

UHV-CVD 生长的 SiGe 多量子阱在热光 电池领域的应用*

孙伟峰 叶志镇 朱丽萍 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 为了验证 SiGe 多量子阱的能带向直接带隙结构转变^[1]和进一步探索其在热光电池领域的应用,采用先进的超高真空化学气相沉积系统生长出高质量的 SiGe 多量子阱外延层,并对其进行多次反射红外线吸收谱的测量. 测量结果说明吸收峰接近黑体辐射峰 1450nm 波长,跃迁几率有所增加,这将大幅度提高热光电池的吸收效率,同时也为 SiGe 多量子阱中量子效应的存在提供了实验依据.

关键词: 多量子阱; 窄带隙; 热光电池; UHV-CVD; 黑体辐射

PACC: 8630J; 0760; 4280 Y

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)11-2111-04

1 引言

热光电 (TPV) 转换是通过红外线发射和光电池将热转换成电的形式. 理想情况下,红外发射谱应该与热光电池吸收谱相符(峰位置相同),热能吸收最大. 单晶硅光电池吸收峰在 1100nm 以下. 一般典型的热发射温度在 2000 K,黑体辐射峰值在波长为 1450nm 的位置^[2]. 应变 SiGe 层带隙宽度比 Si 小得多,以此建立的 TPV 系统效率将是单晶 Si 电池的三倍以上. 因此,如果 SiGe 窄带电池的造价和单晶 Si 电池在同一数量级,TPV 系统发电的造价将大幅度下降^[3]. SiGe 光电池产品与目前主流硅技术相兼容,因此价格将会很便宜.

到目前为止,关于 SiGe 多量子阱结构能否有效地提高光电池的红外吸收率,国内还没有相关的报道,国外报道的实验结果和结论则各不相同. 2001 年, Palfinger 等人在实验中观察到了 SiGe 多量子阱红外吸收峰的偏移和吸收率的提高^[2];但是在 2003 年,他们对一些样品测量之后却没有发现类似的结果^[4]. 不同的实验所采用的外延生长技术、所获得的

外延晶体质量和结构、测量所采用的手段和设备都有所不同,因此结论各异. SiGe 多量子阱在热光电池领域的应用尚待进一步研究. 本实验室拥有国内领先的 UHV/CVD 外延生长系统,具备研究多层结构外延的良好基础,对 SiGe 多层结构在热光电转换领域的应用研究尚属首次.

2 理论

2.1 SiGe 量子阱中的跃迁几率和能带结构

由于电子被限制在 SiGe 量子阱实空间中,根据测不准原理,其动量空间将发生扩展,当量子阱小到一定程度,动量的不确定性 $\Delta p/h$ 大于导带底和价带顶 k 空间所在位置之差 $0.8X$ 时,电子在导带底和价带顶之间跃迁时将不受到简约波矢 k 的限制,不需要声子的碰撞来满足准动量守恒. 这样跃迁的几率将大幅度增加. 可以用量子阱中一维束缚态薛定谔方程来求解电子的状态. 由于应变的存在 SiGe 层的价带顶和导带底都发生偏移^[5],有效质量也发生改变;导带顶偏移很小可以忽略,带隙的减小主要

* 国家科技部攀登项目和浙江省计划项目(批准号:981101040,991110535)资助

孙伟峰 男,1977 年出生,硕士研究生,从事 SiGe 半导体器件研究. Email:kingstel@163.com

叶志镇 男,1955 年出生,教授,博士生导师,主要从事半导体薄膜和器件研究. Email:yezz@cmsce.zju.edu.cn

2005-04-19 收到,2005-05-24 定稿

来自于价带的偏移, 这样在 SiGe 层中形成空穴势阱, 将空穴限制在其中; 有效质量的大小依赖于 Ge 含量、载流子浓度、外延层结构和测试方法^[6], 一般在 0.18 ~ 0.44 m_0 之间.

2.2 内部多次反射样品的吸收率

吸收率正比于电场强度 E 的平方, E 可由菲涅耳方程计算出来. 当 $d < 0.1$ (与下面实验情况相同) 时, 总吸收系数 $A = N d$, 为单次反射吸收系数, d 是 SiGe 层的有效厚度, 可表示为^[7]:

$$d = \frac{n_{\text{SiGe}}}{n_{\text{Si}} \cos \theta_{\text{Si}} \cos \theta_{\text{SiGe}}} \int_0^d \left| \frac{E(z)}{E_0} \right|^2 dz \quad (1)$$

其中 n_{Si} 和 n_{SiGe} 分别表示 SiGe 和 Si 层的折射系数; $E(z)$ 表示外延层内部的电场强度, 是与表面距离为 z 的函数; E_0 为入射电场强度; θ_{Si} 表示外延层内部射线的反射角. 积分空间包括所有 SiGe 层.

3 实验

为了使单晶 Si 光电池的吸收峰明显向长波方向偏移, 光电池中 SiGe 外延层应变程度要高, 并且要保持一定的 Ge 含量^[8]. SiGe 应变外延层有一定的临界厚度^[9], 并且该临界厚度随 Ge 含量的增加而减小, 所以 SiGe 层的厚度应该很薄. 考虑到应变层厚度的减小将会使红外吸收降低, 而厚度增加会减小量子效应^[10], 并受到临界厚度的限制, 所以采用多层 SiGe 外延结构(多量子阱和超晶格的临界厚度要比单层的大^[11]) 较为理想. 本实验用 UHV-CVD 生长 SiGe 多量子阱外延结构.

实验中采用本实验室自行研制的 UHV-CVD 设备; 75mm n(100) 硅单晶片作为衬底, 生长温度为 550 °C, 生长压力小于 13.33Pa. 采用 SiH₄ : GeH₄ 为 6 : 1 的流量比, 在硅缓冲层上生长 SiGe 多量子阱. 生长前使用 RCA + 10% HF 酸的方法清洗硅片衬底.

4 结果和分析

用高分辨率显微镜(HRXRD)和横截面透射电子显微镜(XTEM)对样品进行测量. 对样品进行(004)对称衍射和(115)非对称衍射测试. 图1为采用英国 Bede 公司的 D1 系统测得的(004)对称衍射图. 用 PeakSplit 向导确定 SiGe 峰值位置的角间距

, 利用 $x = \lambda / d \sin \theta$ (θ 是 Ge 和 Si 衍射峰之间的角间距) 得到 SiGe 外延层中 Ge 平均含量为 0.19; 通过(004)对称衍射图与(115)非对称衍射图的比较, 用 Bede 公司 PeakSplit 软件对峰线进行模拟分析, 测定 SiGe 层平均弛豫 $r = 20\%$.

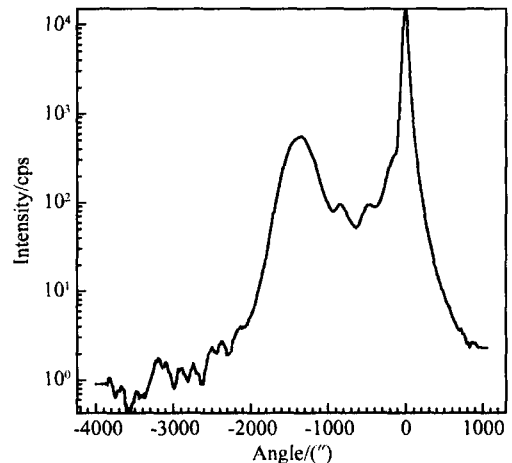


图1 (001) Si 上生长的 Si_{0.81}Ge_{0.19} 多量子阱的 HRXRD (004) 对称衍射图

Fig. 1 (004) HRXRD symmetric rocking curve of Si_{0.81}-Ge_{0.19} multi-quantum well grown on (001) Si substrate

图2为 XTEM 图像. 10 周期 Si/ Si_{0.81}Ge_{0.19} 的各层分界清楚, 界面平整, 层分布精度高, 周期性好. SiGe 层厚度为 8.7nm, Si 层厚度为 15.2nm.

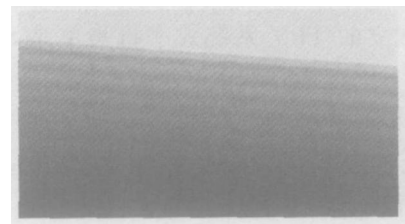


图2 每层厚度为 8.7nm 的多层 Si_{0.81}Ge_{0.19} (黑色区域) XTEM 照片

Fig. 2 XTEM micrograph of a sample with a stack of ten 8.7nm-thick Si_{0.81}Ge_{0.19} epilayers

光吸收系数是光电池的重要参数, 但是即使是对于纯 Ge, 在各种文献中报道的数据甚至相差一个数量级; 对于 SiGe 合金体材料数据更加不准确, 而且没有考虑到应变和界面的影响.

由于各层 SiGe 较薄, 光吸收较小, 要得到较大的吸收测量值必须使光线在层内经过的路线尽量增加. 如图3, 将入射光线从与样品平面成 45° 的抛光

斜面入射,光线将在样品上下表面之间发生数百次反射.采用此方法对样品进行红外吸收的测量,并对多层 SiGe 量子阱样品和总厚度相同的 Si 外延层样品进行比较.

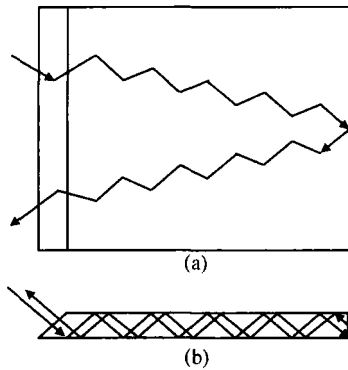


图 3 入射线路径 (a)平面图;(b)截面图

Fig. 3 Top view (a) and side view (b) of a ray of light passing through the sample

假设红外线高频端全部被吸收而低频端全部透射,对测到的透射率数据进行适当的缩放使透射谱的最小值和最大值分别为 0 和 1,可以排除衬底对测量的干扰.图 4 为进行数据处理后的两个样品的红外透射谱.由透射率以及从(1)式推导出的 SiGe 层的有效厚度可以得出吸收系数.很明显, SiGe 样品的红外吸收谱扩展到 1450nm 波长附近,红外线从 1450nm 附近便开始发生吸收,这显然是应变 SiGe 层禁带宽度变窄的结果; SiGe 样品谱线变平滑,其吸收系数比 Si 样品的要大,这是由 SiGe 多量子阱中量子化效应造成的.

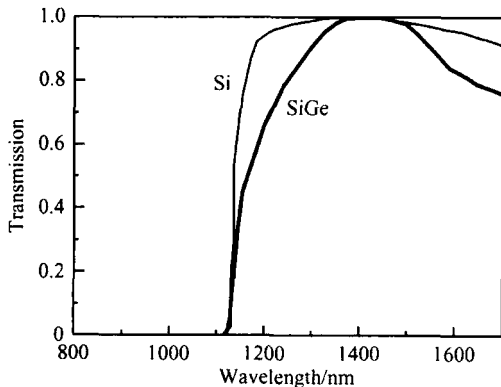


图 4 Si_{0.81}Ge_{0.19}多层外延和 Si 单层外延的红外线透射谱

Fig. 4 Measured transmission spectra of a SiGe sample compared to a Si sample

在 SiGe 多量子阱样品的透射谱中,可以看出当红外线的波长大于 1520nm 时,透射系数随波长的增大而大幅度降低,并且随温度的变化不大.这是由于 SiGe/Si 界面中存在很多界面态的缘故,界面态密度与 Ge 含量及弛豫程度有关.

5 结论

UHV-CVD 生长的 SiGe 多量子阱的红外吸收谱向黑体辐射峰值位置 1450nm 波长扩展,红外吸收率也相应增加.将 SiGe 多量子阱结构引入 Si 光电池会大幅度提高 TPV 系统的效率(3 倍以上),TPV 发电系统的造价将大幅度降低.

参考文献

- [1] Zachai R, Eberl K, Abstreiter G, et al. Band structure and optical properties of strain symmetrized short period Si/ Ge superlattices on Si (110) substrates. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 1055
- [2] Palfinger G, Bitnar B, Sigg H, et al. Towards SiGe low bandgap photocells grown by UHV-CVD. *PSI Annual Report*, 2001
- [3] Palfinger G, Bitnar B, Durisch W, et al. Cost estimates of electricity from a TPV residential heating system. *Proc 17th EPVSEC*, 2001
- [4] Palfinger G, Bitnar B, Sigg H, et al. Absorption measurement of strained SiGe nanostructures deposited by UHV-CVD. *Phys E*, 2003, 16: 481
- [5] Van de Walle C G, Maitin R M. Theoretical calculations of semiconductor heterojunction discontinuities. *J Vac Sci Technol*, 1986, B4: 1055
- [6] Neumann R, Abstreiter G. In: Kasper E, Lyutovich K, ed. *Properties of silicon germanium and SiGe carbon*. London: INSPEC, 2000: 144
- [7] Harrick N J. *Internal reflection spectroscopy*. 3rd ed. New York: Harrick Scientific Corporation, 1987: 42
- [8] People R, Bean J C. Band alignments of coherently strained Ge_xSi_{1-x} heterostructures on (001) substrates. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 538
- [9] Jain S C, Gosling T J, Willis J R, et al. A new study of critical layer thickness, stability and strain relaxation in pseudomorphic Ge_xSi_{1-x} strained epilayers. *Phil Mag A*, 1992, 65: 1151
- [10] Liu H C. Quantum well infrared photodetectors: the basic design and new research directions. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(5): 529
- [11] Jain S C. Germanium-silicon strained layers and heterostructures. In: Peter W Hawkes, ed *Advances in electronics and electron physics series (Suppl 24)*. Boston: Academic Press, 1994

Application of a SiGe Multi-Quantum Well Grown by UHV-CVD for Thermophotovoltaic Cells *

Sun Weifeng, Ye Zhizhen, Zhu Liping, and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: To verify the direct-gap transition of a SiGe multi-quantum well and grope for its application in thermophotovoltaic cells, a high quality SiGe multi-quantum well is grown by our UHV-CVD system. The absorption measurement of the SiGe multi-quantum well by multiple internal reflection indicates that the extension of the absorption is up to 1450nm and transition probability caused by the quantum effect in the quantum well of strained SiGe thin layer is higher. Consequently, the absorption efficiency of thermophotovoltaic cells will be increased significantly.

Key words: multi-quantum well; low bandgap; thermophotovoltaic cells; UHV-CVD; blackbody radiation

PACC: 8630J; 0760; 4280 Y

Article ID: 0253-4177(2005)11-2111-04

* Project supported by the National Climbing Program of Ministry of Science and Technology and the Planning Program of Zhejiang Province (Nos. 981101040, 991110535)

Sun Weifeng male, was born in 1977, graduate student. His research interest includes SiGe semiconductor devices.

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor, advisor of PhD candidates. His research interest includes semiconductor films and devices.

Received 19 April 2005, revised manuscript received 24 May 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics