

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光材料制备及特性研究*

杨 宇 卢学坤 黄大鸣 蒋最敏 杨 敏
章 怡 龚大卫 陈祥君 胡际璜 张翔九

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

赵 国 庆

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

(1994 年 1 月 13 日收到)

在 $\text{Si}(100)$ 衬底上用分子束外延成功生长了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光材料, 发现在生长过程中背景杂质含量直接影响材料的发光特性. 用光致发光 (PL) 和卢瑟福背散射 (RBS) 对样品质量进行标定. 在 PL 测量中观察到合金量子阱带边激子分辨峰, 并对发光峰能和峰宽作了讨论.

PACC: 7340L; 7820D

1 引 言

SiGe 合金的带隙跨越 1.3 和 1.55 μm 的光纤低损耗窗口, 用它做成的器件可广泛用于光纤通讯中. SiGe/Si 量子阱发光材料的成功生长, 还可能使光电子集成完全建筑在 Si 集成电路的基础上, 因而 SiGe/Si 量子阱发光材料的研究引起人们极大的兴趣.

最初人们试图借助于分子束外延手段对 Si_m/Ge_n 超晶格进行能带裁剪, 利用布里渊区折迭效应使 Si_m/Ge_n 能带极值在波矢空间中移动, 即 Δ 处的导带极小值可以折迭到布里渊区中心 Γ 点从而使 Si_m/Ge_n 超晶格变成准直接能带, 增大发光效率. 然而由于 Si_m/Ge_n 超晶格界面的原子互混, 实验上要实现理想的布里渊区折迭比较困难. Sturm 等^[1]通过快速热退火化学气相沉积 (RTCVD) 技术, 从另外一条途径, 利用 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱 (QW) 限制作用获得有效的光发射. Robbins 等^[2]采用气相沉积 (VPE) 作出了 SiGe 合金的电致发光器件. 用分子束外延生长的 SiGe/Si 量子阱, 光致发光 (PL) 测量到一深发光带^[3], 带的半峰宽约为 80 meV. Noel 等^[4]在 Si-MBE 材料生长的传统温区 (400—600°C), 生长了不同阱宽的 SiGe/Si 量子阱 (QWs), 在 PL 谱中观察到深发光带, 其发光效率高达 31%. 日本东京大学 Shiraki 小组^[5]用固源 Si-MBE 作出了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$

* 国家自然科学基金部份资助的课题.

Si 量子阱发光材料,他们的材料生长温度高于 620°C , 并认为高温生长是观察到带边激子发光的重要条件.我们曾在衬底温度为 580°C 生长的 SiGe/Si 多量子阱 (MQW)中观察到无深能级的带边激子发光^[6].本文中采用固源 MBE 生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光材料分别选用 P 型和 n^+ 型 Si 衬底,我们认为材料生长过程中从 Si 源或 Ge 源蒸发出的杂质含量是影响 SiGe/Si 量子阱发光的主要因素.并对激子带边发光特性作了研究.

2 实 验

实验选用了提拉法 (CZ) 生长的 n^+, p 型 Si(100) 单晶片,衬底清洗采用 Shiraki 方法:即 Si 片先经过甲苯、丙酮、酒精超声去蜡,然后分别用 H_2SO_4 及 NH_4OH 溶液进一步去除有机杂质,再经 HNO_3 , HF 溶液氧化,腐蚀反复多次剥除表面沾污层,最后在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 的 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 为 3:1:1 氧化剂中形成洁净的厚度约为 $0.5-0.8\text{ nm}$ 致密的 SiO_2 钝化层,装在垫石英片的钼块样品座上,送入超高真空系统内加热至 900°C 的温度范围退火 10 min,氧化层完全挥发,反射式高能电子衍射 (RHEED) 观察到敏锐的线状(2×1)再构图样,表明获得了清洁、平整的 Si 表面.

外延生长是在 Riber 生产的 Si-MBE Eva-32 系统中进行.生长室背景真空度为 $3 \times 10^{-9}\text{ Pa}$ (主要是 H_2 和 CO),生长时真空度优于 $5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$, Ge 和 Si 的蒸发速率一般控制在 $0.1\text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,沉积速率分别由 2 只电子碰撞发光谱仪 (EIES) 和石英晶体振荡器监控.在蒸发过程中衬底以每分钟 15 转的速率旋转,确保膜厚和合金组份的均匀性.样品通过抛光无铟垫石英片的钼样品座背面的带状加热器进行辐射加热,其温度用紧靠贴着样品的石英背面的 W-Re 热电偶检测.由于使用了石英垫片,热电偶的读数高于实际温度,表 1 中给出的是校对后样品在生长时的实际温度.光致发光测量中的激发光源为氩离子激光器的 488 nm 线,功率为 200 mW ,测量温度为 10 K ,发光信号由液氮冷却的 Ge 探测器探测,经锁相放大器同步放大后由计算机记录.样品的 RBS 分析是在我校 9SDH-2 (NEC) 串列加速器上做的,入射 ^4He 离子能量为 2 MeV ,散射角为 165° .详细的实验细节见文献[7].样品的生长参数列入表 1.

表 1 测量样品的衬底选取: 结构和生长温度

编号	衬底导电类型和电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	结 构		生长温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	p; 1—5	SQW;	$\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}(10\text{ nm})$	700
2	n^+ ; 0.01	SQW;	$\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}(6.4\text{ nm})$	750
3	p; 1—5	SQW;	$\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}(10\text{ nm})$	700
4	n^+ ; 0.01	MQW;	$3 \times \{\text{Si}(36\text{ nm})/\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}(6.4\text{ nm})\}$	750

3 结果与讨论

3.1 样品的 PL 谱鉴别及生长时背景杂质含量对发光特性的影响

图 1 是 1# 和 2# 样品的 PL 谱图,它们都是在新换 Si 源后生长的,因外延层中有深

能级杂质,仅观察到衬底的发光。在图 1 曲线 *a* 中位于 1099 meV(1128 nm) 和 1092 meV(1135 nm) 能量处,分别对应 Si 衬底中能量为 57 meV 横光学声子 (TO) 参与的自由激子 (FE) 和束缚激子 (BE) 的发射峰,可见浅 P 型杂质对激子的束缚能约为 7 meV。激子本身的束缚能为 15 meV。在 1035 meV(1198 nm) 的能量处出现了较弱的二级声子峰 (TO + O⁺),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 曲线 *b* 是 2# 样品的光致发光谱,主峰的中心能量为 1067.7 meV(1161 nm),半峰宽 (FWHM) 为 14 meV,它是高掺杂的衬底 Si 中自由激子的横光学声子发射峰。由于 n 型杂质对激子的束缚能较小,测量温度为 10 K 时较难观察到 BE 伴线。能量在 1108 meV(1119 nm) 附近的峰是 Si 中横声学声子 (TA) 参与的发射峰。二级声子峰位于 1001 meV(1239 nm) 的能量处。衬底中掺磷浓度约为 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。重掺杂的带尾效应使 Si 的有效带隙缩小,反映在 PL 谱中相应峰位红移,重掺杂原子的杂乱分布还使谱线加宽。虽然外延层中 SiGe 合金量子阱的厚度为 10 nm,可仍未有量子阱发光信号。上述谱线的辨别参考了文献[8,9]。

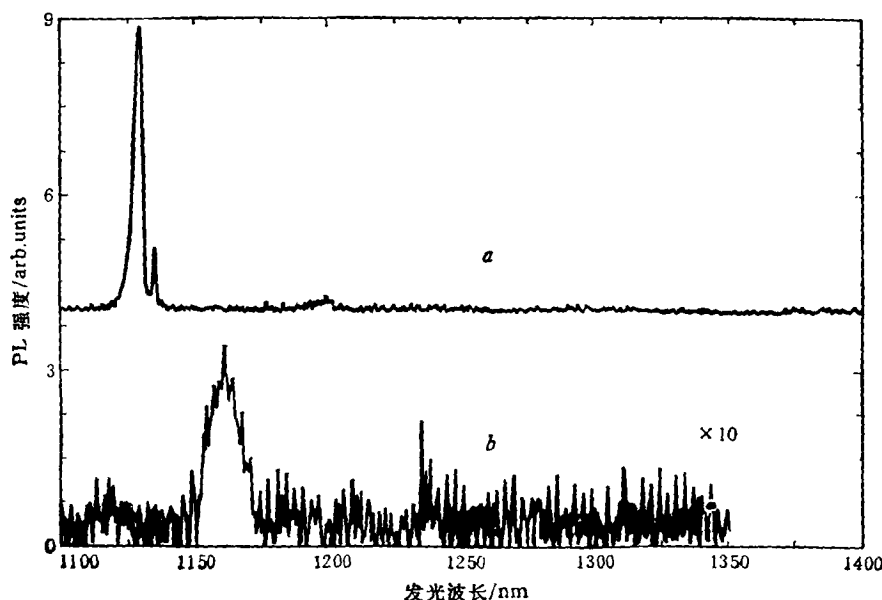


图 1 1# 和 2# 样品的光致发光谱图 曲线 *a* 和 *b* 的谱线分别对应 1# 和 2# 样品

图 2 曲线 *a* 和 *b* 分别是 3# 和 4# 样品的 PL 谱,它们是在 Si 源和 Ge 源反复使用多次后生长的。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 等深能级杂质已经蒸发,使外延层特别是合金量子阱内的杂质含量较小,因而除了与图 1 相应的衬底峰外,还观察到外延层量子阱的发光。图 2 曲线 *a* 中量子阱内的无声(标记为 W^{np})和横光学声子参与(标记为 W^{to})的发射峰能分别位于 1073 meV(1156 nm) 和 1015 meV(1222 nm) 的能量附近。 W^{np} 和 W^{to} 峰的谱线宽 (FWHM) 分别为 8 和 9 meV。图 2 曲线 *b* 中 W^{np} 和 W^{to} 的中心峰位能量分别为 1011 meV

(1226 nm) 和 953 meV (1300 nm), 相应的线宽分别为 17 和 19 meV. 4# 样品量子阱 W^{np} 和 W^{to} 峰的线宽约为 3# 样品的 2 倍, 3# 和 4# 样品量子阱中 W^{np} 和 W^{to} 发射的中心峰能差为 58 meV, 表明 W^{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} 声子能仅相差 8 meV, 小于 W^{to} 峰的谱线宽, 固很难从 W^{to} 峰中再分辨出 Si-Ge 声子参与的发光. 图 2 曲线 b 中在 W^{np} 峰的低能旁有一肩峰, 估计为横声学声子 (TA) 参与的复合发射. 如果仅 Si 衬底发光, 则没有声子参与的发光是不会存在的, 因为它不满足波矢守恒; 但当外延层中 $Si_{1-x}Ge_x/Si$ 量子阱发光时, 无声发射峰很强, 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 的原子势能不同, 原子的无序分布使得局域原子势偏离合金的平均势, 因而载流子受到附加的合金散射, 这可以打破跃迁的 K 守恒选择定则, 使得 W^{np} 峰较强. 图 2 中两个 W^{np} 峰的强度均大于相应的 W^{to} 峰.

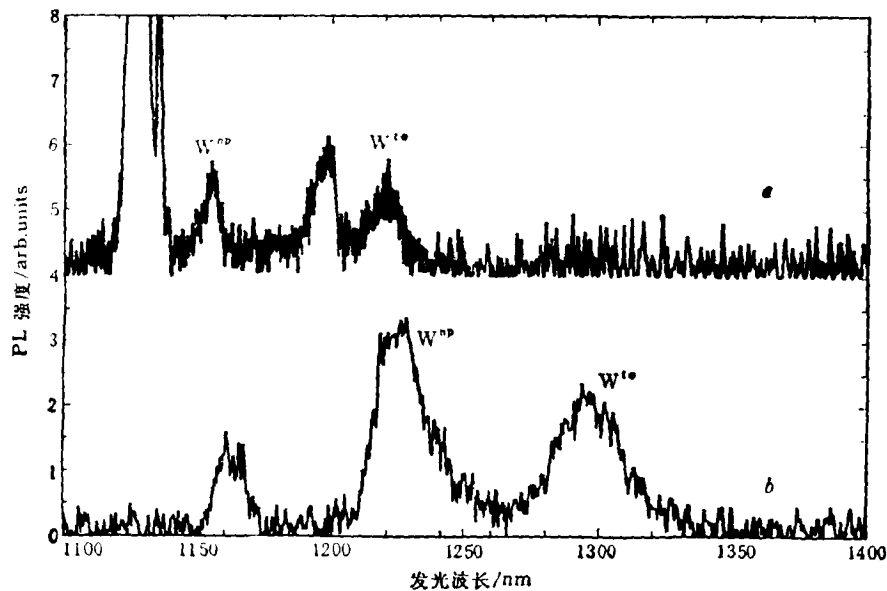


图 2 3# 和 4# 样品的光致发光谱图 曲线 a 和 b 的谱线分别对应 3# 和 4# 样品

在 PL 测量中, 当采用 488 nm 的 Ar 离子激光器作激发光源时, 10 K 左右的温度在较纯的单晶 Si 中其穿透深度约为 $1\mu m$, 在 Ge 中为 350 nm, 所产生的大量非平衡载流子在 Si 中主要结合成激子, 激子直接复合形成自由激子发光, 在低于 10 K 温度下, 这些激子通常束缚于杂质和缺陷上, 形成束缚激子的光发射. 当杂质浓度低于 $10^{16} cm^{-3}$, 所产生激子在 Si 和 Ge 中的扩散长度大于 $10\mu m$ ^[10], MBE 外延 SiGe 层厚度一般为几到几十纳米, 因此测量生长在 Si 衬底上的外延 SiGe/Si 量子阱的发光谱时, 所得到信息是衬底与外延层信号的叠加, 故图 2 中合金量子阱与 Si 衬底的发光同时被观察到.

对新换 Si 源或 Ge 源所生长的材料, 因源中氧和一些重金属杂质的含量较大, 它们形成猝灭发光的深能级中心, 很难测量到外延层信号. 在图 1 中仅观察到 Si 衬底的发

金组份和多量子阱的阱宽涨落对 W^{np} 峰的谱线宽的影响, 分别讨论如下.

在非应变的 SiGe 合金中, Weber 和 Alonso 认为^[14]: 由于合金组份涨落, 引起了带隙能量的变化, 因而合金无声发射谱线较宽. 我们将他们的结果外推到应变的合金量子阱, 组份涨落使 W^{np} 谱线展宽为

$$\Delta E_1 = 2.36 \left\{ \frac{dE_{gw}}{dx} \right\} [x(1-x)/4\pi a_B^3 N]^{1/2}, \quad (4)$$

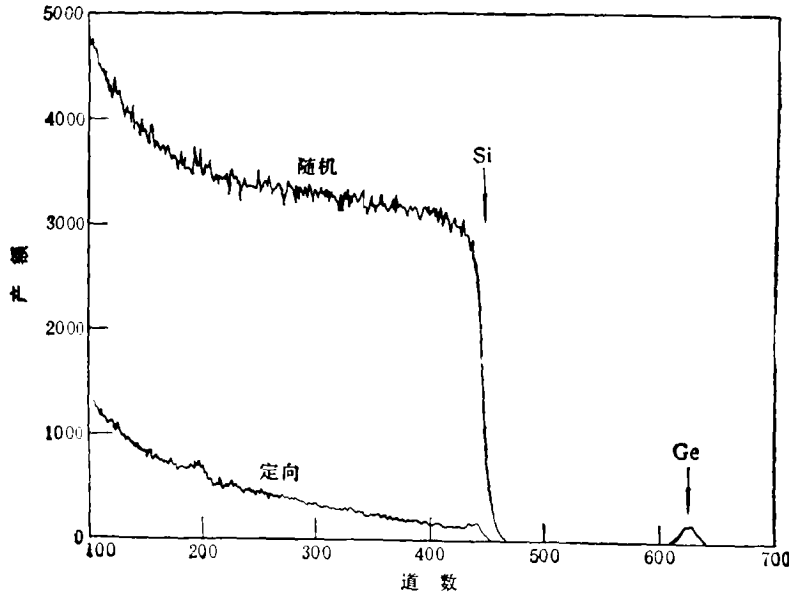
式中 x 为合金组份, N 为合金层内原子的体密度, a_B 为激子的玻尔半径, 在组份小于 0.85 时, a_B 为 3.8 nm, E_{gw} 为量子阱的有效带隙. 计算出 3# 样品 W^{np} 的谱线宽为 7 meV, 与实验结果 (8 meV) 基本一致. 对 4# 样品, 计算值仅为 6 meV, 由于 4# 样品是多量子阱, 还应考虑量子阱间的阱宽涨落的影响.

将重空穴子带能对阱宽微分, 得多量子阱的阱宽涨落引起的谱线展宽为

$$\Delta E_2 = A \Delta L_w, \quad (5)$$

$$A = 2E(\Delta E_v - E) \{ \alpha(\beta^2 - \alpha^2) \sinh(\beta L_b) \cos(\alpha L_w) - 2\alpha^2 \beta \cosh(\beta L_b) \sin(\alpha L_w) \} / D, \quad (6)$$

$$D = \Delta E_v (\alpha^2 + \beta^2) \sinh(\beta L_b) \sin(\alpha L_w) + \{ 2\alpha\beta^2 L_b E - (\beta^2 - \alpha^2) \alpha L_w (\Delta E_v - E) \} \sinh(\beta L_b) \cos(\alpha L_w) + \{ (\beta^2 - \alpha^2) \beta L_b E + 2\alpha^2 \beta L_w (\Delta E_v - E) \} \cos(\beta L_b) \sin(\alpha L_w), \quad (7)$$



(a) 为沿 Si<100> 方向 (b) 为沿 Si<110> 方向

图 4 3# 样品的随机和定向背散谱

其中

$$\alpha = (2m_2 E)^{1/2} / \hbar, \quad (8)$$

$$\beta = [2m_2 (\Delta E_v - E)]^{1/2} / \hbar, \quad (9)$$

$m_1, m_2, \Delta E_v$ 分别为价带中量子阱、势垒层的空穴有效质量和势垒高度, E 为重空穴子能

级能量 (E_{bb}), L_w 和 L_b 分别为阱和势垒层的厚度, 取 ΔL_w 为 0.6 nm, 约四个原子单层, 算出 ΔE_2 仅为 3 meV, 可见多量子阱的阱宽涨落引起的谱线展宽较小。

我们所测量的其它发光样品, 多量子阱带边激子的 W^{np} 峰宽均为 17 meV 左右, 而单量子阱约为 8 meV, 多量子阱较大的峰宽可能与其生长过程中 Ge 的偏析较大有关。

3.4 发光样品的晶体质量

单晶性的优劣直接关系到样品的发光特性。图 4(a)和(b)分别为 3# 样品沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的随机和定向背散射谱。由于 Ge 的背散射 K 因子比 Si 大, 因此从 Ge 散射的离子出现在能谱的高能区(624 道附近), 在 445 道以下的低能区为盖帽层 Si, 量子阱内 Si 和衬底 Si 的散射离子产额, 沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向的归一化产额极小值 $\chi_{\min}$ 分别为 2.5% 和 5.3%。 $\langle 100 \rangle$ 方向的 $\chi_{\min}$ 比理论值大, 是由于长时间的束流轰击引起样品表面约有 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的碳沾污所致。合金层的 $\chi_{\min}$ 小, 说明生长样品的结晶完整性较好。

4 结 论

分子束外延 SiGe/Si 量子阱发光材料时, 背景杂质浓度小是实现带边激子发光的根本原因。从理论上对 SiGe/Si 量子阱发光的峰位和峰宽进行了讨论。

感谢王迅教授在工作中给予的指导和帮助。

- [1] J. C. Sturm and H. Manoharan, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991), 1362.
- [2] D. J. Robbins, P. Calcott and W. Y. Leong, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 1350.
- [3] 王迅、杨宇, 物理, **23**(1994), 第11期.
- [4] J.P. Noel, N.L. Rowell, D.C. Houghton and D.D. Perovic, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1083.
- [5] N.Usami, S. Fukatsu and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1706.
- [6] 黄大鸣、杨敏、盛饒、卢学坤, 半导体物理学报, **15**(1994), 213.
- [7] Huang Meng-bing, *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), **2**(1993), 737.
- [8] J. Wagner, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 2002.
- [9] E.C. Lightowers, V. Higgs, M.J. Gregson and G. Davies, *Thin Solid Films*, **183**(1989), 253.
- [10] G. Davies, *Phys. Rep.*, **176**(1989), 850.
- [11] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 5621.
- [12] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971).
- [13] X. Xiao, C.W. Liu and J.C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2135.
- [14] J. Weber and M.I. Alonso, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 5683.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LUMINESCENT SiGe/Si QUANTUM WELL

YANG YU LU XUE-KUN HUANG DA-MING JIANG ZUI-MIN YANG MIN ZHANG YI

GONG DA-WEI CHEN XIANG-JUN FU JI-HUANG ZHANG XIANG-JIU

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

ZHAO GUO-QING

(*Department of Physics II, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 13 January 1994)

ABSTRACT

Si_{1-x}Ge_x/Si quantum well structures for luminescence were successfully grown on Si(100) substrates by molecular beam epitaxy. It was found that the impurities in the background was essential to PL spectra. The samples were characterized by photoluminescence and Rutherford back scattering. Well-resolved band-edge luminescence from SiGe quantum well was observed, and the energy and the width of luminescence peaks are discussed.

PACC: 7340L; 7820D