 1993, **127**:401
- 3 Rowell N L, Noel J P, Houghlon D D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(9):957
- 4 Robbins D J, Calcott P, Lcong W Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1350
- 5 Noel J P, Rowell N L, Houghton D C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1037

- 6 Terashima K, Tajima M, Tatsumi T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(18):1925
- 7 Robbins D J, Canham L T, Barnett S J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(3):1407
- 8 Usami N, Fukalsu S, Shiraki Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:1706
- 9 Wachter M, Schaffler F, Herzog H H. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(3):376
- 10 黄大鸣,杨敏,盛篪,等. *半导体学报*, 1994, **15**(3):213
- 11 Yang Y, Lu X K, Huang D M, *et al.* *SPIE* (in press)
- 12 Shiraki Y. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **B3**:725
- 13 Wagner J. *Phys. Rev.*, 1984, **B29**:2002
- 14 Lightowers E C, Higgs V, Gregson M J, *et al.* *Thin Solid Films*, 1989, **183**:253
- 15 Davies G. *Phys. Report*, 1989, **176**:850
- 16 Barnett S A, Winters H F, Greene J E. *Surf. Sci.*, 1986, **165**:303
- 17 Noel J P, Rowell N L, Houghton D C. *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(6):690

## IMPURITY INFLUENCE ON THE PHOTOLUMINESCENCE FROM SiGe/Si QUANTUM WELL STRUCTURES\*

Yang Yu   Liu Xiaohan   Lu Xuekun   Huang Daming  
Jiang Zuimin   Gong Dawei   Wang Xun

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** Deep level impurities in the background were found to be vital for the luminescence of QW<sub>s</sub> grown by solid source Si MBE. The samples grown on undoped and heavily doped substrates, i. e. Sb-doped in QW and B-doped in cap layers were studied. Impurity contamination causes deep levels, which severely reduces radiative efficiency of SiGe/Si QW<sub>s</sub>.

**Key words** Si-MBE, SiGe/Si MQW, impurities, photoluminescence

---

\*The project supported by the National Natural Science Foundation of China