

Si 离子注入对分子束外延 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光特性的影响

杨 宇[†] 夏冠群

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

赵国庆

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1997 年 4 月 29 日收到; 1997 年 10 月 30 日收到修改稿)

对分子束外延生长带边激子发光的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱结构, 通过 Si 离子自注入和不同温度退火, 观测到深能级发光带和带边激子发光的转变. Si 离子注入量子阱中并在 600 ℃ 的低温退火, 形成链状或小板式的团簇缺陷, 它导致深能级发光带的形成, 在 850 ℃ 的高温退火后重新观测到带边激子发光. 这种团簇缺陷的热离化能约为 0.1 eV, 比 Si 中空穴或填隙原子缺陷的热激活能(约 0.05 eV)高. 这表明早期文献中报道的深能级发光带是由类似的团簇缺陷产生的.

PACC: 7340L; 7820D

1 引 言

硅基光电子集成在光通讯和计算机光互连领域有极重要的应用前景, 高效的硅基发光器件是硅基光电子集成技术的关键. 为实现硅的高效发光已作过很多探索, 主要是利用了半导体的“杂质(缺陷)工程”和“能带工程”. 属于前一类有等电子中心、掺稀土; 属于后一类的有利用布里渊区折叠造成的准直接能带、量子结构的限制效应, 还有最近采用一些特殊生长技术制备的低维材料.

在 80 年代后期, 对 SiGe 材料的光学研究集中于短周期超晶格的布里渊区折叠效应^[1-3], 人们尝试用布里渊区折叠效应使 Si/Ge 超晶格的能带由间接能带变为直接能带, 以提高发光效率. 然而在实验上至今还没有可靠的结果能够证实由这种准直接能带结构所产生的发光现象. 其原因估计是超薄层 Si_m/Ge_n 超晶格中界面原子互混会造成 m 和 n 偏离严格的整数, 因此理想情况下的布里渊区折叠很难实现.

近几年来, 文献报道生长在 Si 衬底上的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光谱有两种基本类型:

[†] 现通讯地址: 云南大学物理系, 昆明 650091.

带边激子发光或宽的深能级发光带.对早期固态源分子束生长的 SiGe/Si 量子阱,光致发光(PL)测量中观测到的均是深能级发光带^[4-8].后来采用了一些特殊的生长技巧^[9],我们较早制备出带边激子发光的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱结构^[10].在我们对所生长的 SiGe/Si 量子阱作 PL 测量时,从未观察到 Noel 等^[4]最初报道的深能级发光带.本文进一步探索带边激子发光与深能级发光带的物理起源,将已观测到带边激子发光的材料再自注入 Si 于不同温度退火后进行 PL 测量.研究结果表明:深能级发光带是由类似 Si 离子注入导致的团簇缺陷所产生,并推算出该缺陷的热离化能.

2 实 验

实验选用了提拉法(CZ)生长的 n^+ 型 $\text{Si}(100)$ 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,反复多次剥除表面玷污层,最后在 $90-100\text{ }^\circ\text{C}$ 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.将清洗好的衬底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 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 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,沉积速率分别由两只电子碰撞发光光谱仪(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,确保膜厚和合金组分的均匀性.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,校对后样品在生长时的实际温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$.样品的结构为 $20\times [\text{Si}_{0.83}\text{Ge}_{0.17}(6.6\text{ nm})/\text{Si}(60\text{ nm})]$ 的多量子阱,其组分已经 X 射线双晶衍射和卢瑟福背散射(RBS)校对.将生长好的样品在中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室自注入 Si_{25}^+ ,加速电压为 120 keV ,剂量为 $1.9\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$,拟定注入深度为 220 nm ,20 周期的量子阱中靠近表面的 4—5 个量子阱被 Si 离子注入.注入后将样品划分为几块,分别在 N_2 保护下于 600 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min ,在相同条件下进行 PL 测试.PL 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 分析是在复旦大学物理二系的 9SDH-2(NEC)串列加速器上进行的,入射 ^4He 离子能量为 2 MeV ,散射角为 110° .

3 结果及讨论

图 1 是离子注入前样品随机谱与沿 $[100]$ 方向的定向谱,图中右上角为测量几何关系配置.图中 Ge 的振荡峰对应于样品的周期结构.由于 Ge 的原子质量比 Si 大,其背散射运动学因子 K_{Ge} 大于 K_{Si} ,故靠近表面 6—7 个周期内 Ge 的散射产额出现在高于 Si 谱的能

区.因每个周期 Si 势垒层较厚,以致各个量子阱中 Ge 的背散射峰在谱图中能够清晰分辨,20 周期 Si/Si_{1-x}Ge_x 交替层的其余 Ge 峰信号重叠在 Si 的高能部分,所以近表面 Si 谱

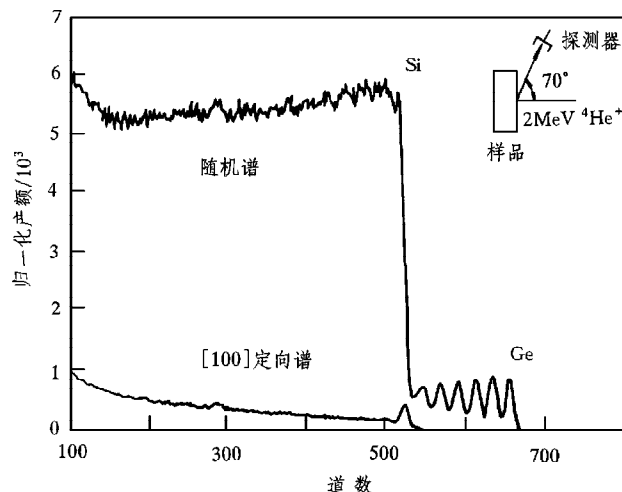


图 1 样品的随机谱和[100]方向的沟道谱

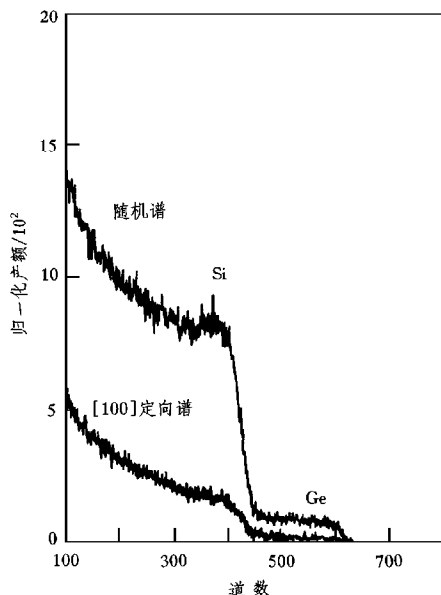


图 2 硅离子注入后 600 °C 退火[100]方向和随机的 RBS 谱

线高度有所振荡并增强.随着深度的增加,Ge 峰的展宽,重叠部分高度渐渐趋向平缓.

经计算机模拟后给出样品的每周期中 Si_{1-x}Ge_x 合金层厚度为 6.5 nm, Si 层厚度为 60 nm,组分 x 为 0.17,同 X 射线分析结论基本一致.比较图 1 中沟道谱与随机谱的产额,得[100]方向的归一化极小值 $\chi_{\min}$ 为 3.3%,说明外延层是共度生长的,无应力弛豫,获得的 Si_{1-x}Ge_x/Si 量子阱结构的晶格完整性良好.所以在 PL 测量中观测到 SiGe/Si 量子阱带边激子的发光.

用高剂量 ($2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 的 Si 离子注入该样品,然后在 600 °C 退火,再进行 RBS 测试.其[100]方向的定向谱和随机谱图见图 2,这时观察到的 Ge 峰没有振荡性,归一化产额极小值 $\chi_{\min}$ 为 18%.与注入前的样品[100]方向的 RBS 谱(图 1)对比,离子注入后虽然在 600 °C 退火 10 min,但退火温度较低, $k_b T \approx 0.08 \text{ eV}$ 比离子注入形成缺陷的离化能低,10 min 的退火不足以恢复有序度,样品的晶体质量仍然较差.进一步对 850 °C 退火 10 min 的样品进行 RBS 测试,其谱图与图 1 完全相

同, 计算出 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的 $\chi_{\min}$ 约为 3%, 晶体质量变好.

图 3(a) 是离子注入前的 PL 谱图, 除了 1068 meV 附近的 Si 衬底峰 Si(TO) 外, 还观察到 SiGe 量子阱的发光 NP, TO 和 TA 峰, 相应的中心峰位分别为 $1022, 965$ 和 1006 meV , 对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱发光峰的指认和峰宽的详细讨论见文献[10]. 经离子注入后未退火的样品, Si 衬底峰也观察不到. 离子注入后在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 的样品, 观察到图 3(b)

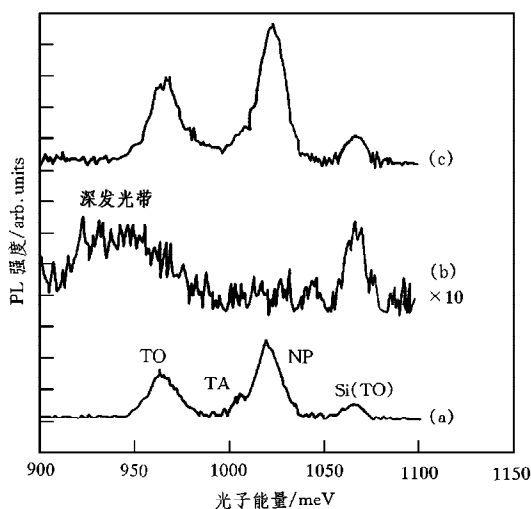


图 3 离子注入前及注入后不同温度退火的 PL 谱 (a) 为注入前; (b) 为注入后 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min ; (c) 为注入后 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min

所示的深发光带, 深发光带的半峰宽为 55 meV , 中心峰位在 938 meV 处, 比图 3(a) 中的 NP 峰位低 84 meV , 加上 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱中带边的激子束缚能 15 meV [10], 深发光带比量子阱的带隙能低 99 meV . 进一步在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 后, PL 谱如图 3(c), 量子阱发光与未注入 Si^{29+} 离子前的 PL 峰位和峰宽基本相同, 只是强度增大了 2—3 倍.

在离子注入时, 除了入射离子和靶原子之间的屏蔽库仑碰撞外, 入射离子路径上离子与固体中各种电子之间也有相互作用, 使高能 Si 离子在晶体中逐渐减缓以至停止的整个过程中要与晶格原子发生多次猛烈的碰撞, 并使碰撞的 Si 和 Ge 原子从它们的晶格位置上产生位移. 这些位移的原子又能依次在 Si 离子穿越的路径附近产生了高畸变区域, 由于注入是高剂量 ($1.9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$), 畸变区域相互重叠而形成无定型的非晶层. 一般 Si 离子自注入 Si 中, 无定型非晶在 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 (10 min) 可恢复有序 [11], 该温度能使注入的填隙式的 Si 离子基本激活到晶格点阵位置, 因为这类点缺陷的活化能仅约为 0.05 eV [12]. 对 Si 离子注入后在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱, 注入离子路径附近填隙式的 Si, Ge 原子虽被活化到晶格点阵位置, 但注入离子所导致的链状和小板式的团簇缺陷仍存在 [13]. 另一方面, RBS 测量表明: 样品沿 $[100]$ 方向的归一化产额极小值 $\chi_{\min}$ 为 18%, 晶体质量仍较差, 说明量子阱结构中因离子注入形成的团簇缺陷的热离化能较高, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火不能使其离解, 因而在 PL 谱中观察到深能级发光带.

比较图 3(a) 和 (c) 知, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 的样品, 量子阱内的激子发光比离子注入前

还强,是由于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火使晶体的质量变好. $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对应的热能约 0.1 eV , 表明使链状的团簇缺陷分解所需要的热离化能应为 0.1 eV 左右. 注入的 Si 离子还可能将原来晶体中存在的点缺陷复合, 使对 PL 敏感的深能级中心减少, 故发光强度增强. $1.9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 的 Si 注入剂量在 SiGe 量子阱中的最大掺杂量仅为 $10^{19}/\text{cm}^3$, 不会使阱中 Si 的成分明显增大, 因而没有导致量子阱发光峰位蓝移.

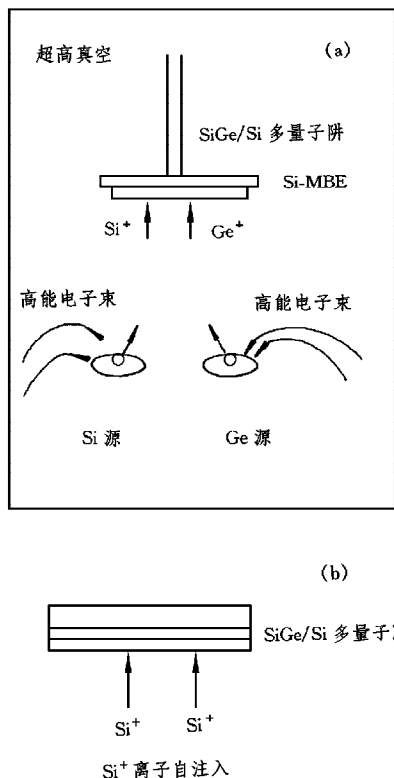


图 4 SiGe/Si 量子阱示意图 (a) 为 Si 分子束外延, 生长温度高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 带边激子发光; (b) 为 Si^+ 离子注入; $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火-带边激子发光, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火-深能级带

为了进一步探索 Si 分子束外延 (MBE) 文献中报道的深能级发光带的起源, 将 SiGe/Si 量子阱生长过程和 Si 离子自注入 SiGe/Si 量子阱的过程示于图 4 中. 在图 4(a) 中, 电子束蒸发器产生的高能电子轰击在 Si, Ge 源上, 源蒸发出的 Si, Ge 原子撞击并淀积在 Si 衬底的外延层, 从而实现 SiGe/Si 量子阱的生长. 当生长温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 生长过程中 Si, Ge 原子 (主要是 Si) 本身撞击将在量子阱中产生类似 Si 离子注入于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的团簇缺陷. 在文献[4—8]中, 材料的生长温度为 $400\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因而在 PL 实验中观测到低于量子阱带隙 $80\text{—}150\text{ meV}$ 的宽发光带, 该发光带由低温生长过程的团簇缺陷所致. 在我们的实验中, 发光材料的生长温度通常选择为 $700\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温, 因而 PL 谱中观测到的是带边激子发光. 这些带边激子发光的 SiGe/Si 量子阱经 Si^+ 离子自注入后并在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火, 就形成团簇缺陷, 测量到深能级发光带的 PL 谱; 经 Si^+ 离子自注入后若在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火, 不可能形成团簇缺陷. 因为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热能可使该缺陷离化, 故观测到的是量子阱的带边激子发光. 从另一角度看, 采用化学汽相淀积技术生长的 SiGe/Si 量子阱结构, 生长过程中不存在原子轰击, 因此有关化学汽相淀积生长的 SiGe/Si 量子阱, PL 谱均是量子阱的带边激子发光.

4 结 论

通过 Si 离子自注入到带边激子发光的 SiGe/Si 量子阱结构中, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 后, PL 测量观察到中心峰位比量子阱 SiGe 带隙低约 100 meV 的深能级发光宽带, 表明使这种团簇缺陷消除的热离化能应约为 0.1 eV . $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 后, PL 谱同 Si 离子注入前 SiGe/Si 量子阱的带边激子发光谱图基本一致, 说明文献报道关于 Si-MBE 的深能级带是 Si 或 Ge 本身链状的团簇位错或缺陷引起的, 这种缺陷的离化能约为 0.1 eV . 文献中对深发光带的解释相当混乱, 最初认为是金属玷污, 有的认为是 Si 中的 In 和 P 杂质引起,

还有的直接将深发光带称为 **MBE** 带,他们认为是 **Si-MBE** 系统无法生长出带边激子发光的 **SiGe/Si** 量子阱材料.我们的研究寻找到所谓 **MBE** 带的正确物理起源.

感谢蒋仕级和吴兴惠教授在实验上的支持,感谢郭方敏高级工程师、束为民和赵建龙博士的帮助.

- [1] M. A. Gell, *Phys. Rev.*, **B38**(1988),7535.
- [2] S. Satpathy, R. M. Martin, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.*, **B38**(1988),13237.
- [3] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1990),1064.
- [4] J. P. Noel, N. L. Rowell, D. C. Houghton *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1037.
- [5] K. Terashima, M. Tajima, N. Ikarashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991),3601.
- [6] T. D. Steiner, R. L. Hengehold, Y. K. Yeo *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**(1992),924.
- [7] J. Spitzer, K. Thonke, R. Sauer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992),1729.
- [8] J. C. Sturm, A. St. Amour, Y. Lacroix *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994),2291.
- [9] Yang Yu, Doctoral Dissertation(Fudan University, Shanghai, 1995), (in Chinese).
- [10] Yang Yu, Lu Xue-kun, Huang Da-ming *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995),995(in Chinese).
- [11] G. Carter, W. A. Grant, Ion Implantation in Semiconductors, trans. Zhang Guang-hua and Zhao Yu (Press of National Defense Industry, Beijing, 1982), pp.64—110(in Chinese).
- [12] H. Lafontaine, D. C. Houghton, N. L. Rowell, G. C. Aers, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996),1444.
- [13] J. W. Mayer, Ion Implantation in Silicon and Germanium Semiconductors, tran. Yu Huai-zhi (Academic Press, Beijing 1979), pp.189—195(in Chinese).

Si⁺ ION IMPLANTATION INFLUENCE ON PHOTOLUMINESCENCE IN Si_{1-x}Ge_x/Si QUANTUM WELLS GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

YANG YU XIA GUAN-QUN

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050*)

ZHAO GUO-QING

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

WANG XUN

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

(Received 29 April 1997; revised manuscript received 30 October 1997)

ABSTRACT

Ion implantation and annealing have been used to switch the luminescence in Si_{1-x}Ge_x/Si quantum wells from a band-edge exciton process to a broad well below the band edge. The damage introduced by silicon ion implants, which leads to the formation of the platelets correlated with broad band luminescence, is related to the track of an implanted ion and the recoiled atoms in the quantum well structures. The activation energy for defect clusters is about 0.1 eV, which is larger compared with the activation energy of ~ 0.05 eV for interstitial atoms. This indicates that the defect clusters is responsible for the deep broad photoluminescence in early MBE samples.

PACC: 7340L; 7820D