

分子束外延系统中生长 Si/SiO_2 超晶格及其发光*

林 峰 盛 箴 龚大卫 刘晓晗

(复旦大学物理系和应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 在硅分子束外延(MBE)系统中,利用 Si 和 O_2 共淀积的方法生长出化学配比理想的 SiO_2 ,在此基础上生长了 Si/SiO_2 超晶格并观察到其光致发光(PL)谱

PACC: 6865, 7320, 7865

硅基发光材料的研究近年来已成为光电子领域中的一个新的热点,其动力无疑来源于和成熟的硅微电子工艺兼容。但是硅体材料是间接带隙能带结构材料,它的固有发光效率极低($\sim 10^{-7}$),人们长期以来一直认为它是不能用来制造发光器件的。随着半导体杂质工程和能带工程的发展,人们便寄希望于硅中掺稀土(如 Er)等发光中心,或用硅基的超晶格与量子结构来改变能带结构,从而“剪裁”它的发光特性。这方面的一个突破性进展是 1990 年 Canham 发现了多孔硅的高效率可见光发射,尽管对它的确切发光机理看法尚不一致,但有一点认识是共同的,即多孔硅的发光峰能量会从体硅的能隙 1.12eV (近红外)蓝移到可见光区域,是由于其中纳米结构的量子限制效应所引起,靠量子限制效应来实现高效率硅基发光。基于这一思路,近期人们提出了一种新的硅基发光材料结构: Si/SiO_2 超晶格^[1],我们知道 SiO_2 具有极高的带隙($\sim 8.8\text{eV}$)^[2],它同 Si 形成异质结构后,导带和价带的能带偏移分别达到 3.15eV 和 4.55eV^[2],因而 $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 组成的量子阱对电子和空穴都具有很强的量子限制效应,人们便有理由希望在此材料体系中看到高效率的发光。

Si/SiO_2 超晶格的生长一般是在 Si 分子束外延系统上完成的,这是因为该结构对硅层厚度控制需要达到原子尺度的量级。我们知道分子束外延系统是超高真空系统,在这种系统中生长 SiO_2 是有很大难度的,因为腔体中氧气的分压不能过低,否则会对真空系统造成很大的损害。所以较早观察到 Si/SiO_2 超晶格发光的 Lockwood 研究小组^[3]的样品是这样生长的:超晶格的硅层是在 MBE 系统中完成的,而 SiO_2 层是离位在大气中氧化而成。由于 SiO_2 层的生长需要将样品从 MBE 系统中取出暴露于大气,这不但会使样品的生长过程非常繁杂,而且也会造成样品表面的杂质沾污,对发光不利。

* 国家自然科学基金资助项目

林 峰 1971 出生,博士研究生,从事硅基发光材料的研究
刘晓晗 1971 出生,博士研究生,从事半导体光学性质研究
1997-09-03 收到,1998-02-17 定稿

本文对Lockwood研究小组生长超晶格的方法进行了改进,超晶格的生长完全在MBE系统中完成,而做到这一点的关键是在MBE系统中,利用Si和O₂共淀积的方法,生长出了化学配比理想的SiO₂.

实验所用的衬底材料为p型Si(100)单晶,电阻率是5~8Ω·cm.硅片经Shiraki方法^[4]清洗后,送入MBE系统的生长室,在950℃退火10分钟,去掉表面的保护氧化层.在550℃生长300nm硅缓冲层.纯度达99.999%O₂分子束由漏阀控制,经导管引入到硅片表面.硅分子束通过电子蒸发固体硅源得到.硅的淀积速率由石英晶振控制,O₂分压由离子规

监测.生长的硅氧化物(SiO_x)中氧的浓度由在位俄歇电子谱(AES)得到.光致发光(PL)谱的激发光源为Ar⁺激光器的488.0nm线,由Jobin-Yvon U1000双单色仪分光,并由光子计数器记录.

在分子束外延系统中,利用Si和O₂共淀积的方法生长的氧化物(SiO_x)中氧成分的多少是与硅片衬底温度,氧气的压强,硅的淀积速率有关的.图1(a),(b),(c)中清楚地表明,硅氧化物中氧的原子百分浓度和硅片的衬底温度,硅的淀积速率成反比,而与氧气压强成正比.在图1所示的各种条件下,SiO_x中的x值要远小于2.为此,我们进一步优化实验条件.图2是固定硅衬底温度为室温,硅的淀积速率为0.005nm/s,改变氧气压强得到的AES微分谱.图2(a)中有三类俄歇跃迁峰:能量位于76eV处标志SiO₂中Si的LVV跃迁,位于92eV处标志元素Si的LVV跃迁,能量位于501eV处标志氧的KLL跃迁.从(a)到(c),随着O₂压强从6.66×10⁻⁴Pa升高到6.66×10⁻³Pa,俄歇谱中位于92eV的跃迁峰强度逐渐减小,至图2(c)已完全消失,而位于76eV和501eV处的跃迁峰强度增大.这说明SiO_x中元素Si的成分逐步减小,SiO₂的成分逐步增大.在图2(c)所示的实验条件下,SiO_x的成分基本是SiO₂,而此时氧气压强6.66×10⁻³Pa,也是MBE系统所能承受的.此氧化层经椭偏

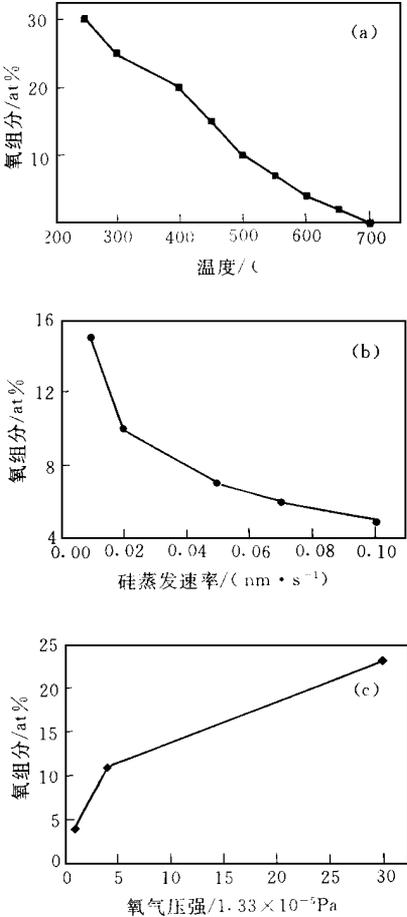


图1 SiO_x中氧的浓度和硅片衬底温度、硅的淀积速率以及氧气压强的关系

- (a) 当固定硅的淀积速率为0.02nm/s,氧气压强为6.66×10⁻⁵Pa时,氧的浓度和硅片衬底温度的关系;
 (b) 当固定衬底温度为500℃,氧气压强为6.66×10⁻⁵Pa时,氧的浓度和硅的淀积速率的关系;
 (c) 当固定衬底温度为500℃,硅的淀积速率为0.02nm/s时,氧的浓度和氧气压强的关系

仪测试得到折射率为1.47,而SiO₂的折射率是1.46,这也说明了我们生长的SiO₂化学配比基本理想.

我们知道,当清洁的Si表面在室温下暴露于氧气压强为6.66×10⁻³Pa环境中,O₂分子会分解成氧原子吸附在硅表面,但是氧化不会继续进行下去,这是因为氧原子没有足够的能量来裂解表面硅原子的背键.但是在Si和O₂共淀积时,淀积在衬底上的硅首先是以单个原子状态存在,所以很容易和氧原子氧化成SiO₂.但是硅和氧的比例要合适,方可使生长的氧

化层完全是纯 SiO₂ 这就要求氧在硅表面的粘附系数要大, 而温度越低, 氧在硅表面的粘附系数就越大 硅的淀积速率不能过大, 否则会有过多的元素硅在氧化层中, 以上就解释了 Si 和 O₂ 共淀积生长 SiO₂ 的原理以及为什么氧的浓度和硅衬底温度, 硅淀积速率成反比的原因

在此基础上, 我们生长了 15 个周期的 Si/SiO₂ 超晶格, 其中硅层厚度为 1.5nm, SiO₂ 层厚度为 1.5nm. 它的光谱如图 3 所示 图 3(a) 是样品在 1000 退火 30 分钟后的室温 PL 谱 发光谱带的中心位于 750nm, 室温时在 180mW 的 Ar⁺ 激光照射下肉眼可见到柔和的红光 关于红光来源, 我们初步认为, 是一维量子限制效应引起的

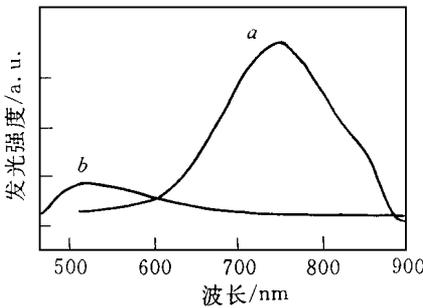


图 3 15 个周期的 Si/SiO₂ 超晶格的室温光致发光谱
a 样品在 1000 退火 30 分钟;
b 未经退火处理

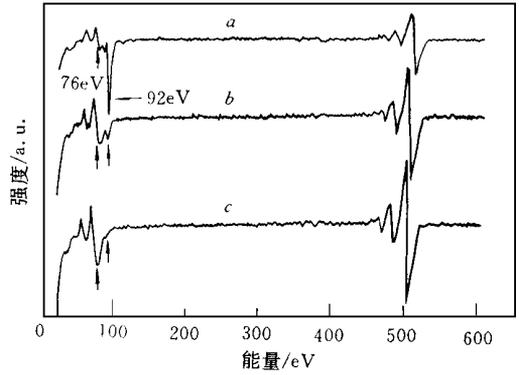


图 2 固定硅衬底温度为室温, 硅的淀积速率为 0.005nm/s, 改变氧气压强得到的 AES 谱
a 氧气压强为 6.66×10^{-4} Pa,
b 氧气压强为 1.33×10^{-3} Pa,
c 氧气压强为 6.66×10^{-3} Pa

发光 样品在高温下退火, 非晶硅层会发生晶化, 但在生长方向上仍被限制在两层 SiO₂ 之间, 如前所述, 这样组成的 SiO₂/Si/SiO₂ 量子阱对电子和空穴都具有很强的量子限制效应, 即硅层的带隙增大, 同时有可能使其由间接带隙转变为直接带隙, 从而我们就在室温下观察到红光发射 Kunji Chen 等人^[5]在 α -Si H/ α -SiN_x H 多量子阱结构中也观察到类似的发光 图 3(b) 表明, 未经高温退火处理的超晶格样品在 520nm 处有微弱的发光 此发光可能来源于 Si/SiO₂ 界面的缺陷, 与超晶格由于量子限制效应引起的发光无关

结论 在硅分子束外延(MBE)系统中, 利用 Si 和 O₂ 共淀积的方法生长出配比理想的 SiO₂, 在此基础上生长了 Si/SiO₂ 超晶格并观察到其光致发光(PL)谱

参 考 文 献

[1] Raphael Tsu, Nature, 1993, 364: 19
 [2] A. Kazor, J. Appl Phys, 1995, 77(4): 1477.
 [3] Z. H. Lu, D. J. Lockwood and J. M. Baribeau, Nature, 1995, 378: 258
 [4] Akitoski Ishizaka, Kiyokazu Nakagawa and Yashhiz Shiraki, Proc and Intern. Sym. On MBE and Related Clean Surface Techniques, 183, Tokyo, Japan (1982).
 [5] Kunji Chen, Xinfan Huang, Jun Xu and Duan Feng, Appl Phys Lett, 1992, 61(17): 2069

Growth of Si/SiO₂ Superlattices in MBE System and Its Luminescence

Lin Feng, Sheng Chi, Gong Dawei, Liu Xiaohan

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

Received 3 September 1997, revised manuscript received 17 February 1998

Abstract By using the technique of Si and O₂ codeposition, SiO₂ with perfect stoichiometry has been grown in a molecular-beam epitaxy system. We have designed a structure of Si/SiO₂ superlattices and observed its photoluminescence under the excitation of Ar⁺ laser

PACC: 6865, 7320, 7865