

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 200718000807046

中国科学院研究生院 博士学位论文

GSMBE 外延 GeSi 自组装量子点的应变结构和光谱特性

李辉

指导教师

陈弘 研究员 博士

中国科学院物理研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2011/5 论文答辩日期 2011/5/24

培养单位 中国科学院物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 秦国刚

目 录

摘要.....	I
第一章 GeSi 材料性质.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 GeSi 材料的晶体结构.....	1
1.3 GeSi 材料的能带结构.....	2
1.3.1 Ge、Si 的能带结构简介.....	2
1.3.2 有效质量.....	4
1.3.3 温度对 Ge、Si 带隙的影响.....	5
1.4 应变对 Ge、Si 带隙的影响.....	5
1.4.1 静压应变的影响.....	5
1.4.2 单轴应变的影响.....	6
1.4.3 双轴应变的影响.....	7
1.5 Si 的表面结构.....	8
1.6 激子.....	9
1.7 本章小结.....	9
参考文献.....	10
第二章 GSMBE 设备研制.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 MBE 设备概述.....	12
2.3 GSMBE 设备改造的目的.....	14
2.4 GSMBE 设备的设计与改造.....	15
2.4.1 真空系统改造.....	16
2.4.2 气路系统设计.....	17
2.4.3 气源炉改造.....	21
2.4.4 样品架改造.....	21
2.4.5 控制系统改造.....	21
2.4.6 原位监测系统.....	21
2.5 本章小结.....	23
参考文献.....	23

第三章 GeSi 材料的 GSMBE 生长	25
3.1 引言	25
3.2 清洁 Si 表面的获得	25
3.2.1 衬底清洗	25
3.2.2 衬底去气	26
3.2.3 脱氧化膜	26
3.3 GSMBE 生长机理	27
3.4 GSMBE 生长参数	27
3.4.1 Si 生长速率与生长温度关系	27
3.4.2 Si 生长速率与小孔前压力关系	28
3.4.3 Ge 生长速率与 Ge 组分	29
3.5 本章小结	30
参考文献	30
第四章 量子点的生长与表征	31
4.1 引言	31
4.2 量子点的生长	31
4.2.1 生长温度对 Ge 量子点的影响	32
4.2.2 生长速率对 Ge 量子点的影响	32
4.2.3 中断对 Ge 量子点的影响	32
4.3 量子点的表征方法	33
4.3.1 AFM	33
4.3.2 TEM	34
4.3.3 RHEED	34
4.3.4 PL	36
4.4 本章小结	40
参考文献	40
第五章 GeSi 量子点的应力分布与反常 PL	42
5.1 引言	42
5.2 四方应力对 Ge 的能带结构的影响	42
5.3 Si (001) 上 Ge 薄膜的能带结构	43
5.4 Si (001) 上 Ge 量子点的应变分布	46

目录

5.5 Ge 量子点的反常 PL·····	48
5.6 Ge 量子点反常 PL 的分析·····	50
5.7 本章小结·····	51
参考文献·····	51
专利与发表文章·····	53
致谢·····	54

摘 要

自组装 GeSi 量子点的研究得到了广泛的关注，它是实现 Si 基光电器件的重要材料。毕业论文中主要研究内容如下：

1、独立设计了一台用于 GeSi 材料和器件外延的气源分子束外延设备。这台设备由 VG 公司的固态源分子束外延设备改造而成。通过 MKS 公司的压力控制器（PC）640A 和直径为 0.2mm 小孔控制流量。以乙硅烷和锗烷为气源，硅的生长速率为每小时 500nm，生长速率与小孔前压力成正比。

2、利用气源分子束外延设备（MBE）制作了 GeSi 自组装量子点样品。利用原子力显微镜（AFM）和光致荧光（PL）光谱研究了量子点的形貌和光学性质。气源 MBE 在较低温度下生长的量子点材料具有较高的量子点覆盖度。200K 以下载流子以局域激子形式束缚在量子点中，激子束缚能约为 17meV。升温至 200K，载流子的输运过程发生变化。对量子点 PL 积分强度与温度关系曲线进行拟合得到量子点中空穴跃迁至浸润层的热激活能为 129meV。

3、对大尺寸低密度的锗量子点的变温光荧光进行了研究。光荧光的测试范围为 10K 到 300K，采用低强度连续光谱激发。量子点的光荧光积分强度在 100K 以下随着温度升高显著增强。通过对量子点和浸润层的光荧光实验数据的分析，我们给出直接的证明：在量子点和浸润层之间存在着由应力产生的势垒，载流子在低温时被势垒限制在浸润层中，在温度达到一定高度后，载流子克服势垒进入量子点。

关键词：气源分子束外延；自组装 GeSi 量子点；应变；光致荧光

Abstract

Stranski-Krastanov (SK) self-assembled GeSi QDs in Si matrices have attracted a significant interest recent years since it is one candidate to realize Si based optoelectronics. In my graduation thesis, the main works are as follows:

1. Design a Gas Source MBE used for epitaxial growth of GeSi material and device. This GSMBE is modified from a Solid Source MBE V80H made by VG Company. The flow is controlled precisely with pressure controller (PC) 640A (0-10torr) produced by MKS and an orifice with 0.2mm diameter instead of MFC. Consequently, the growth rate can be controlled at 500nm per hour with disilane (Si_2H_6) as gas source, and the growth rate is proportional to the pressure before the orifice controlled by 640A.

2. Self-assembled GeSi quantum dots (QDs) are grown by gas source molecular beam epitaxy (MBE). Morphology and optical properties of QDs were studied by atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence spectroscopy (PL). QDs structure grown by gas source MBE at lower temperature shows higher QDs coverage, lower defect density and impurity. Below 200K, carriers are trapped in QDs as excitons with bonding energy of about 17meV. With increasing temperature to 200K, the transport process change. By fitting with the temperature dependency of integrated PL intensity, the activation energy of 129meV represented the energy difference between the wetting layer and QDs is obtained.

3. Photoluminescence (PL) from self-organized Ge quantum dots (QDs) with large size and low density is investigated over a temperature range from 10 to 300 K using continuous-wave (CW) low intensity optical excitation. The integrated PL intensity of QDs is observed to increase with growing temperature up to 100 K. Through analyzing the PL experimental data of QDs and wetting layer (WL), we provide direct evidence that there exists a potential barrier, possibly arising from the strain, located between QDs and WL, which could trap the carriers in WL at low temperatures and could be overcome with increasing temperature.

Key words: Gas Source Molecular Beam Epitaxy; Self-assembled GeSi Quantum Dots; Strain; Photoluminescence

第一章 GeSi 材料性质

1.1 引言

Si是应用最广泛的半导体材料，其制备简单、性能优异、成本低廉，所以Si材料及器件在微电子领域具有无可比拟的优越性，超过90%的芯片是Si芯片。然而，Si是间接带隙半导体，载流子带间跃迁几率小，其在光电子领域的应用受到很大限制。随着“能带工程”的深入研究，Si基异质结构应运而生，为我们剪裁能带、设计异质结构、调整电学和光学性质、制造新功能器件提供了有力工具。Si基异质材料中，GeSi材料及器件的研究是最为广泛的。近年来，高质量GeSi异质材料和器件取得了长足的进展。

本章简略的介绍在后续章节中要用到GeSi材料的性质：晶体结构、能带结构、表面结构和激子。

1.2 GeSi 材料的晶体结构

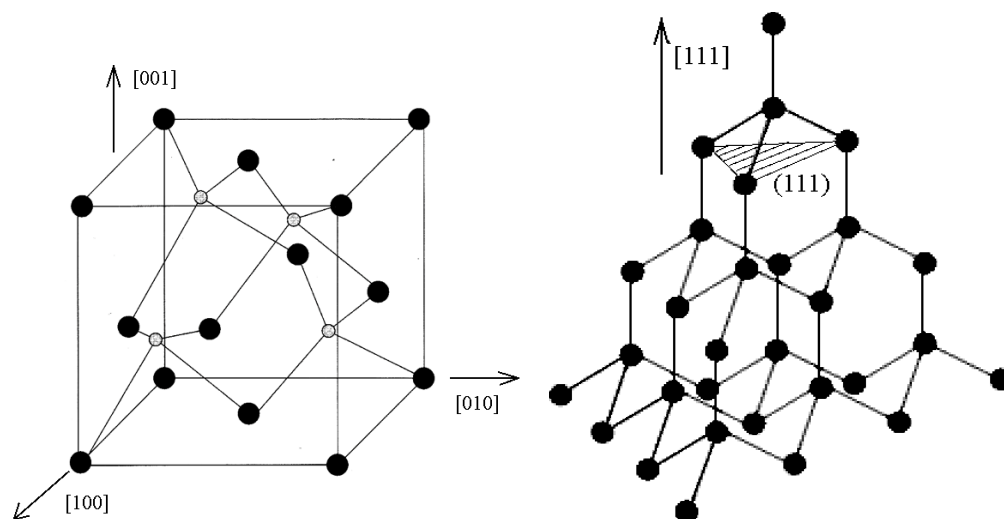


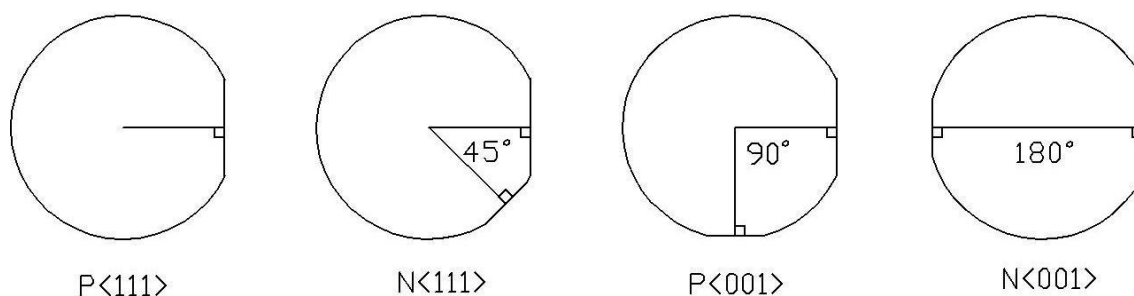
图 1.1 金刚石结构晶胞

2.2 金刚石结构<111>方向

Ge和Si的晶体结构是金刚石结构，属于立方晶系的面心立方结构，其晶胞如图1.1所示。每个金刚石晶胞中共包含8个原子。金刚石结构可以看成是由两套面心立方晶格、沿着体对角线方向错开1/4对角线长度后套合起来的。分别处于两套面心立方晶格的原子是不等价的。金刚石结构<111>方向如图2.2所示。

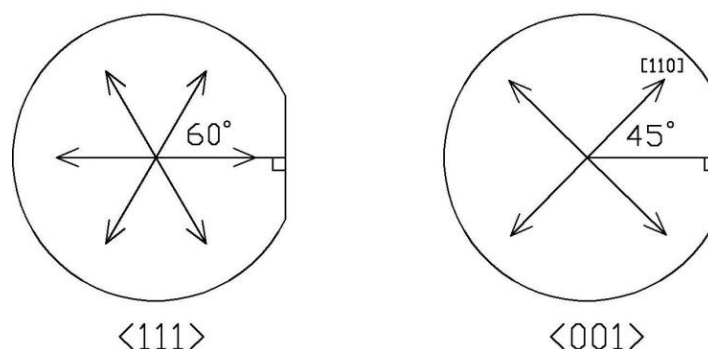
Si的晶格常数为 $a_{\text{Si}} = 5.431\text{\AA}$ ，Ge的晶格常数为 $a_{\text{Ge}} = 5.658\text{\AA}$ 。GeSi合金的晶格常数可由Vegard定则 $a_{\text{GeSi}} = (1-x)a_{\text{Si}} + xa_{\text{Ge}}$ 计算得到，其结果与实验测量的结果偏差很小。金刚石结构一个单原子层（ML: Monolayer）的厚度在[001]方向上为晶格常数的1/2。Si和Ge之间的晶格失配度 $f = (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}} = 4.2\%$ 。Si和Ge的解理面为{111}面。

GeSi材料外延以Si材料为衬底，常用的晶向有<001>和<111>两种，SEMI标准规定的Si衬底晶向和导电类型与参考面的关系如图2.3所示[1]。



2.3 SEMI标准的Si衬底

Si衬底表面高对称方向与参考面关系如图2.4所示。



2.4 Si片表面高对称方向

1.3 GeSi 材料的能带结构[2]

Si原子电子排布 $3s^2 3p^2$ ，Ge原子电子排布 $4s^2 4p^2$ ，最外层4个电子，这4个电子重新组合成 sp^3 杂化轨道，以共价键结合形成金刚石结构晶体。

1.3.1 Ge、Si 的能带结构简介[3]

面心立方晶格的第一布里渊区为截角八面体，如图2.5所示。布里渊区中心为 Γ 点（0,0,0），<100>方向（ Δ 方向）的边界为 X 点（1/2, 0, 0），<111>方向（ Λ 方向）的边界为 L 点（1/2, 1/2, 1/2）。

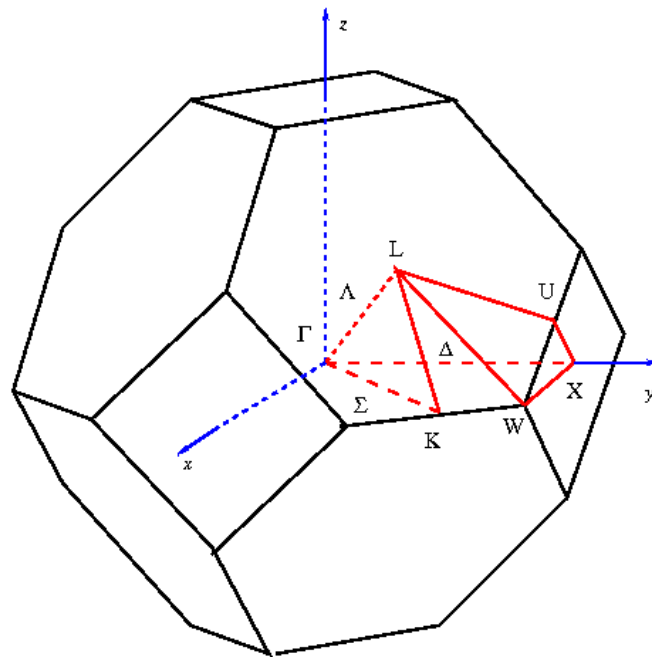


图2.5 面心立方的布里渊区

Si体材料的能带结构示意图如图2.6所示，Ge体材料的能带结构示意图如图2.7所示。两者价带的顶点都在 Γ 点，但导带底都不在 Γ 点。因此Si和Ge都是间接带隙（Indirect Band-gap）半导体。材料的导带底和价带顶的能量差 E_g 称为带隙（Band-gap），带隙是半导体材料最基本的性质，对材料的光学和电学应用有巨大的影响。

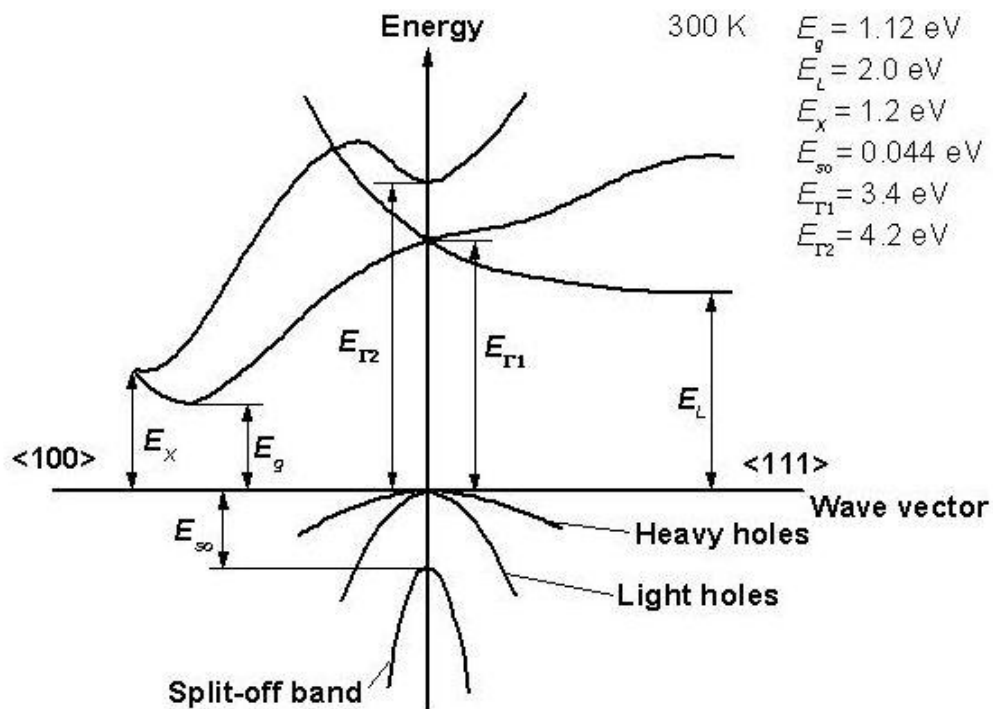


图2.6 Si体材料的能带结构[4]

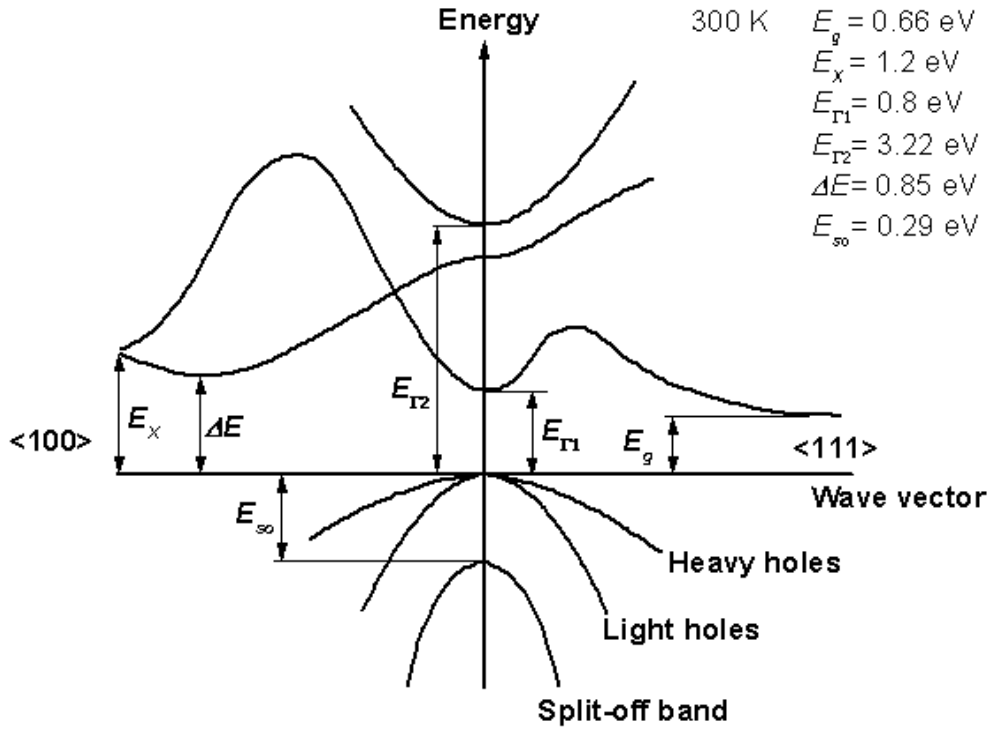


图2.7 Ge体材料的能带结构[4]

Si和Ge的价带结构相似。不考虑自旋和自旋轨道耦合（spin-orbit coupling），由于原子外层有三个等价的p电子，价带 Γ 点是三度简并的。如果考虑每一态有两个电子自旋态 $M_j = \pm 1/2$ ，则价带 Γ 点是六度简并的。进一步考虑自旋轨道耦合效应，六度简并将分裂为总角动量为 $J = 3/2$ 和 $J = 1/2$ 的两个态，前者在 Γ 点为四度简并 $M_j = \pm 3/2, \pm 1/2$ ，后者在 Γ 点为二度简并 $M_j = \pm 1/2$ 。四度简并可以根据有效质量 m^* 不同分为两支：重空穴（HH: Heavy holes）带、轻空穴（LH: Light holes）带。二度简并态又称为自旋轨道分裂带（Split-off band）。将价带的平均位置记为 $E_{v,av}$ ，由于自旋轨道耦合使能带分裂 $E_{so} = \Delta_0$ 。相对于 $E_{v,av}$ ，轻空穴带和重空穴带都向上移动 $\Delta_0/3$ ，自旋轨道分裂带向下移动 $2\Delta_0/3$ 。对于Si能带分裂 $\Delta_0 = 0.044 \text{ eV}$ ，对于Ge能带分裂 $\Delta_0 = 0.29 \text{ eV}$ 。元素越重，分裂越大。Si的导带底在 Δ 方向，与 Γ 点的距离约为 Γ 点与X点距离的5/6。一个不里渊区内共有六个等价的能谷；Ge的导带底在 Δ 方向，恰好处在L点。共有八个等价的能谷，但每一个点在第一布里渊区内只有半个能谷，合起来共有四个等价的能谷。

1.3.2 有效质量

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \bigg|_{\vec{k}_0}$$

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau_t$$

有效质量 m^* 与能量 E 在 k 空间的二阶倒数成反比，电子为正，空穴为负。迁移率 μ 与有效质量成反比。

1.3.3 温度对 Ge、Si 带隙的影响

Si和Ge的带隙随着温度升高单调递减，遵守Varshni关系[5]。在0K下带隙分别为**1.17eV**和**0.745eV**，在室温300K下带隙分别为**1.12eV**和**0.664eV**。

1.4 应变对 Ge、Si 带隙的影响[6]

应变影响半导体能带结构的两个主要效应是：静压应变使能带平均位置偏移，单轴（Uni-axial）或双轴（Bi-axial）应变使简并能带分裂。实际应变可分解为静压应变和单轴应变两部分。

导带的平均位置记为： $E_{c,av}$ ；价带的平均位置记为： $E_{v,av}$ 。能带的偏移及分裂大小都是相对于平均能带的位置表达的。

1.4.1 静压应变的影响

静压应变使能带平均位置偏移。

在绝对能量坐标中， $E_g = E_c - E_v$ 。对应的绝对形变势能， $a_g = a_c - a_v$ 。

a_c 是导带的静压形变势能， a_v 是价带的静压形变势能， a_g 是带隙的静压形变势能。

静压应变使能带的平均位置发生偏移，遵循：

$$\Delta E_{c,av} = a_c \frac{\Delta V}{V} \quad (1)$$

$$\Delta E_{v,av} = a_v \frac{\Delta V}{V} \quad (2)$$

式中

$$\frac{\Delta V}{V} = \text{Tr}(\vec{\epsilon}) = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = 2\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp} \quad (3)$$

公式（1）和（2）分别描述了有静压应变时导带和价带的位置如何变化。公式（3）中 $\Delta V/V$ 是应变引起的体积相对变化， $\vec{\epsilon}$ 为应变张量， $\epsilon_{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\perp}$ 分别是垂直和平行两个方向上的应变。

对于导带有 $E_{c,av} = E_{c,av}^0 + \Delta E_{c,av}$ ；对于价带有 $E_{v,av} = E_{v,av}^0 + \Delta E_{v,av}$ 。其中 $E_{c,av}^0$ 是未应变的导带平均位置； $E_{v,av}^0$ 是未应变的价带平均位置。

静压应变变形势能的理论值与实验值如表1.1所示。上角标表示导带能谷的类型：Si中较低的是 Δ ，Ge中较低的是L。

表 1.1 静压应变变形势能理论值与实验值

	Si		Ge	
	理论	实验	理论	实验
a_c^{Δ}/eV	4.18	3.3	2.15	
a_c^L/eV	-0.66		-1.54	
a_g^{Δ}/eV	1.72	1.50 ± 0.30	1.31	
a_g^L/eV	-3.12		-2.78	-2.0 ± 0.5
a_v/eV	2.46	1.80	1.24	

1.4.2 单轴应变的影响

单轴应变使简并能带分裂。只考虑[001]和[111]方向上的单轴应变。

对于价带，下列表达式描述了能带相对于平均价带 $E_{v,av}$ 发生的位置变化：

$$\Delta E_{v,LH} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}(\delta E)^2\right]^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta E_{v,HH} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E \quad (5)$$

$$\Delta E_{v,SO} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E - \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}(\delta E)^2\right]^{1/2} \quad (6)$$

公式（1）描述轻空穴带的位置变化，公式（2）描述重空穴带的位置变化，公式（3）描述自旋轨道分裂带的位置变化。公式中 Δ_0 为自旋轨道耦合分裂，公

式中 δE 表示如下：

对于[001]应变： $\delta E^{001} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})$

对于[111]应变： $\delta E^{111} = 2\frac{\sqrt{3}}{3}d(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})$

其中 b 为四方对称单轴应变形变势能； d 为三角对称单轴应变形变势能。

对于导带，Si和Ge有很大区别。对于[001]方向应变，Ge导带 L 点没有变化；Si导带 Δ 方向的能谷位置变化：

$$\Delta E_c^{001} = \frac{2}{3}\Xi^{\Delta}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (7)$$

$$\Delta E_c^{100,010} = -\frac{1}{3}\Xi^{\Delta}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (8)$$

对于[111]方向应变，Si导带 Δ 方向的能谷没有变化；Ge导带 L 点的位置变化：

$$\Delta E_c^{111} = \frac{2}{3}\Xi^L(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (9)$$

$$\Delta E_c^{\bar{1}\bar{1}\bar{1},111,11\bar{1}} = -\frac{2}{9}\Xi^L(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \quad (10)$$

其中 Ξ^{Δ} 表示 Δ 方向能谷的形变势能； Ξ^L 表示 L 点能谷的形变势能。单轴应变形变势能的理论值与实验值如表1.2所示。

表 1.2 单轴应变形变势能理论值与实验值

	Si		Ge	
	理论	实验	理论	实验
b/eV	-2.35	-2.10 ± 0.10	-2.55	-2.86 ± 0.15
d/eV	-5.32	-4.85 ± 0.15	-5.50	-5.28 ± 0.50
Ξ^{Δ}/eV	9.16	8.6 ± 0.4	9.42	
Ξ^L/eV	16.14		15.13	16.2 ± 0.4

1.4.3 双轴应变的影响

双轴应变可以分解为两个方向上的单轴应变的叠加。双轴应变同样使简并能带分裂。

Ge外延层生长在晶格常数较小Si衬底上，受到双轴压应力（Compressive Stress）作用；Si外延层生长在晶格常数较大Ge衬底上，受到双轴张应力

(Tensile Stress) 作用。

双轴应变与单轴应变有相同的处理方法。

特别的，对于Ge外延层生长在Si (001) 衬底上，受到四方对称双轴应变， $\epsilon_{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\perp}$ 有如下关系：

$$\epsilon_{\perp} = -2(C_{12}/C_{11})\epsilon_{\parallel} \tag{11}$$

其中 C_{ij} 为弹性常数，立方晶系只有三个独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。其室温典型值如表1.3所示。

表 1.3 室温下 Si 和 Ge 的弹性常数

	Si	Ge
C_{11}/GPa	165.8	128.5
C_{12}/GPa	63.9	48.3
C_{44}/GPa	79.6	66.8

1.5 Si 的表面结构[7]

本论文重点考虑Si (001)的表面结构。

Si (001)表面的原子排列如图2.9所示。原子的坐标用 (x,y,z) 表示， $[001]$ 方向垂直于纸面向外。 $\bullet$ 表示原点所在(001)面上的原子，纵坐标 $z = 0$ ； $\circ$ 表示纵坐标 $z = \frac{1}{4}$ 处的原子； $\times$ 表示纵坐标 $z = -\frac{1}{4}$ 处的原子。大正方形虚线框中的原子坐标标记在右边。表面原子最小重复单元——原胞 (Primitive Cell) 如小正方形虚线框所示。

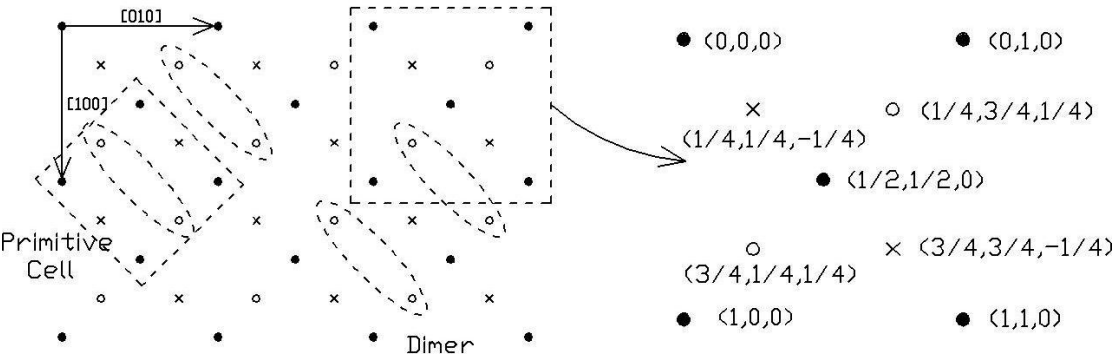


图2.9 Si (001)表面原子排列

每个 $z = \frac{1}{4}$ 处的原子都有两个悬挂键，其与相邻原子相互靠近形成一个二聚体（Dimer）如图中虚线椭圆框所示。Dimer使顶层原子减少一个悬键，能量降低。Dimer沿 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向排列形成二聚体链。相邻原子层台面的二聚体链相互垂直。在垂直于二聚体链方向上表面原胞尺寸变为原来两倍，形成Si(001)表面的 (2×1) 再构。

1.6 激子

一个电子和一个空穴由于静电吸引作用而束缚在一起形成电子-空穴对，这种电子-空穴对被称作激子。

激子具有类似氢原子的能级结构。束缚能和玻尔半径为激子的重要参数，自由激子的束缚能和玻尔半径如表1.4所示。

表 1.4 半导体材料的自由激子束缚能和激子半径[8][9]

	Si	Ge	GaAs	GaN	ZnO
束缚能（meV）	14.7	4.2	4.8	25	60
玻尔半径（nm）	4.3	11.5	13	11	1.8

量子阱或量子点中，局域激子的束缚能大于自由激子的束缚能，局域激子半径小于自由激子的半径。

随着温度升高，激子会逐渐不稳定，自动衰变为自由电子和自由空穴。激子变得不稳定时的温度 T 对应的能量 kT 与激子束缚能大小相当。

随着温度降低，Ge和Si等间接带隙半导体受到光辐照时，激子达到一定浓度会形成电子-空穴等离子体凝聚相，称为电子-空穴液滴（EHD: Electron-Hole Droplets）。Ge和Si晶体中形成EHD的临界温度为6.7K和23K，相对于自由激子的结合能为1.8meV和9.3meV[10]。

1.7 本章小结

本章介绍了后续章节用到的GeSi材料的基本性质：晶体结构、能带结构、表面结构和激子。其中重点介绍了应变对能带结构的影响，这也是本论文要重点讨论的内容。

应变影响半导体能带结构的两个主要效应是：静压应变使能带平均位置偏

移，单轴（Uni-axial）或双轴（Bi-axial）应变使简并能带分裂。实际应变可分解为静压应变和单轴应变两部分。

Ge外延层共度生长在Si (001)衬底上为四方对称双轴压应变。在压力作用下，能带平均位置发生变化，并且轻重空穴分裂。具体计算在第五章展开。

参考文献:

- [1] 张闾宗，《硅单晶抛光片的加工技术》，化学工业出版社.
- [2] 谢希德，陆栋，《固体能带理论》，复旦大学出版社.
- [3] 李名復，《半导体物理学》，科学出版社.
- [4] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>
- [5] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. Physica. 34, 149 (1967). Charles Kittel（著），项金钟，吴兴惠（译），《固体物理导论》（第八版），化学工业出版社
- [6] Erich Kasper主编，余金中译，《硅锗的性质》，国防工业出版社.
- [7] 吴自勤，王兵，《薄膜生长》，科学出版社.
- [8] 盛簏，蒋最敏，陆昉，黄大鸣，《硅锗超晶格及低维量子结构》，上海科学技术出版社，2004
- [9] 沈学础，《半导体光谱和光学性质》，科学出版社，2002
- [10] Charles Kittel（著），项金钟，吴兴惠（译），《固体物理导论》（第八版），化学工业出版社

第二章 GSMBE 设备研制

2.1 引言

晶体生长中“外延 (Epitaxy)”这一术语首先由罗耶 (L. Royer) 于 1928 年提出, 指在具有一定结晶取向的原有晶体 (一般称为衬底) 上延伸出按一定晶体学方向生长薄膜的方法。而分子束外延 (MBE: Molecular Beam Epitaxy), 顾名思义, 就是利用定向分子束或原子束在衬底上积淀生长结晶薄膜, 从而使晶面平行向外延伸的一种多层超薄单晶薄膜制备技术。由于这种技术是在超高真空 (UHV: Ultra High Vacuum) 条件下生长薄膜, 薄膜的厚度和组分能够精确控制, 生长环境清洁, 可以制造出用途广泛的超晶格材料, 深受人们的重视。

MBE 由 Bell 实验室的 Arthur 和卓以和在 1968 年发明[1-2], 最初该技术用于生长 GaAs, AlGaAs 等 III-V 族化合物半导体, 以后逐步推广, 遍及 II-VI 族, IV 族等半导体薄膜, 金属薄膜, 超导薄膜, 以及介质薄膜等, 成为一种生长各种新型薄膜的技术[3-5]。

提到 MBE 一般指固态源分子束外延 (SSMBE: Solid Source MBE), 这是用电阻丝或电子束对固体源加热产生原子或分子束流, 以一定的速率喷射到被加热的衬底表面, 在其上进行化学反应, 并沉积成单晶薄膜的方法。MBE 有许多衍生技术, 都是在 MBE 基础上与其他外延技术相结合发展起来的。MBE 与化学气相沉积 (CVD: Chemical Vapor deposition) 相结合, 使用气态氢化物源代替固体源, 称为气源分子束外延 (GSMBE: Gas Source MBE) [6]。MBE 与金属有机物气相外延 (MOVPE: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 相结合, 用金属有机源 (MO 源) 代替固体源, 称为金属有机分子束外延 (MOMBE: Metal Organic MBE)。同时使用氢化物源和 MO 源, 称为化学束外延 (CBE: Chemical Beam Epitaxy) [7]。

1975 年埃里奇·凯斯珀 (Erich Kasper) 首先利用 MBE 技术实现在 Si 上生长应变 GeSi 层[8], 获得 Ge 组分低于 15% 的高质量外延。后来, Bean 实现了任意 Ge 组分的无位错外延层[9][10]。1987 年 NEC 的 Hirayama 首先实现了 IV 族元素的 GSMBE 技术[11][12]。

MBE 包括 GSMBE、MOMBE、CBE 与 CVD 和 MOVPE 相比较有如下特点:

(1) 超高真空生长。MBE 反应室的背景真空可达到 10^{-10} Torr。在工艺过程中，反应室的真空度与不同的设备有关：SSMBE 在工艺过程中反应室的压力可以达到 10^{-9} Torr 以下；GSMBE、MOMBE 和 CBE 在工艺过程中反应室的压力一般在 10^{-4} Torr 以下。在具有超高真空的反应室中，分子自由程远大于反应室尺寸，分子束中的分子之间以及分子束的分子与背景分子之间几乎不发生碰撞。超高真空生长可获得纯度极高的外延层。

(2) 非热力学平衡生长。MBE 生长不是在热平衡条件下进行的，是一个动力学过程，因此可以生长一般热平衡生长难以得到的晶体；由于 MBE 生长时远离热力学平衡态，可以在比较低的温度下生长，这样可以减小异质界面的互扩散，实现突变结。

(3) 慢速生长。一般控制在 0.1—10ML/s，可以精确地控制外延层的生长速率，从而实现对外延层厚、外延组分以及掺杂浓度的原子尺度控制。

MBE 是研究制作高质量外延材料，异质结材料，光电器件材料的先进手段，也是研究晶体生长动力学，表面，界面，晶体形成等基础问题的有利工具。MBE 发展至今，无论从技术本身，还是它所涉及的各个方面都获得了极大的发展和进步。

2.2 MBE 设备概述

典型的分子束外延系统主要包括生长室（反应室）（Reaction Chamber）、预处理室（Pretreatment Chamber）和进样室（Loadlock Chamber）。

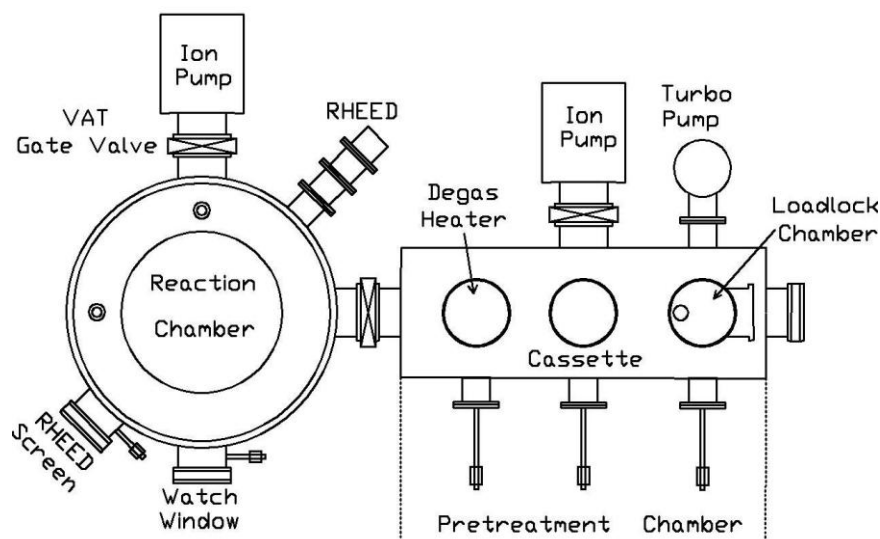


图 2.1 V80S 示意图

图 2.1 所示设备为英国 VG 公司生产的 SSMBE，型号为 V80S，是 IV 族半导体外延专用设备。

进样室是为了方便进样和取样所设计的，目的是在频繁的装样品和取样品的情况下，保持其它两个室，特别是生长室的真空尽可能小地受到外界条件的影响。进样室与预处理室之间用真空阀隔开，这样即使在装和取样品时进样室充满大气，生长室的真空也不受影响。进样室一般采用全无油涡轮分子泵(Turbo Pump)机组。MBE 设备的多室结构，不但保证了生长室长时间处于高真空环境，提高了外延片的产额，而且还改善了外延材料的重复性和稳定性。

预处理室的主要部件为样品传输装置，样品储存台 (Cassette)，样品预处理加热台 (Heater) 等。抛光好的衬底，经常规清洁处理后放入进样室中。为了避免在装片过程中空气也随着进入生长室，因此对进样室抽真空。样品传输装置主要功能是在生长室，预处理室，进样室之间传递样品。样品储存台是为了存放样品，尽量减少预处理室与进样室连通的频繁程度。预处理加热台将样品加热到 $400-500^{\circ}\text{C}$ ，最大限度地除去在大气或在清洗过程中所吸附的气体，以减少样品进入生长室后对系统的污染。预处理室的真空一般由溅射离子泵 (Ion Pump)，钛升华泵 (Titanium Sublimation Pump)，低温泵 (Cryo Pump) 的组合来获得，其与生长室之间用超高真空阀门隔开，以减小其在预处理样品或与进样室连通时对生长室真空的扰动。

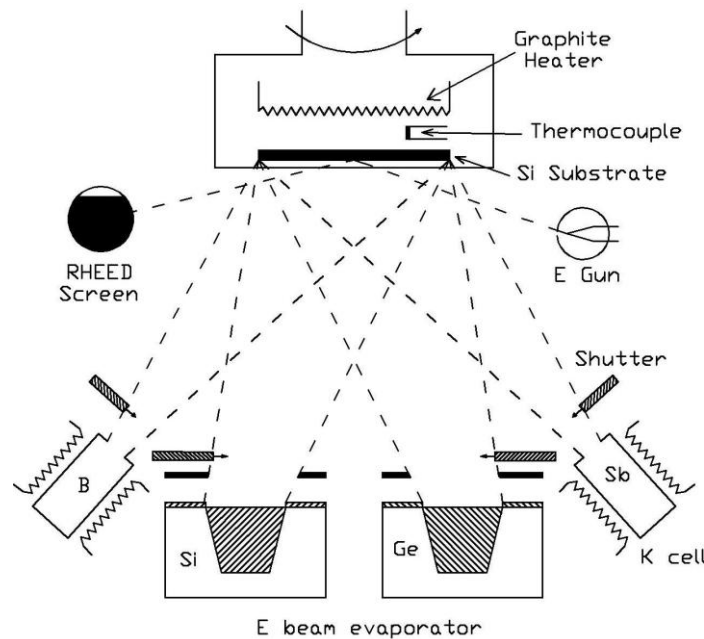


图 2.2 V80S 生长室示意图

生长室的基本组成是束源炉及相应的快门，样品架，高能电子衍射仪（RHEED），四极质谱仪（QMS）等，如图 2.2 所示。系统中有四种束源，其中 Si 和 Ge 是异质结构的基本材料，B 和 Sb 是掺杂剂。Si 和 Ge 束源是电子枪加热靶材产生，这种束源称为电子束蒸发器（E Beam Evaporator）；B 和 Sb 束源是用钽丝电阻加热石墨（PG: Pyrolytic Graphite）和氮化硼（PBN: Pyrolytic BN）坩埚（Crucible）中的源，这种束源炉称为克努曾（Knudson）箱（K Cell）。样品架除了提供控制衬底温度的功能外，在材料生长过程中，还必须能够连续旋转来改善外延材料的厚度、组分以及掺杂的均匀性。监控系统一般包括高能电子衍射仪、俄歇谱仪（AES）和四极质谱仪。高能电子衍射仪用来实时监测外延材料的表面信息，包括分析晶体表面结构，观察生长表面平整度，测量薄膜生长速率。四极质谱仪用来检测生长室的残余气体组成，并兼作超高真空检漏仪。生长室的真空用无油真空泵维持，一般由离子泵，钛升华泵，低温泵及扩散泵中的几种或全部组成，以用来获得超高真空。

各监测仪器所得信号，分子束源炉温度信号等输入微机进行处理，自动显示并调节温度和快门，按编制好的程序控制生长，以获得结构、组分、厚度等均符合要求的外延片。

2.3 GSMBE 设备改造的目的

SSMBE 的突出优点在于生长室的超高真空环境保证了原子级的清洁表面，实现了低温生长，使获得陡峭的异质界面成为可能。多种原位监控系统使生长过程可以精确控制。不过，SSMBE 系统也存在诸多缺点。改造 SSMBE 为 GSMBE 就是为了在继承 SSMBE 的优点的同时，克服 SSMBE 的缺点。

与 SSMBE 相比，GSMBE 具有以下优点：

（1）GSMBE 各种气体是通过不锈钢管路通入生长室，更换气态源完全在真空室外进行。SSMBE 每 6 至 9 个月就要使生长室暴露大气更换固态源，然后不得不烘烤去气，重新定标，消耗时间而且工作量大。

（2）GSMBE 采用高纯的气体氢化物为束源，纯度在 5N 以上，且 H 易与杂质氧结合由泵抽走，降低杂质浓度尤其是氧的浓度，提高材料的发光性能。

SSMBE 的固态 Ge、Si 源纯度低，其中的氧杂质使材料的光学性能降低。

（3）GSMBE 除了衬底需要加热外一般没有其他热源，系统出气量少。SSMBE

运行时每个束源炉的温度都很高，使系统出气量大，本底杂质增多。

(4) GSMBE 的束源流量通过质量流量计 (MFC: Mass Flow Controller) 控制，精度高且响应快，具有更大的灵活性。SSMBE 的束源流量通过束源炉温度控制，由于热惯性，很难实现温度瞬时响应。

(5) GSMBE 可以用循环水对系统冷却，降低生产成本。SSMBE 由于热源多且要用冷屏吸附，必须用液氮 (LN) 对系统冷却，V80S 全部束源使用，每小时消耗 4 至 5 升液氮。

(6) GSMBE 可以进行选择外延 (SEG: Selective Epitaxial Growth) [13] [14] [15]。用氮化硅 (Si_3N_4) 作掩模，在氮化硅表面材料生长需要先成核。可以控制生长条件使成核时间变长。在成核时间内材料只在没有氮化硅掩模的地方生长，实现 SEG。SSMBE 会在氮化硅掩模形成非晶或多晶。

(7) GSMBE 生长过程中由于有 H 吸附层存在，表面分凝被有效抑制，掺杂浓度比 SSMBE 显著提高。

本章重点介绍由 V80S 改造的 GSMBE 设备。

2.4 GSMBE 设备的设计与改造

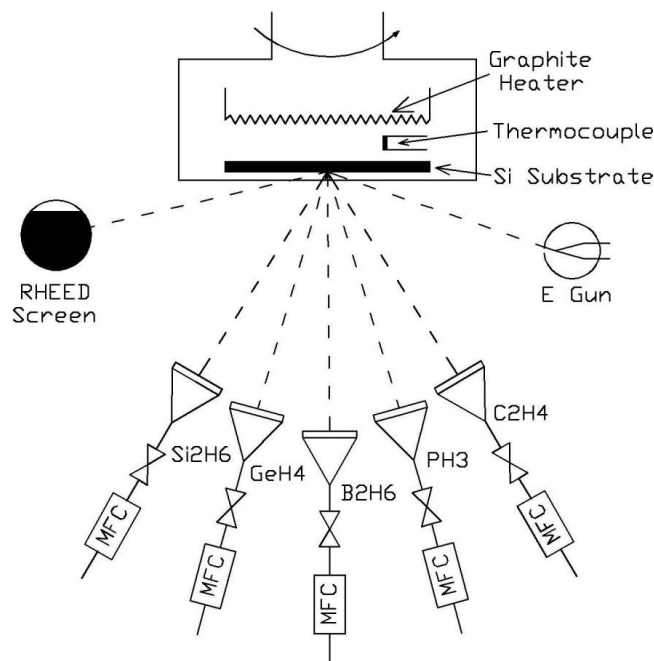


图 2.3 GSMBE 生长室示意图

GSMBE 的反应室如图 2.3 所示，采用乙硅烷 (Si_2H_6)、锗烷 (GeH_4)、稀释乙硼烷 (B_2H_6)、稀释磷烷 (PH_3)、乙烯 (C_2H_4) 等气态源代替固态源，用气动

阀代替快门控制束源的开关，用 MFC 代替束源炉的热偶和加热电阻丝来控制流量。所用气体氢化物源的参数见表 2.1 所示。

表 2.1 所用气源的主要参数

名称	分子式	纯度	主要杂质及含量
乙硅烷 (disilane)	Si_2H_6	5N	硅烷 (SiH_4) 50ppm
锗烷 (germane)	GeH_4	5N	
乙硼烷 (diborane)	B_2H_6	纯 H_2 稀释至 1%	四硼烷
磷烷 (phosphine)	PH_3	纯 H_2 稀释至 1%	
乙烯 (ethylene)	C_2H_4	5N	

2.4.1 真空系统改造

GSMBE 在材料生长过程中有大量的气体氢化物通入生长室，在衬底表面受热分解后又产生大量氢离子 H^{2+} 和 H^+ 以及氢分子 H_2 ，这些含氢气体容易使溅射离子泵的钛条龟裂[16]。所以生长室必须增加一个大抽速的涡轮分子泵机组代替溅射离子泵。我们给生长室增加了一个 1200L/s 的分子泵 (HTFB1200) 作为生长过程中的主力泵，如图 2.4 所示。在材料生长之前，关闭离子泵插板阀，打开分子泵及连接分子泵的插板阀；在材料生长结束后，关闭分子泵而用离子泵维持超高真空。

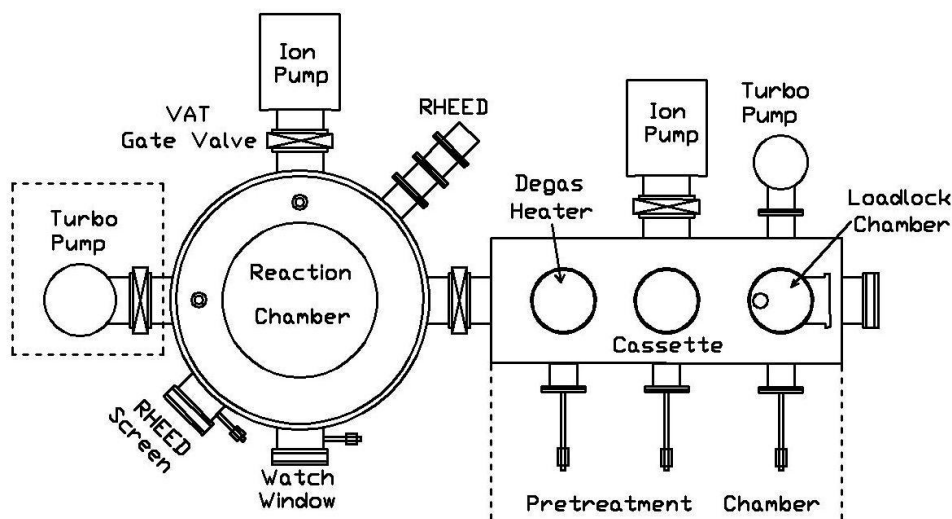


图 2.4 GSMBE 真空系统示意图

生长室的背景压力为 10^{-10}torr ，而在材料生长过程中的压力为 10^{-4}torr ，所以我们需要两个真空计。在设备空闲时，我们用瓦里安 (VARIAN) 公司的真空

计记录设备的背景真空；而在材料生长时，必须把瓦里安的真空计关闭，可以短时间使用北大的 DL-9 真空计察看压力。离子规的灯丝容易与工艺气体发生反应，使灯丝烧断，可以选择其它类型的真空计如皮拉尼真空计代替。

GSMBE 在材料生长过程中用循环水代替液氮通入冷屏，对反应室冷却。

2.4.2 气路系统设计

气路系统的功能是向反应室内运送各种束源，精确控制束源的流量和送入的时间。GSMBE 的气路系统与 CVD 和 MOVPE 的气路类似。SSMBE 没有气路系统。

2.4.2.1 流量的精确控制

GSMBE 的流量非常小，大约在 1sccm (Standard-state Cubic Centimeter per Minute) 量级。很难找到在这么小的量程下工作的 MFC。获得小流量的精确控制方法成为气路设计的关键。

气路中流量 Q 、压力 P 和气阻 Z 三者之间的关系与电路中电流、电压和电阻三者之间的关系一样，流量等于压力差除以气阻 $Q=(P_1-P_2)/Z$ [17]。可以通过对压力的精确控制并选择适当的气阻来精确控制流量。我们采用 MKS 公司的型号为 640A 的电子压力控制器 (EPC: Electronic Pressure Controller) 控制压力 P_1 ，640A 的最大量程为 10torr。 P_2 为通过气阻后进入反应室的压力，大约 10^{-4} torr，显然 P_2 与 P_1 相比可以忽略不计。因此流量 $Q=P_1/Z$ 。大多数类型的气阻 Z 会随着 P_1 而变化，而小孔的气阻与 P_1 无关。为了获得线性变化的流量 Q 与压力 P_1 关系，我们选择合适大小的小孔作为气阻。由此我们获得了由 EPC 和小孔的组合代替 MFC 精确控制流量。

真空泵的抽速 S 等于流量 Q 除以进气端压力 P 。HTFB1200 型分子泵在 10^{-3} torr 以下可达到稳定的抽速，那么流量 Q 与压力 P 成正比。用 EPC 控制压力 P_1 向反应室通入氮气 (N_2)，当反应室的压力平衡时，通过小孔的流量与通过分子泵的流量相同。反应室的压力 P_2 应该和流量 Q 成正比。使用直径 0.1mm、0.2mm 和 1mm 小孔，通入 N_2 获得的 P_2 与 P_1 的关系如图 2.5 所示。使用孔径为 0.1mm 和 0.2mm 小孔时，流量 Q (压力 P_2) 与由 EPC 控制的压力 P_1 线性很好。流量 Q 可由抽速 S 乘以反应室的压力 P_2 计算，使用 0.2mm 小孔正好满足流量 Q 在 1sccm 量级。因此，选择 0.2mm 小孔作为气阻。

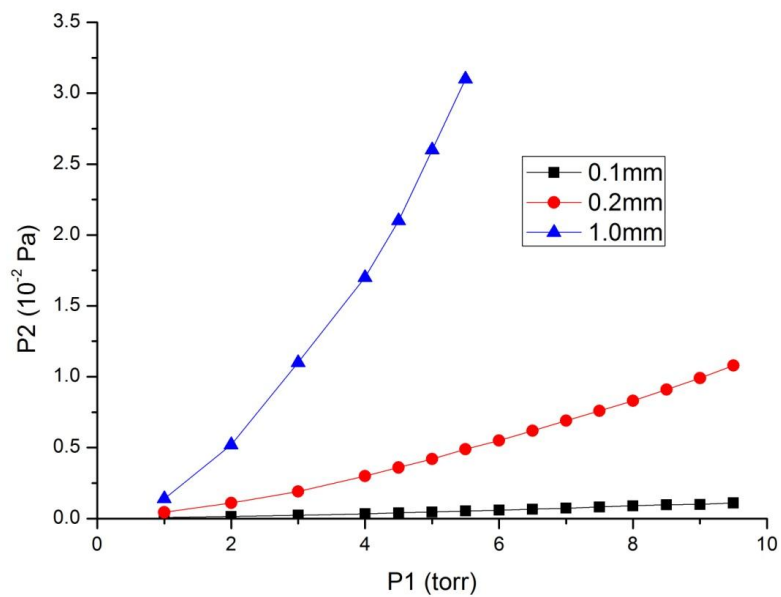


图 2.5 P2 与 P1 关系图

2.4.2.2 氢化物供应系统

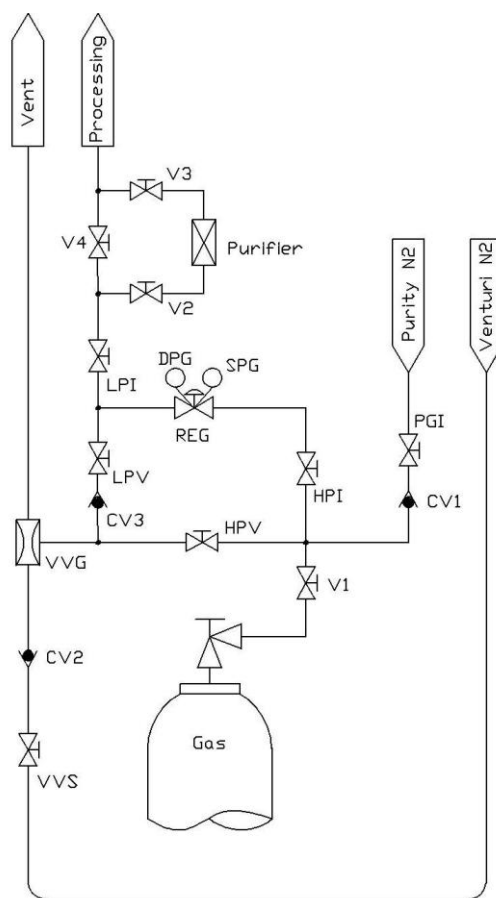


图 2.6 气柜中气瓶及管路

氢化物束源的供应系统完全放在带有排风的气柜（Gas Cabinet）中，以防气体泄漏危害生命安全。气柜中气瓶及管路如图 2.6 所示。钢瓶接口采用 CGA350 标准。其它所有连接点均采用 VCR 接头。 Si_2H_6 和 GeH_4 使用 SAES 的纯化器，掺杂源和 C_2H_4 未使用纯化器。各部件说明如表 2.2 所示：

表 2.2 气柜中各部件说明

名称	全称	功能
HPI	High Pressure Isolation Valve	高压隔离阀
HPV	High Pressure Vent Valve	高压排空阀
LPI	Low Pressure Isolation Valve	低压隔离阀
LPV	Low Pressure Vent Valve	低压排空阀
PGI	Purge Gas isolation Valve	吹扫气体隔离阀
VVS	Vacuum Venturi Supply valve	真空供给阀
REG	Regulator	调压阀
SPG	Supply Pressure Gauge	气源压力表
DPG	Delivery Pressure Gauge	输送压力表
VVG	Venturi Vacuum Generator	文丘里真空产生器
CV	Check Valve	止回阀

2.4.2.3 生长/放空多路系统

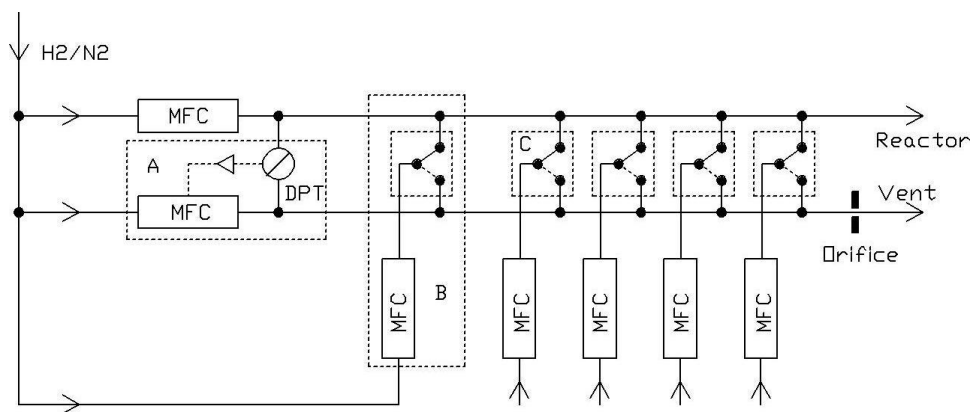


图 2.7 MOVPE 生长放空多路组合阀

生长/放空多路系统是气相外延设备必要组成部分。生长和放空的快速切换使流入反应室的气体流量稳定得以实现。MOVPE 生长放空多路系统如图 2.7 所示[18]，由于 MOVPE 的反应室在生长状态时处于低真空或常压状态，为了实

现切换前后气体流量稳定，必须维持两管线间压力稳定。图 2.7 中 A 虚线框中，差压变送器（DPT: Differential Pressure transmitter）控制放空管道中的 MFC 使两管线间压力平衡；图 2.7 中 B 虚线框中，补偿 MFC 对反应剂的切换进行流量补偿。放空管线气阻小，用节流阀或限流孔（Orifice）使生长放空两路气阻匹配。

GSMBE 的生长/放空多路系统如图 2.8 所示，相比 MOVPE 在结构上要简单很多。GSMBE 生长管道和放空管道间存在着较大的压力差，放空管道比生长管道的压力高一个数量级以上。但是生长和放空管道都是高真空，其压力远小于小孔前由 EPC 控制的压力（1torr 量级），小孔前压力比放空管道的压力高两个数量级以上。因此在生长和放空管道间切换时，小孔前后压力差的改变可以忽略不计，由 2.4.2.1 小节可知：切换前后，通过小孔的气体流量不变。所以 GSMBE 不需要压力平衡和流量补偿装置。

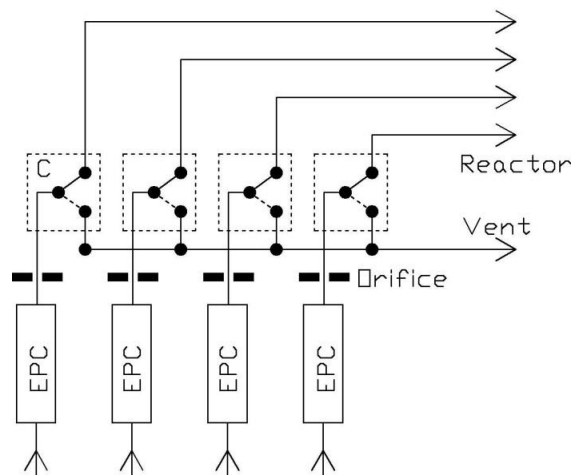


图 2.8 GSMBE 生长放空多路组合阀

注意，控制反应气体进入生长室的气动阀门必须最大限度的靠近生长室，减小气体流量延时，以获得陡峭的界面；控制反应气体放空的管道要尽量与进入生长室的管道气阻匹配；放空管道合并点尽量靠近泵的抽气口，以防各路之间互相干扰。

2.4.2.4 尾气处理

材料生长过程中排出的尾气是易燃易爆有毒气体，不过由于排量很小。我们并没有使用尾气吸收过滤系统，只是在生长室分子泵机组的前级机械泵的出口将尾气用氮气稀释后直接通过排风系统排到室外。

2.4.3 气源炉改造

用气源炉代替 SSMBE 的 K-Cell。

GSMBE 的气源炉是由细管道和圆锥喷淋头 (Shower) 组成。Shower 与衬底之间的距离要适当。Shower 与衬底距离太近会使衬底加热时 Shower 温度升高, 不锈钢出气量大, 可以用出气量小的钼 (Mo) 或钽 (Ta) 材料代替不锈钢, 并对 Shower 水冷。Shower 与衬底距离太远会降低气体源的利用率。GSMBE 不会在衬底表面产生涡流, 但 Shower 不同于 Thomas Swan 的 MOCVD。

2.4.4 样品架改造

样品架加热器是由加热丝 (Heater), 电极和起保温作用的多层钽 (Ta) 片、钽筒组成如图 2.9 所示。由于 GSMBE 在生长过程中会有少量的 SiH_4 和 Si_2H_6 气体在高温下与多层钽发生反应使钽变形, 变形的钽会接触到加热丝使加热电路短路。因此, 需要在加热丝和钽间加一层 PBN 薄板。

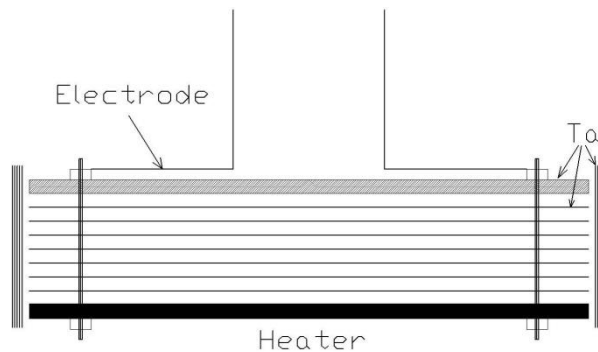


图 2.9 V80S 样品架加热器

2.4.5 控制系统改造

GSMBE 的控制系统主要实现对衬底温度、EPC 和气动阀三个方面的控制。衬底和石墨加热丝之间的热偶将温度信号传递给 820 控温仪, 820 通过控制加热电源改变衬底温度达到设定值。每个气动阀门分别由二位三孔电磁阀控制。

2.4.6 原位监测系统

MBE 最重要的原位监测系统为反射高能电子衍射仪 (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction)。GSMBE 也继承了 MBE 的这一系统。

RHEED 装置由高能电子枪和荧光屏两部分组成。电子枪钨 (W) 丝发射出

来的具有一定能量（30KeV）的电子束以小于 2° 的掠射角射到样品表面，电子垂直于样品表面的动量分量很小，又受到库仑场的散射，所以电子束的透入深度仅 2 个原子层。因此 RHEED 所反映的完全是样品表面的结构信息。

在 SSMBE 中 RHEED 主要应用有：（1）利用 RHEED 震荡测量薄膜生长速率；（2）监测脱氧化膜；（3）观察样品表面形貌；（4）观察表面再构。

RHEED 的工作基本原理为劳厄方程。电子束的衍射角与波长关系满足著名的布拉格反射定律： $2d \sin \theta = n\lambda$ ，其中 d 为晶面间距， λ 为电子德布罗意波长， θ 为入射方向与衍射方向夹角的二倍。

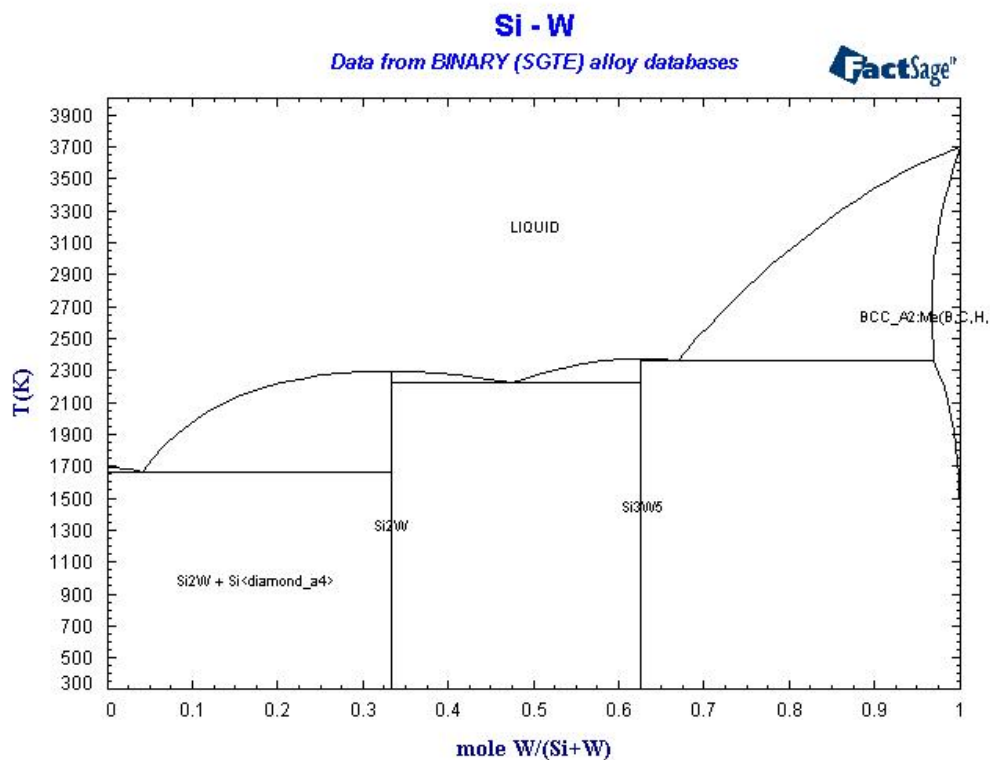


图 2.10 硅钨合金相图

在 RHEED 的使用方面，SSMBE 与 GSMBE 不同。SSMBE 在生长过程中，反应室真空度高，可以在生长过程中实时监测生长过程。而 GSMBE 的反应气体 SiH_4 和 Si_2H_6 会与电子枪的钨丝发生反应形成硅钨合金。硅钨合金的熔点会随着 Si 的组分增加而降低，如图 2.10 所示为硅钨合金的相图。当硅钨合金的熔点低于电子束发射时钨丝温度（约 2700K）时，钨丝会被烧断。因此，GSMBE 在生长中反应气体通入反应室时，必须关闭 RHEED。

由于 GSMBE 不能对生长过程进行的实时监控，因此 GSMBE 不能利用 RHEED 震荡测量薄膜生长速率。在观察表面再构和形貌时也要先中断通入反应室气体。

2.5 本章小结

本章介绍了 GSMBE 设备的设计和改造。这为后续章节中进行材料生长提供了设备基础。

改造的具体方面包括：真空系统，气路系统，气源炉，样品架和控制系统。其设计重点在气路系统的改造。核心技术为利用小孔和 EPC 实现小流量的精确控制。

参考文献：

- [1] A. Y. Cho. Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures. J. Appl. Phys. 41, 2780 (1970).
- [2] A. Y. Cho. GaAs Epitaxy by a Molecular Beam Method: Observations of Surface Structure on the (001) Face. J. Appl. Phys. 42, 2074 (1971).
- [3] 周均铭. 《晶体生长科学与技术》(第二版). 张克从编, 科学出版社, 1997.
- [4] Robin F. C. Farrow. Molecular Beam Epitaxy: Applications to Key Materials, Noyes Publications, 1998.
- [5] 吴自勤, 王兵. 《薄膜生长》, 科学出版社, 2001.
- [6] M. B. Panish. Molecular Beam Epitaxy of GaAs and InP with Gas Sources for As and P. J. Electrochem. Soc. 127 2729 (1980).
- [7] W. T. Tsang. Chemical beam epitaxy of InP and GaAs. Appl. Phys. Lett. 45(11), 1234 (1984)
- [8] E. Kasper, H. J. Herzog, and H. Kibbel. A one-dimensional SiGe superlattice grown by UHV epitaxy. Appl. Phys. 8 199 (1975).
- [9] J. C. Bean, T. T. Sheng, L. C. Feldman, A. T. Fiory, and R. T. Lynch. Pseudomorphic growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ on silicon by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 44, 102 (1984).
- [10] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara, and I. K. Robinson. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol. A 2, 436 (1984).
- [11] Hiroyuki Hirayama, Toru Tatsumi, Atsushi Ogura, and Naoaki Aizaki, Gas source silicon molecular beam epitaxy using silane. Appl. Phys. Lett. 51, 2213 (1987).

- [12] Hiroyuki Hirayama, Toru Tatsumi, and Naoaki Aizaki, Gas source silicon molecular beam epitaxy using disilane. Appl. Phys. Lett. 52, 1484 (1988).
- [13] Hiroyuki Hirayama, Toru Tatsumi, and Naoaki Aizaki, Selective growth condition in disilane gas source silicon molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 52, 2242 (1988).
- [14] Hiroyuki Hirayama, Masayuki Hiroi, Kazuhisa Koyama, and Toru Tatsumi. Selective heteroepitaxial growth of Si_{1-x}Gex using gas source molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 56, 1107 (1990).
- [15] Hiroyuki Hirayama, Masayuki Hiroi, Kazuhisa Koyama, and Toru Tatsumi, Heterojunction bipolar transistor fabrication using Si_{1-x}Gex selective epitaxial growth by gas source silicon molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 56, 2645 (1990).
- [16] 杨乃恒. 《真空获得设备》(第二版), 冶金工业出版社, 2001.
- [17] (法) 德拉福萨 (J. Delatosse), (法) 蒙古屯 (G. Mongodin) 著; 陈丕瑾译. 《真空技术的工程计算》, 机械工业出版社, 1985.
- [18] 陆大成, 段树坤. 《金属有机化合物气相外延基础及应用》, 科学出版社, 2009.

第三章 GeSi 材料的 GSMBE 生长

3.1 引言

GSMBE 的生长机理与传统的 SSMBE 有着很大的不同。分别为：

(1) SSMBE 的生长过程：

气体原子→表面吸附→表面迁移→外延生长

(2) GSMBE 的生长过程：

气体分子→表面吸附→配合基热解→表面迁移→外延生长

在进行材料和结构生长前，确定材料的生长参数很重要。需要确定的参数主要是：Si 的生长速率与衬底温度关系；Si 的生长速率与气源流量关系；Ge 的生长速率与 Ge 组分。

3.2 清洁Si表面的获得

GeSi 材料的生长一般是在高质量的 Si 衬底上进行的。Si 衬底在空气中会形成天然氧化膜，不易高温脱附。而且 Si 衬底在加工过程中表面会有损伤层、灰尘颗粒、金属玷污和少量油污。在进行材料生长之前首先要获得清洁的 Si 表面。

3.2.1 衬底清洗[1]

Si 衬底的清洗一般采用先去油，再 RCA 清洗的方法，如表 3.1 所示。

表 3.1 所用气源的主要参数

去油	三氯乙烯超声 5min
	丙酮超声 5min
	酒精超声 5min
	DIW 冲 5min
RCA 清洗	DHF (HF:DIW=1:1) 浸 3min, DIW 冲 5min, PTFE 容器
	APM (NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :DIW=1:1:5) 90℃水浴 20min, DIW 冲 5min
	DHF (HF:DIW=1:10) 浸 3min, DIW 冲 5min, PTFE 容器
	HPM (HCL:H ₂ O ₂ :DIW=1:1:6) 90℃水浴 20min, DIW 冲 5min

- (1) DIW: De-Ionized Water, 去离子水
- (2) APM: Ammonia Peroxide Mixture, 一号清洗液
- (3) HPM: Hydrochloric Peroxide Mixture, 二号清洗液
- (4) DHF: Diluted HF
- (5) PTFE: 聚四氟乙烯

清洗完成后, Si 衬底表面会形成一层小于 1nm 的氧化膜。该氧化膜致密、稳定, 起到钝化表面的作用。

3.2.2 衬底去气

将清洗好的衬底甩干, 装到钼块上, 送入预处理室。在 450℃ 去气 30min 以上。

3.2.3 脱氧化膜

将衬底送入生长室, 缓慢升温至 850℃, 烧 15min。

利用 RHEED 可以观察衬底表面氧化膜脱附的全过程。一般来讲, 脱膜前的衬底表面均匀覆盖着一层无定形氧化膜, 呈现晕状衍射图形; 在温度达到一定值后, 氧化膜逐渐挥发, 变薄, 并随之出现点状衍射图样; 最后, 氧化膜全部脱去, 荧光屏上显示单晶衍射图样, 在表面状况较好时, 还可以观察到清洁表面的超结构 (与材料类型, 环境及晶面有关)。点状的衍射图样起源于电子束穿透表面的三维小岛, 说明表面粗糙; 条状的衍射图样表明衬底表面已呈现原子级平整度。

Si(111)表面氧化膜脱掉后形成 7×7 再构表面的 RHEED 图案如图 3.1 所示。

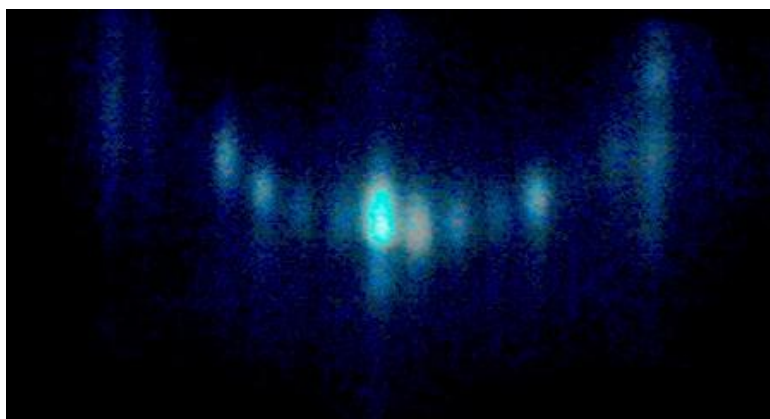


图 3.1 Si(111)表面 7×7 再构 RHEED 图案

3.3 GSMBE 的生长机理

SSMBE 加热固体或熔化的液体使材料升华或蒸发出气体原子，这些原子到达衬底表面后被表面吸附，经过一定时间的表面迁移，找到能量较低的点，经耦合进入晶格内部，实现外延生长。SSMBE 的气体原子在衬底表面的黏附系数近乎 100% 并且黏附系数与衬底温度无关。SSMBE 的生长速率由 K-Cell 控制，与衬底温度无关，衬底温度只影响材料的质量。

GSMBE 通过流量控制系统和阀门控制反应气体进入反应室，这些气体分子到达衬底表面后被表面吸附，气体分子在高温状态下分解释放配合基（主要是 H）。失去配合基的活性原子经过一定时间的表面迁移，找到能量较低的点，经耦合进入晶格内部，实现外延生长。衬底温度高使气体分子裂解效率增加，GSMBE 的生长速率由流量和衬底温度同时决定，给生长条件的控制增加了难度，这是 GSMBE 的重要缺点之一。

3.4 GSMBE 的生长参数

由于 GSMBE 与 SSMBE 在生长机理方面的不同，GSMBE 的材料生长随生长参数变化的规律与 SSMBE 有很大不同。

Si 的生长速率是通过挡片的办法粗略测量的，Ge 速率和 Ge 组分是通过 XRD 拟合得到的。两种方法得到的结果吻合。

3.4.1 Si 生长速率与生长温度关系

Shiraki 在文献[2]中论述了 GSMBE 生长速率和生长温度的关系如图 3.2 所示。在生长温度低于 700 度时，生长速率随生长温度升高而增加；生长温度高于 700 度时，生长速率不随温度变化。我们改造的 GSMBE 生长速率和生长温度的关系如图 3.3 所示，在 700 度以上生长速率稳定在 $5100 \text{ \AA/h}$ 。生长速率在 700 度以上对温度变化不敏感对 GSMBE 很重要。这与 SSMBE 在生长时的特点相同：生长速率与衬底温度无关，完全由气源流量决定。避免生长速率同时受到衬底温度和束源流量共同控制和相互干扰，更有利于把握生长条件。与 Si_2H_6 不同，用 SiH_4 作为气体源，裂解温度高，其生长速率在 900 度以下都受到衬底温度的

影响。因此，GSMBE 一般都是以 Si_2H_6 作为气源。

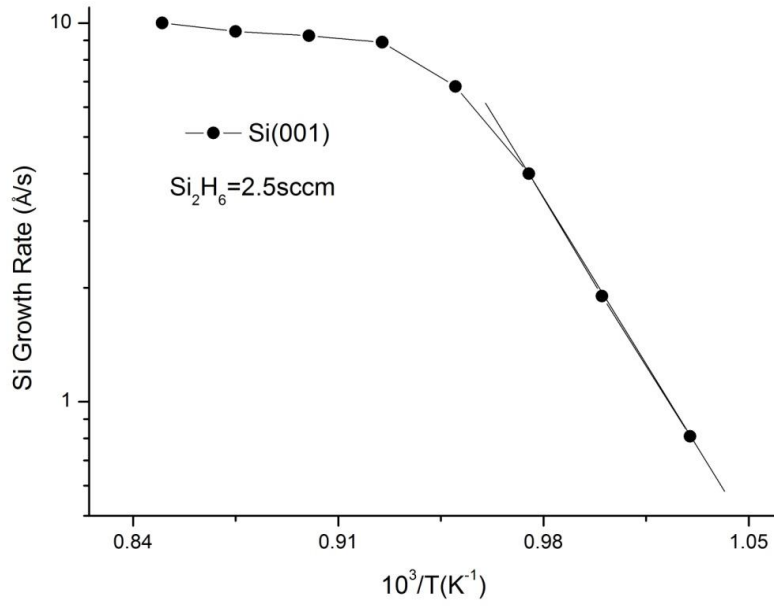


图 3.2 Shiraki 测得的生长速率与生长温度关系

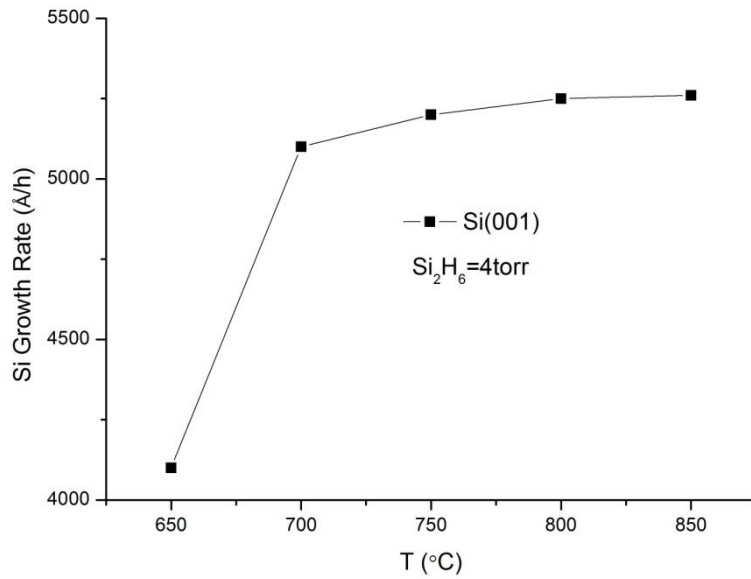


图 3.3 生长速率与生长温度关系

3.4.2 Si 生长速率与小孔前压力关系

我们在设计时目标是让生长速率与 EPC 所控制的压力成正比。由第二章，流量与小孔前的压力成正比；而在没有饱和的情况下流量又与生长速率成正比。因此，生长速率与 EPC 所控制的压力成正比。但实际情况略有差别，流量增加会降低 Si 表面 Si_2H_6 的裂解效率，使生长速率偏离线性。

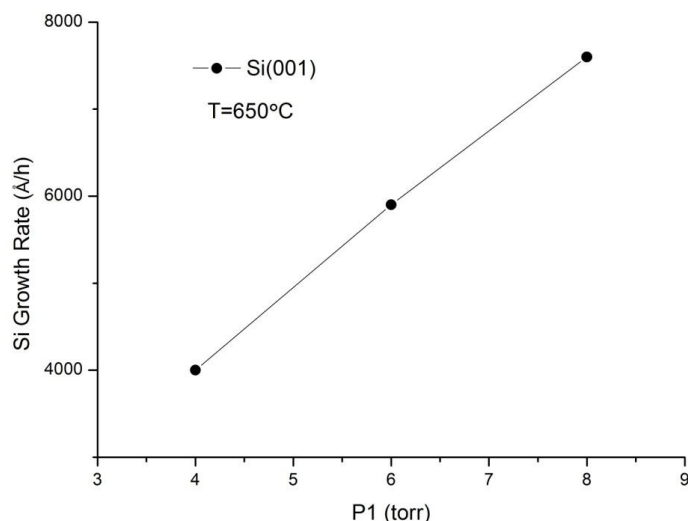


图 3.4 生长速率与压力关系

我们改造的 GSMBE 生长速率和 EPC 所控制的压力的关系如图 3.4 所示。由图可见，生长速率的线性很好。

3.4.3 Ge 生长速率 Ge 组分

在基本确定 Si 的速率后，通过 X 射线衍射（XRD: X-Ray Diffraction）测量 Ge 的速率和组分。

外延层与衬底之间的平面间距差 δd 为：

$$\frac{\delta d}{d} = -\delta\theta \cot\theta$$

其中 d 是衬底的晶格平面间距， θ 是对应的布拉格角； $\delta\theta$ 是衬底峰位和外延层峰位角位置间的距离。

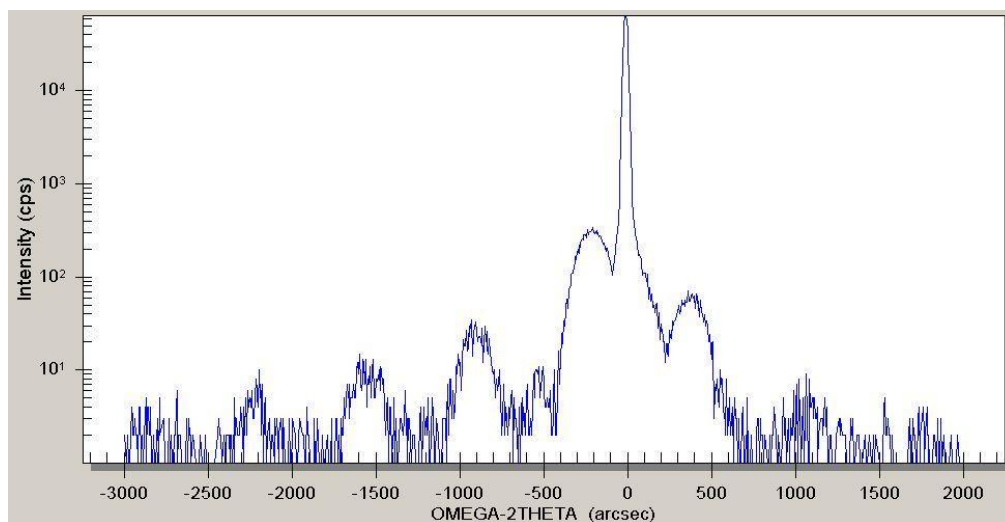


图 3.5 GeSi 超晶格的 X 射线衍射谱

利用GSMBE生长的GeSi超晶格的X射线衍射谱如图3.5所示。图中半高宽最小，强度最大的是Si衬底峰，紧邻的是GeSi超晶格的0级峰，其它为超晶格的高阶衍射峰。通过Bede PeakSplit软件计算得到超晶格中Ge组分为 $x = 0.3$ ，Ge的生长速率为 $0.6\text{\AA}/\text{s}$ 。

3.5 本章小结

外延生长之前首先要获得清洁的Si表面，需要将衬底清洗，去气和在超高真空中脱氧化膜三个过程。SSMBE和GSMBE生长机理不同，分别为：

(3) SSMBE 的生长过程：

气体原子→表面吸附→表面迁移→外延生长

(4) GSMBE 的生长过程：

气体分子→表面吸附→配合基热解→表面迁移→外延生长

本章测量了GSMBE生长的主要参数：Si的生长速率与衬底温度关系；Si的生长速率与气源流量关系；Ge的生长速率与Ge组分。

参考文献：

[1] 阙端麟，《硅材料科学与技术》，浙江大学出版社

[2] 《Silicon Epitaxy》，《Semiconductors and Semimetals》，Volume 72

第四章 量子点的生长与表征

4.1 引言

量子点中的载流子在坐标空间受到三个方向的限制,电子和空穴的库仑作用增强。限制在量子点中的载流子,其波函数在动量空间得到较大的扩展,从而削弱了动量守恒的限制,使量子点的发光特性得到提高。尤其在GeSi体系中,量子点的研究受到广泛重视。

本章介绍了量子点的生长机理和生长方法,各生长条件变化对量子点影响,量子点的多种表征方法。在表征方法中重点介绍了AFM、TEM、RHEED和PL方法。

AFM是测量大范围自组织量子点形貌和密度的最直接方法;TEM是测量量子点形状、内部应力及位错的方法;RHEED可以对量子点的形成过程及量子塔形岛的侧面方向进行原位分析;PL是研究量子点能带结构和载流子复合机制的方法。将多种表征相结合可以对量子点特性进行全方位研究。

利用气源分子束外延设备(MBE)制作了GeSi自组装量子点样品。利用原子力显微镜(AFM)和光致荧光(PL)光谱研究了量子点的形貌和光学性质。气源MBE在较低温度下生长的量子点材料具有较高的量子点覆盖度。200K以下载流子以局域激子形式束缚在量子点中,激子束缚能约为17meV。升温至200K,载流子的输运过程发生变化。对量子点PL积分强度与温度关系曲线进行拟合得到量子点中空穴跃迁至浸润层的热激活能为129meV。

4.2 量子点的生长

薄膜形成的理论研究指出,在固体表面上各类薄膜材料的生长大体可以分为三种模式,即逐层生长(Frank-van der Merwe)模式、岛状生长(Volmer-Weber)模式以及先层状后岛状生长(S-K: Stranski-Krastanov)模式。GeSi 量子点的自组装(self-assembled)生长属于S-K生长模式。

一般S-K生长过程可以简单分为3个阶段:(1)浸润层(Wetting Layer)生长阶段;(2)无位错共度岛的形成和演化;(3)位错岛的形成和演化。

S-K生长模式是一个应变能和表面能相互制约的热力学动态平衡过程。浸

润层生长超过某一临界值（临界厚度）之后出现三维岛状生长。这个过程中，由于距离衬底表面较远的生长层受到衬底材料的束缚力较弱，因此在岛状生长结构中，尤其是在岛的表面附近，生长薄膜的晶格常数与其固有的晶格常数值大体相当，这样就大大减小了应变能量。但岛的结构仍是由一层层的平面形成的，而且在岛的表面存有大量台阶。由于晶格常数的弛豫而使岛状结构面积增加，导致了表面能量的增加。生长过程保持应变能与表面能之和最小的状态。

临界厚度与 GeSi 层 Ge 组分相关，Ge 组分高失配度高，临界厚度小。People 通过动力学模型得到的临界厚度 h_c 为[1]：

$$h_c = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{f_m^2} \ln \left(\frac{h_c}{0.4} \right)$$

自组织生长量子点的关键是：（1）减小量子点的尺寸（2）增加量子点的密度（3）提高量子点的均匀性。

量子点的性质如量子点的尺寸、密度、均匀性、形状等，与生长参数有很大的关系。

4.2.1 生长温度对Ge量子点的影响

随温度的升高，量子点的PL发光峰位发生红移。原因在于在高温下原子的扩散长度增加，量子点的尺寸随温度升高变得更大。进一步升高生长温度，导致量子点PL发光峰位发生蓝移。这时需要考虑温度升高导致的Ge原子脱附及Si原子和Ge原子的互扩散，量子点的Ge组分降低。

4.2.2 生长速率对Ge量子点的影响

在较低的生长速率下原子具有较长的迁移时间，这有利于形成更大尺寸、更均匀的Ge量子点，并且Ge量子点中具有更高的Ge组分。因此低生长速率下的形成的量子点的尺寸较大，密度均匀，PL发光峰波长较长。

4.2.3 中断对Ge量子点的影响

中断生长也是为了增加吸附原子的迁移时间。与低生长速率相同，有利于形成更大尺寸、更均匀的Ge量子点，并且Ge量子点中具有更高的Ge组分。中断使量子点的尺寸变大，密度均匀，PL发光峰红移。

4.3 量子点的表征方法

对于量子点的研究，目前较为常用的研究方法有：AFM、TEM、RHEED、Raman、XRD和PL。

4.3.1 AFM

原子力显微镜（AFM：Atomic Force Microscopy）是测量大范围自组织量子点形貌和密度的最直接方法。本论文使用的是本原公司CSPM系列扫描探针显微镜系统。从AFM俯视图很容易获得量子点的形状、尺寸和面密度等信息。

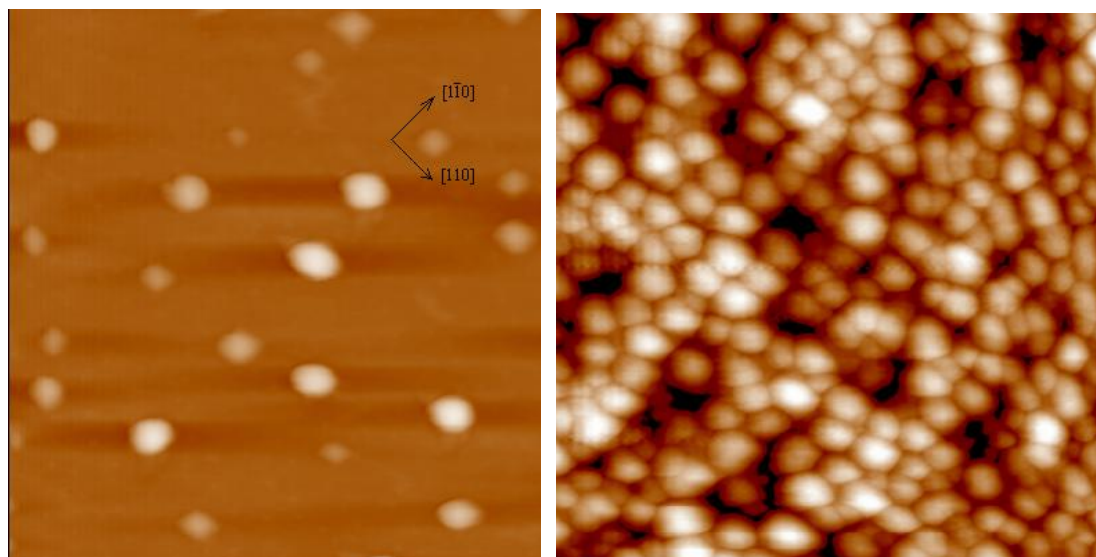


图4.3 Ge量子点AFM图

Si (001)衬底上量子点AFM图如图4.3所示，左图为低密度Ge量子点，右图为高密度GeSi量子点。两幅AFM图的尺寸均为 $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ 。一般用AFM方法测量得到的量子点尺寸比实际尺寸略大，用AFM方法测量量子点尺寸时要考虑针尖的大小。

在图4.3左图中有两种尺寸的量子点：尺寸大的量子点为圆型（dome），直径190nm（实测），高度25nm；尺寸小的量子点为金字塔型（hut），底边长130nm（实测），高度10nm。对于小尺寸的量子点，底边是沿着 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向，如图中箭头所示。生长过程先是形成小尺寸金字塔型的量子点，小点逐渐长大合并形成大尺寸圆型量子点。

图4.3右图中为高密度的圆形量子点。由图可知，量子点的密度为 $8 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，底边直径100nm，高度平均10nm。量子点密度很大并且点与点之间距

离很近，具有如此高覆盖度的量子点是其它文献中未曾报道过的。量子点高覆盖度的原因是硅烷和锗烷在635度较低的温度下裂解不完全，导致表面原子迁移能力降低的结果。

用AFM方法测量量子点尺寸时要考虑AFM针尖的影响[2]。

4.3.2 TEM

透射电子显微镜（TEM: Transmission Electron Microscopy）是测量量子点形状、内部应力及位错的方法。本论文使用的是JEM-2010型透射电子显微镜。

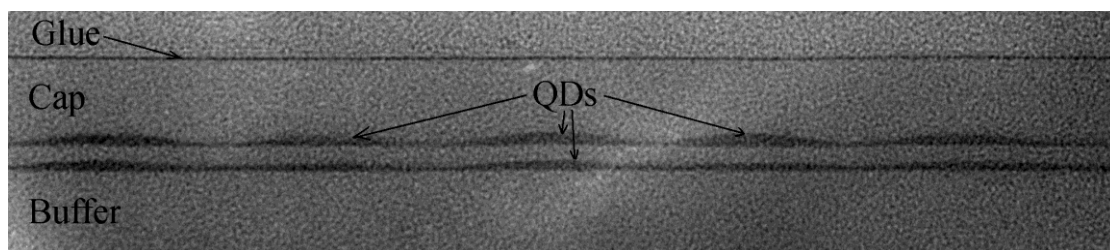


图4.4 两层GeSi量子点TEM

GeSi量子点的TEM如图4.4所示。量子点直径80nm，高5nm，两层量子点中间间隔6nm的Si间隔层（Spacer）。在生长方向上两层量子点由于应力传递产生自对准效应，这种效应在Si间隔层厚度大于500nm时才基本消失。

量子点[110]方向选区电子衍射谱如图4.5所示。

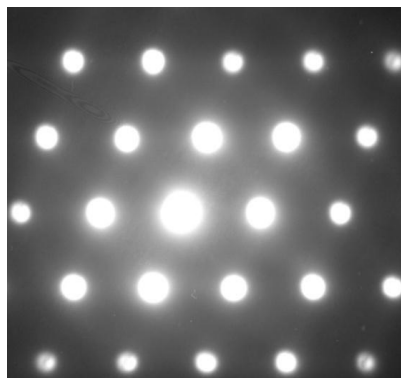


图4.5 GeSi量子点[110]方向选区电子衍射

4.3.3 RHEED

RHEED可以对量子点的形成过程及金子塔形岛的侧面方向进行原位分析。

Si (001)衬底上Ge量子点生长过程中RHEED图案变化如图4.6所示。在整个变化过程中保持RHEED的观察方向为样品的[110]方向。在Si缓冲层生长的过程中，

RHEED图案中 2×1 重构线清晰；随着Ge浸润层的厚度不断增加， 2×1 重构变模糊直到消失，仅留下主线；当Ge浸润层厚度超过临界厚度时，量子点产生并造成表面粗糙，主线变成不连续的短线，并逐渐变短成为亮点。

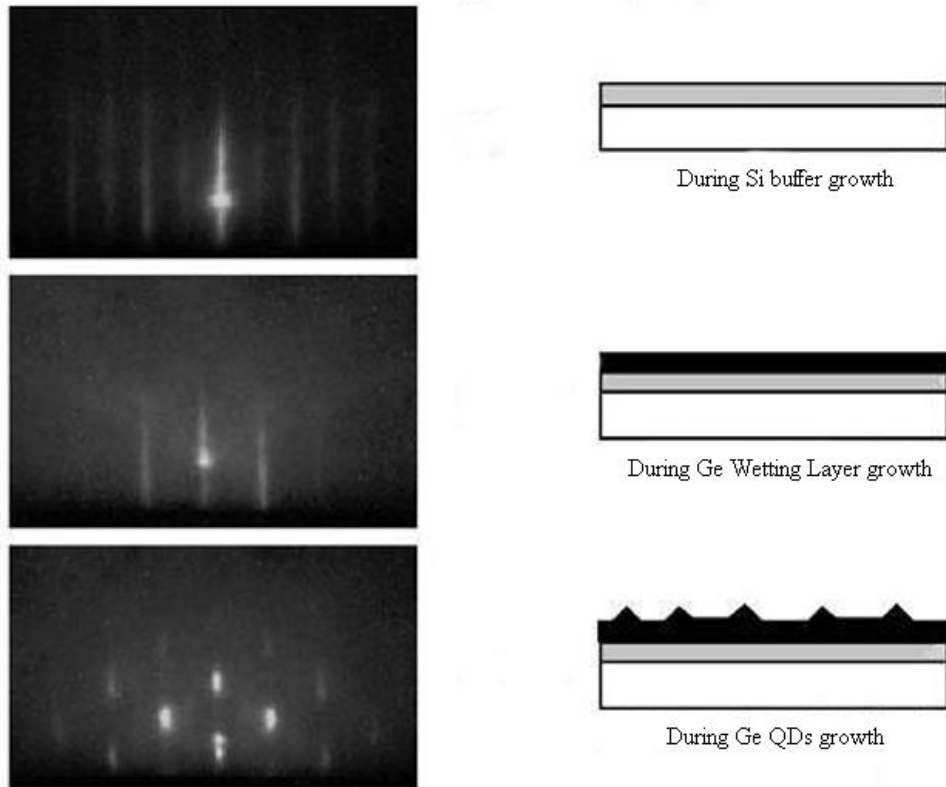


图4.6 量子点生长过程RHEED的变化

线状的衍射图样表明样品表面已呈现原子级平整度；点状的衍射图样起源于电子束穿透表面的三维小岛，RHEED图样为量子点晶体的电子衍射，与 $[110]$ 方向的TEM选取电子衍射相同。点状的衍射图样说明表面粗糙，电子束穿过量子点衍射的示意图如图4.7所示。

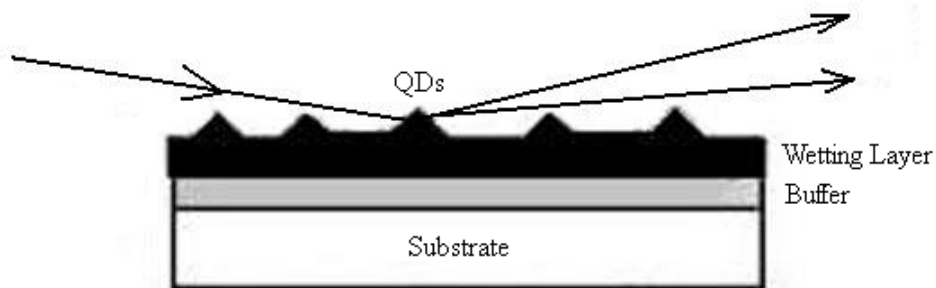


图4.7 电子束穿过量子点

样品表面形成金字塔型Ge岛时，RHEED衍射图样出现箭头。箭头的边垂直于岛的侧面。由箭头的方向可以计算出岛的侧面方向。岛的侧面方向为 $\{105\}$ 或

{113}[3]。

4.3.4 PL

光荧光（PL: photoluminescence）是研究量子点能带结构和载流子复合机制的方法。由PL测量过程中变化参量不同进一步细分为：变温PL、变功率PL、时间分辨PL（TRPL : Time-resolved Photoluminescence）、空间分辨PL（ μ -PL : Space-resolved Photoluminescence）等。

4.3.4.1 PL 设备结构

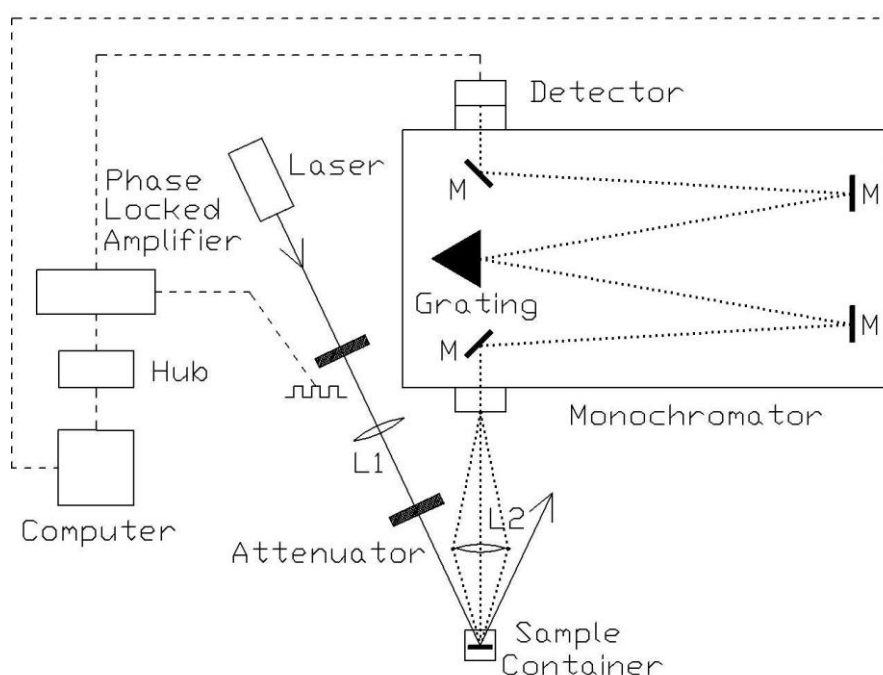


图4.8 PL系统基本结构示意图

PL系统的基本结构如图4.8所示。本论文使用的单色仪是Spectra-Pro 500i型，内置三个反射光栅（Grating）：600g/mm、1800g/mm和2400g/mm。激光器为光谱物理（Spectra-Physics）的532nm波长200mW的半导体激光器。探测器采用InGaAs材料作为光电接收器，热电制冷（TC: Thermoelectric Cooling），光谱响应范围如图4.9所示。样品装在高真空腔体内，用液态He压缩机制冷，样品温度可以达到10K，并可以加热实现10K到室温的连续控制。锁相放大器和展波器使测量信号的信噪比得到提高。通过衰减器（Attenuator）可以使激光功率从2mW到100mW连续变化。由展波器调制后的激光经透镜L1聚焦在样品表面，焦斑半

径满足 $\omega = \omega_0 F / \sqrt{(1-F)^2 + f^2}$ ，其中 f 为产生高斯光束的共焦腔参数， ω_0 为高斯光束的腰斑半径， ω_0 和 f 满足 $\omega_0 = \sqrt{\lambda f / \pi}$ ， F 为透镜焦距， l 为腰斑到透镜的距离[4]。透镜的焦距越小，聚焦的焦斑越小；光束在经透镜聚焦之前，传输的距离越长焦斑越小。样品中由入射光激发产生的电子和空穴复合发光，经过 L2 会聚进入单色仪。

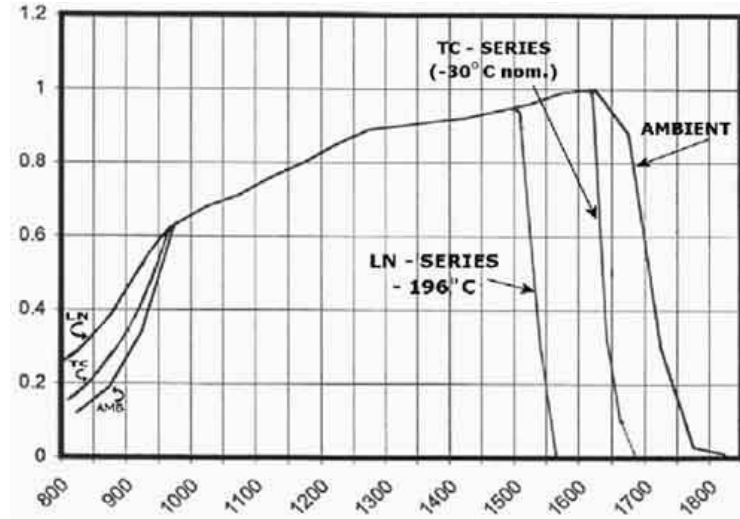


图4.9 InGaAs探测器光谱响应范围

4.3.4.2 变激光功率 PL

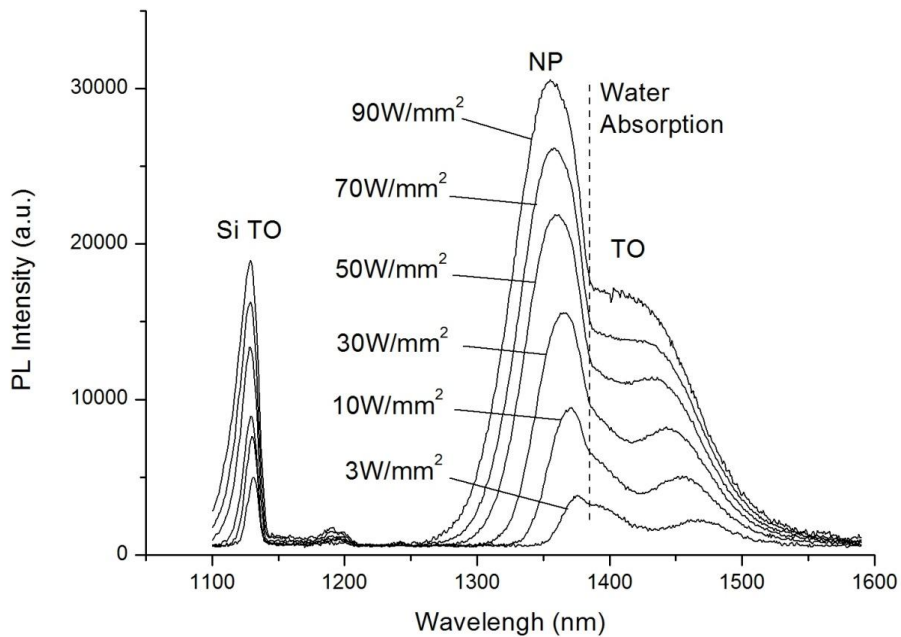


图4.10 量子点在不同激发功率下的PL谱

图4. 10为25K温度下量子点在不同激发功率下的PL谱。右边的宽谱为量子点的发光谱，由两部分叠加而成：位于1450nm的长波长部分（低能端）为量子点的TO峰；位于1350nm的短波长部分（高能端）为量子点的NP峰。图中虚线位置所示是水汽吸收所造成的强度减弱，对PL强度的影响较小。这些水汽存在于真空样品腔以外的空气中。水汽吸收的位置不随激光功率和波长变化，吸收最强的波长为1386nm，对应能量894meV。量子点的内部能级为 δ 函数形式，其发光谱应该为单一波长。由于自组织量子点的尺寸不均匀，不同尺寸量子点的发光谱不同，所以大量量子点发光谱叠加使发光谱展宽。

在图4. 10中，量子点的发光谱随着激发功率增加而展宽，并且谱线展宽仅出现在高能端。这说明了量子点内的复合主要以态密度随能量的指数变化的局域激子复合的形式进行[5,6]。锗组分为0.3的GeSi/Si量子点结构，价带空穴位于富锗组分的量子点中。而导带的情况则复杂的多，GeSi与Si异质结之间的带阶很小，由于电子受到空穴的库仑作用，电子也主要位于GeSi层中。电子和空穴束缚在一起，形成局域激子。局域激子局域态中的填充能量随激子密度的增加而提高。

量子点的发光谱随着激发功率增加而峰位蓝移，这可能是两种因素共同作用的结果。高激发功率激发产生的大量载流子使基态达到饱和，多余的载流子在高能量的激发态复合发光使光谱峰位蓝移；高激发功率激发产生的大量载流子使大尺寸量子点的基态饱和，多余的载流子在高能量的小尺寸量子点内复合发光使光谱峰位蓝移。

4. 3. 4. 3 变温度 PL

图4. 11为90W/mm²的激发功率密度下，量子点在不同温度的PL谱。在变温过程中没有发现峰位的明显移动。在200K以下随温度升高，量子点PL谱的峰值强度减弱，但PL谱的积分强度几乎没有变化；PL谱高能端展宽补偿了峰值强度的减弱；硅TO峰的强度在逐渐减弱。在200K以上继续升高温度，量子点PL谱的积分强度迅速减弱；同时，浸润层发光和硅TO峰的强度却逐渐增强。

在200K温度附近，材料中载流子的输运过程发生了明显的变化。温度低于200K时，激光在Si势垒层激发产生的载流子直接被量子点俘获，电子和空穴在库仑作用下形成激子，激子复合形成量子点的激子发光峰。200K温度对应的热能kT大约为17meV，与局域激子的束缚能接近[7]。在温度高于200K时，激子的

稳定状态被打破，导带中的电子由于没有势垒的限制离开GeSi层，使GeSi层中参与复合的电子数量减少，导致量子点PL谱的积分强度迅速减弱。离开GeSi层的电子进入浸润层和Si势垒中，与其中的空穴复合使浸润层和Si势垒层的PL谱发光增强。

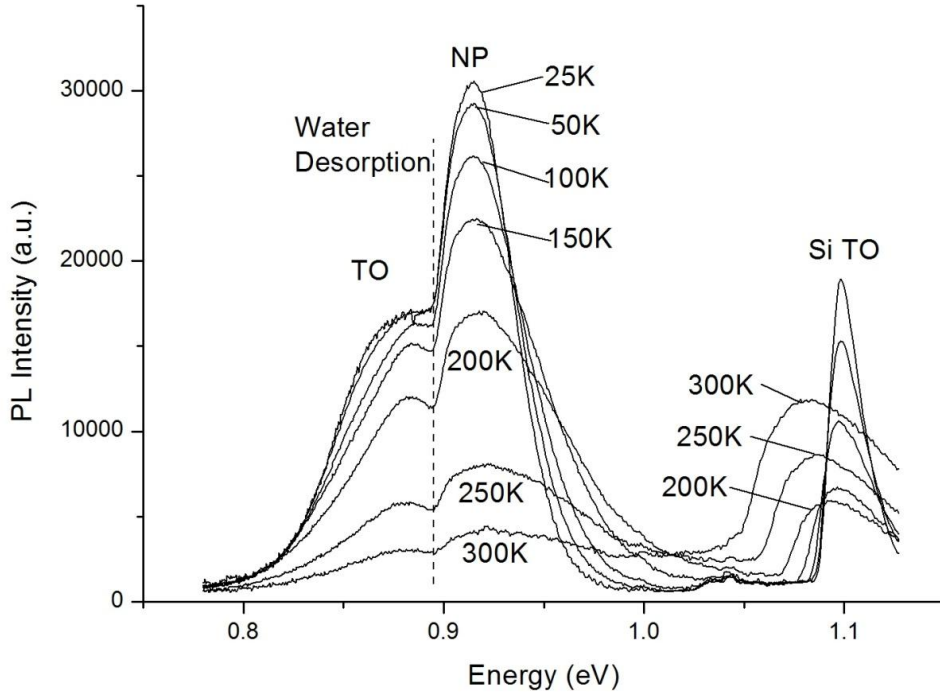


图4.11 量子点在不同温度下的PL谱

随着温度升高，量子点发光谱的强度减弱。这起源于量子点内的载流子会因为热激发而逃逸到浸润层或Si势垒层内，从而降低电子空穴对的复合发光几率，这种机制称为热淬灭（Thermal Quenching）。图4.12为量子点的PL光谱积分强度（Integrated Intensity）与温度关系曲线（Arrhenius Plot），以 $1/kT$ 为横坐标，用方程

$$I_{PL} \propto [1 + C \exp(-E_a / kT)]^{-1} \approx C^{-1} \exp(E_a / kT)$$

对曲线拟合[8,9]，得到PL积分强度热淬灭的激活能 E_a 为129meV。文献[9]对不同锗组分的GeSi量子阱的热淬灭激活能 E_a 总结出公式 $E_a + E_{NP} = 1155 \text{ meV}$ 。我们的量子点样品的NP峰的能量 E_{NP} 为925meV，而激活能 E_a 为129meV小于文献[9]的预测230meV，这说明量子点中载流子并不是直接跃迁至Si势垒层，而是跃迁到了低锗组分的浸润层，再进一步进入Si势垒层。

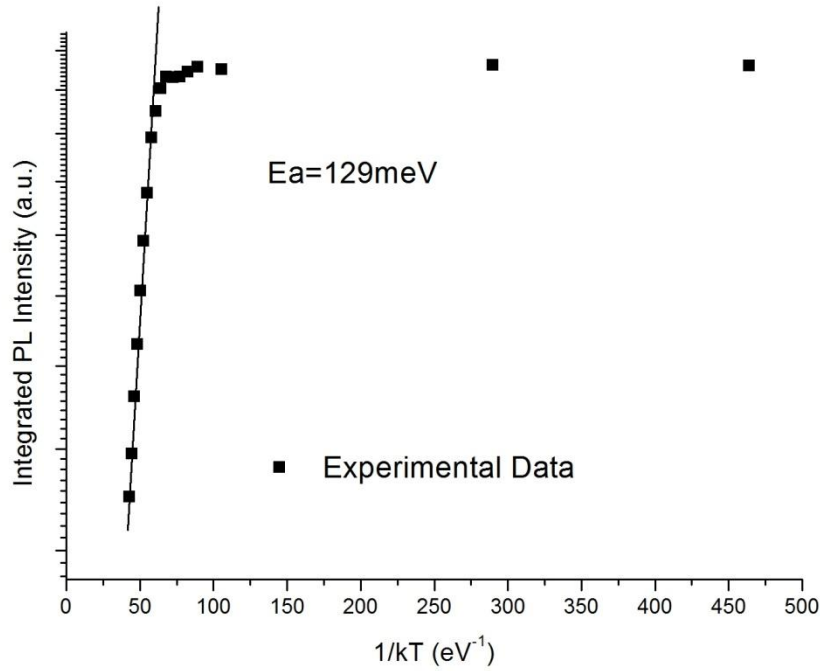


图4.12 GeSi量子点不同温度下的PL积分强度的Arrhenius图

4.4 本章小结

本章介绍了量子点的生长机理和生长方法，各生长条件变化对量子点影响，量子点的多种表征方法。在表征方法中重点介绍了AFM、TEM、RHEED和PL方法。

AFM是测量大范围自组织量子点形貌和密度的最直接方法；TEM是测量量子点形状、内部应力及位错的方法；RHEED可以对量子点的形成过程及金子塔形岛的侧面方向进行原位分析；PL是研究量子点能带结构和载流子复合机制的方法。将多种表征相结合可以对量子点特性进行全方位研究。

利用气源分子束外延设备（MBE）制作了GeSi自组装量子点样品。利用原子力显微镜（AFM）和光致荧光（PL）光谱研究了量子点的形貌和光学性质。气源MBE在较低温度下生长的量子点材料具有较高的量子点覆盖度。200K以下载流子以局域激子形式束缚在量子点中，激子束缚能约为17meV。升温至200K，载流子的输运过程发生变化。对量子点PL积分强度与温度关系曲线进行拟合得到量子点中空穴跃迁至浸润层的热激活能为129meV。

参考文献：

- [1] R. People, J. Appl. Phys. 59, 3296 (1986)

- [2] 盛箴, 蒋最敏, 陆昉, 黄大鸣, 《硅锗超晶格及低维量子结构》, 上海科学技术出版社, 2004
- [3] J.-M. Baribeau¹, X. Wu, N. L. Rowell and D. J. Lockwood, J. Phys.: Condensed. Matter. 18, R139 (2006)
- [4] 俞宽新, 江铁良, 赵启大, 《激光原理与激光技术》, 北京工业大学出版社, 2003
- [5] L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt¹, J. C. Sturm, et al, Appl. Phys. Lett. 60, 3174 (1992)
- [6] X. H. Liu, D. M. Huang, Z. M. Jiang, et al, J. Phys.: Condensed. Matter. 8, 3947 (1996)
- [7] B. V. Kamenev, L. Tsybeskov, J. -M. Baribeau and D. J. Lockwood, Phys. Rev. B 72, 193306-1 (2005).
- [8] M. Wachter, F. Schaffler, H. -J. Herzog, et al. Photoluminescence of high-quality SiGe quantum wells grown by molecular beam epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett. 63, 376 (1993).
- [9] H. Sunamura, Y. Shiraki, S. Fukatsu. Growth mode transition and photoluminescence properties of Si_{1-x}Ge_x/Si quantum well structures with high Ge composition. Appl. Phys. Lett. 66, 953 (1995).

第五章 GeSi 量子点的应力分布与反常光荧光

5.1 引言

本章讨论了 Ge 的能带结构在四方应力下的变化规律，对 Si(001)衬底上外延应变 Ge 薄膜的能带结构进行了具体的计算。以此为基础，分析了 Ge 量子点结构的应变分布，给出了价带在 Ge 量子点与浸润层之间存在微小势垒的结论。这个势垒在低温时能够抑制空穴从浸润层进入量子点，对尺寸较大的 Ge 量子点的反常的光荧光（PL）现象给出较好的解释。理论计算得到的势垒高度与通过实验数据计算得到的势垒高度吻合较好。

量子点的反常光荧光现象同样出现在 InAs/GaAs[1][2]和 CdTe/ZnTe[3]等其他材料体系的结构中。本章内容对 Ge 量子点的光荧光与量子点的应力分布进行了深入讨论，其结论同样适用于其他材料体系。

5.2 四方应力对 Ge 的能带结构的影响[4]

Ge 导带的能谷在布里渊区L点，为八重简并。(001)方向四方对称双轴应力只改变导带的平均位置，不改变简并状态。由于 $a_c^L = -1.54\text{eV}$ 为负值，Ge 晶格在受到压应力时体积减小，L点的能谷将向上移动；Ge 晶格在受到张应力时体积增加，L点的能谷将向下移动。

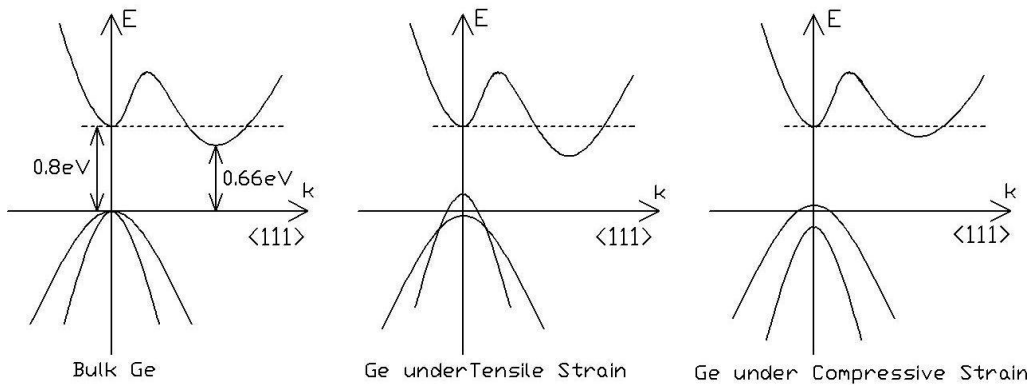


图5.1 (001)方向四方对称双轴应力对Ge能带结构影响

Ge 的价带为轻重空穴的简并态。(001)方向四方对称双轴应力改变价带的平均位置，同时改变价带的简并状态。由于 $a_v = 1.24\text{eV}$ ，Ge 晶格在受到压应力时，价带平均位置将向下移动；Ge 晶格在受到张应力时，价带平均位置将向上移动。

同时，双轴应力还打破了轻重空穴的简并态。在压应力作用下，重空穴带将位于带边；在张应力作用下，轻空穴带将位于带边。(001)方向四方对称双轴应力对 Ge 能带结构的影响如图 5.1 所示。

以上讨论限于较小的应力条件下。在较大的(001)方向压应力作用下 Ge 导带的变化比较复杂，如图 5.2 所示。由于 Ge 导带 Δ 能谷的形变势能 $a_c^\Delta = 2.15\text{eV}$ 为正值，L能谷的形变势能 $a_c^L = -1.54\text{eV}$ 为负值，随着压应力的增加，体积减小，L能谷会向上移动而 Δ 能谷会向下移动。当应变足够大， Δ 能谷将位于L能谷下方。在(001)方向压应力下 Δ 能谷的分裂将使导带 Δ 能谷进一步降低。

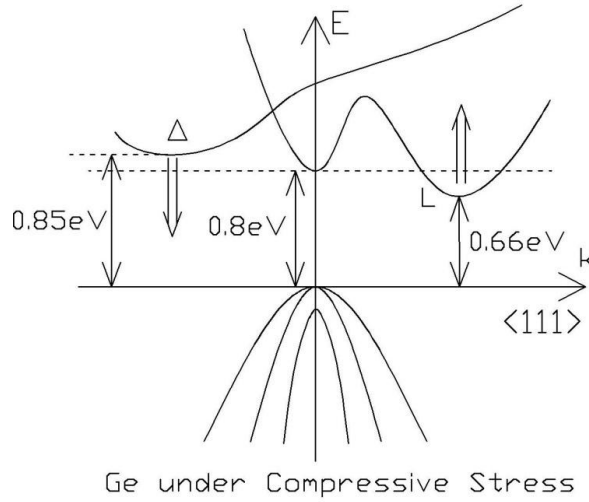


图5.2 (001)方向压应力对Ge能带结构影响

5.3 Si (001) 上 Ge 薄膜的能带结构

Si 的晶格常数为 $a_{\text{Si}} = 5.431\text{\AA}$ ，Ge 的晶格常数为 $a_{\text{Ge}} = 5.658\text{\AA}$ 。Ge 薄膜在 Si(001)方向共度生长，水平方向的应变 $\varepsilon_{\parallel} = (a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}})/a_{\text{Ge}} = -0.040$ ，垂直方向的应变 $\varepsilon_{\perp} = -2(C_{12}/C_{11})\varepsilon_{\parallel} = 0.030$ ，则 Ge 薄膜在 k 空间L点的能隙为：

$$E_{\text{g}}^L = E_{\text{g}} + a_{\text{g}}^L \frac{\Delta V}{V} = E_{\text{g}} + a_{\text{g}}^L (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = 0.799\text{eV}$$

Ge 薄膜在 k 空间 Δ 方向的能隙为：

$$E_{\text{g}}^{\Delta} = E_{\text{g}} + a_{\text{g}}^{\Delta} \frac{\Delta V}{V} = E_{\text{g}} + a_{\text{g}}^{\Delta} (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = 0.7845\text{eV}$$

可见，Ge 薄膜在 k 空间 Δ 方向的能隙小于L点的能隙。Si (001)上应变 Ge 薄膜的能带结构与未应变和较小应变下 Ge 薄膜的能带结构完全不同。Si (001)上应变 Ge 薄膜的能带中导带底部位于 Δ 方向。在 Si (001)晶格产生的压应力作用下，L能

谷的能量升高:

$$\Delta E_{c,av}^L = a_c^L \frac{\Delta V}{V} = a_c^L (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = 0.077 \text{ eV}$$

Δ 能谷的能量降低:

$$\Delta E_{c,av}^{\Delta} = a_c^{\Delta} \frac{\Delta V}{V} = a_c^{\Delta} (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = -0.108 \text{ eV}$$

L能谷和 Δ 能谷变化的总和为**185meV**。而在未应变 Ge 中, Δ 能谷能隙为**0.85eV**, L能谷能隙为**0.67eV**, 如图 2.7。L能谷向上移动的能量和 Δ 能谷向下移动的能量总和大于未应变 Ge 中L能谷和 Δ 能谷的能量差。最终使 Si (001) 上应变 Ge 薄膜的导带底部位于 Δ 方向。

Si (001) 晶格产生的双轴压应力还使应变 Ge 薄膜的 Δ 能谷分裂。[001]方向的能谷能量升高:

$$\Delta E_c^{001} = \frac{2}{3} \Xi^{\Delta} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) = 0.4396 \text{ eV}$$

[100]和[010]方向的能谷降低:

$$\Delta E_c^{100,010} = -\frac{1}{3} \Xi^{\Delta} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) = -0.2198 \text{ eV}$$

Si (001) 晶格产生的双轴压应力还使应变 Ge 薄膜的价带平均位置移动, 并使轻重空穴分裂。价带平均位置的变化为:

$$\Delta E_{v,av} = a_v \frac{\Delta V}{V} = a_v (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = -0.062 \text{ eV}$$

形变产生的 δE 为:

$$\delta E^{001} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) = -0.357 \text{ eV}$$

价带分裂为:

$$\Delta E_{v,LH} = -\frac{1}{6} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E + \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E + \frac{9}{4} (\delta E)^2 \right]^{1/2} = 0.122 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{v,HH} = \frac{1}{3} \Delta_0 - \frac{1}{2} \delta E = 0.274 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{v,SO} = -\frac{1}{6} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E - \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E + \frac{9}{4} (\delta E)^2 \right]^{1/2} = -0.395 \text{ eV}$$

Si (001) 上应变 Ge 薄膜的能带结构示意图如图 5.3 所示。与 Ge 的体材料不同, Si (001) 上应变 Ge 薄膜的导带底在 Δ 方向并分裂为两组能态: 沿生长方向二

度简并的 $\Delta_{\perp}$ 态 (ΔE_c^{001}) 和平行于界面方向的四度简并的 $\Delta_{\parallel}$ 态 (ΔE_c^{100} 和 ΔE_c^{010})。 $\Delta_{\parallel}$ 态向下偏移, 能量更低, 处于导带带边位置。应变 Ge 薄膜的价带也分裂为轻重空穴带, 重空穴 (HH) 的偏移量大于轻空穴 (LH) 的偏移量, 所以重空穴带位于价带带边位置。

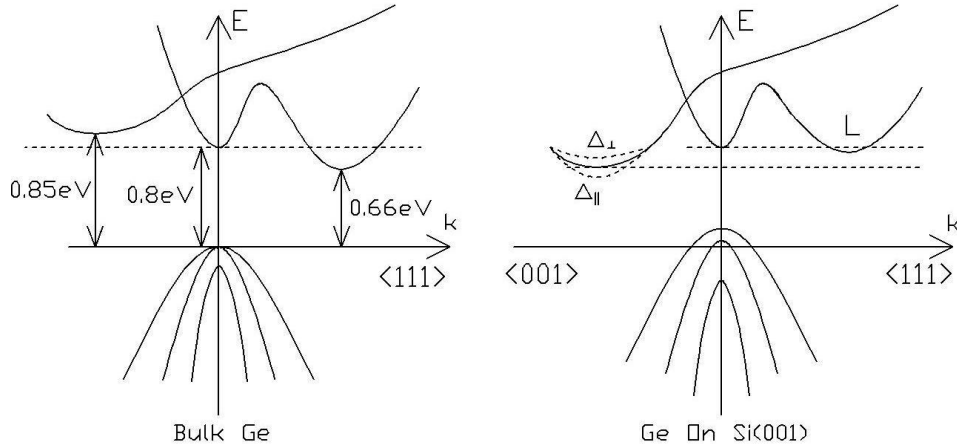


图 5.3 Si(001)上应变 Ge 薄膜的能带结构示意图

Si (001) 上应变 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的能带结构随 Ge 组分 x 的变化如图 5.4 所示 [5]。在 Si (001) 的压应力作用下, 无论 Ge 组分如何变化, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的导带底部始终在 Δ 方向, 并且 $\Delta_{\parallel}$ 态始终处于带边位置; Si (001) 上应变 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的的价带轻重空穴处于分裂状态, 重空穴始终位于带边位置。

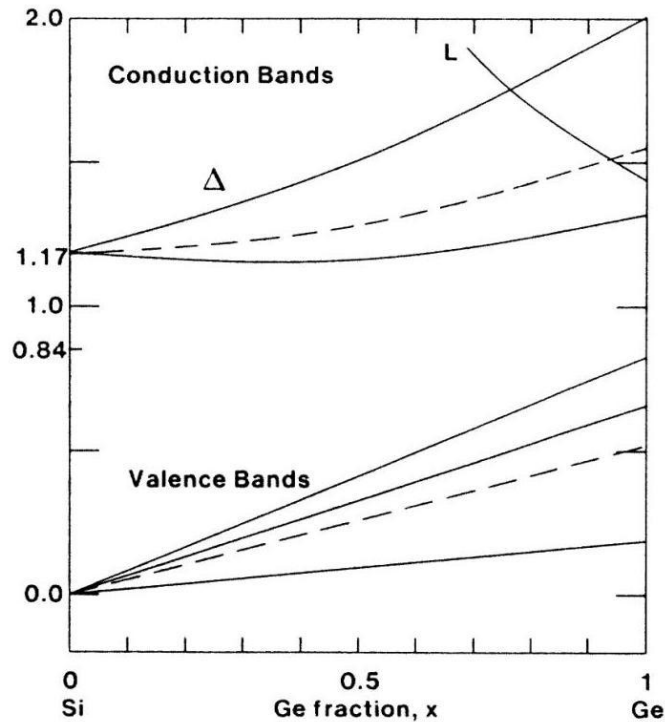


图 5.4 Si(001)上应变 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的能带结构随 Ge 组分 x 变化

5.4 Si (001) 上 Ge 量子点的应变分布[6]

在文献[6]中,用同步辐射 X 射线对 Ge 量子点样品以不同入射角掠入射得到 (220) 面衍射曲线如图 5.5 所示, 在 Si (220) 峰两边各有一个比较弱的宽峰。经过分析可得: 这两个峰位分别对应图 5.6 中 Ge 量子点的 S_I 区域和 S_{II} 区域。 S_I 区域平行于界面方向晶格常数比 Si 的晶格常数大 **1.2%**, S_{II} 区域平行于界面方向晶格常数比 Si 的晶格常数小 **0.8%**。量子点由 Ge 组分为 **55%** 的 GeSi 合金组成。

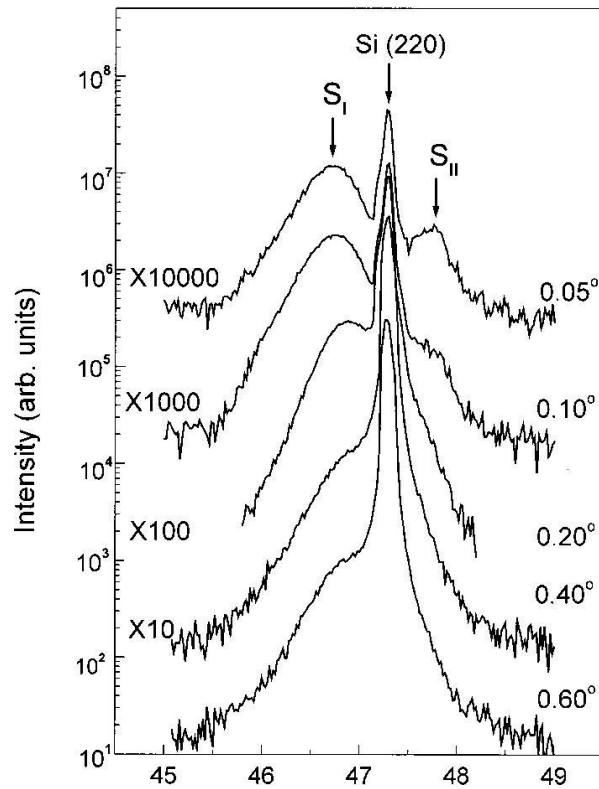


图 5.5 Ge 量子点略入射(220)面 X 射线衍射曲线

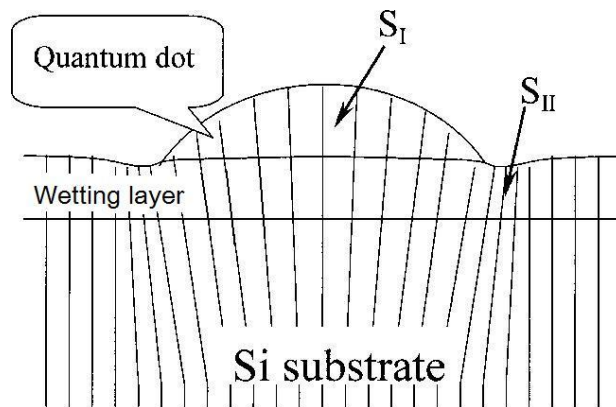


图 5.6 Ge 量子点的应变分布

样品在激光的照射下,吸收光子产生光生载流子。量子点对载流子有较大的

束缚能力。载流子在从浸润层向量子点中迁移过程中途经 S_{II} 区域，而 S_{II} 区域的晶格在平行于界面方向比浸润层中的晶格受到更大的压应力，因此 S_{II} 区域的能带结构也受到影响，进而影响载流子的输运过程。

$Ge_{0.55}Si_{0.45}$ 体材料的晶格常数可由 Vegard 定则 $a_{GeSi} = (1-x)a_{Si} + xa_{Ge}$ 计算得到 $a = 5.556\text{\AA}$ ，Ge 薄膜在 Si(001)方向共度生长，水平方向的应变 $\varepsilon_{||} = (a_{Si} - a)/a = -0.0225$ ，垂直方向的应变 $\varepsilon_{\perp} = -2(C_{12}/C_{11})\varepsilon_{||} = 0.0171$ ，其中 C_{12} 和 C_{11} 为用线性内插法获得的 $Ge_{0.55}Si_{0.45}$ 材料的弹性常数 $C_{12} = 55.4$ 和 $C_{11} = 145.4$ 。通过线性内插法可以获得 $Ge_{0.55}Si_{0.45}$ 的形变势能如表 5.1 所示。

表 5.1 $Ge_{0.55}Si_{0.45}$ 的形变势能

	a_c^{Δ}/eV	a_c^L/eV	a_v/eV	b/eV	Ξ^{Δ}/eV
$Ge_{0.55}Si_{0.45}$	3.06	-1.14	1.79	-2.46	9.30

在量子点与浸润层之间的 S_{II} 区域， $\varepsilon_{\perp}$ 受到浸润层的纵向限制，形变与浸润层相同； $\varepsilon_{||}$ 受到量子点的挤压与浸润层相比有0.8%的压应变。则可以计算这0.8%的压应变使能带的平均位置的移动。导带 Δ 能谷相对于浸润层变化：

$$\Delta E_{c,av}^{\Delta} = a_c^{\Delta} \frac{\Delta V}{V} = 2a_c^{\Delta} \varepsilon_{||} = -0.049\text{eV}$$

价带平均位置相对于浸润层变化：

$$\Delta E_{v,av} = a_v \frac{\Delta V}{V} = 2a_v \varepsilon_{||} = -0.029\text{eV}$$

导带平均位置下移49meV，价带平均位置下移29meV。

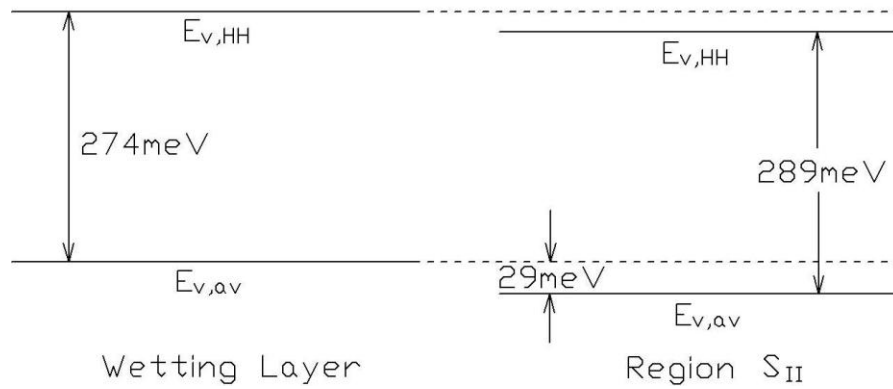
S_{II} 区域0.8%压应变使能带进一步分裂。导带带边 $\Delta_{||}$ 态将进一步向下移动，使电子在 S_{II} 区域能量比在浸润层的能量低。 S_{II} 区域中价带带边的重空穴带相对于平均位置的移动为：

$$\Delta E_{v,HH} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E = 0.289\text{eV}$$

其中

$$\delta E^{001} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{||}) = -0.384\text{eV}$$

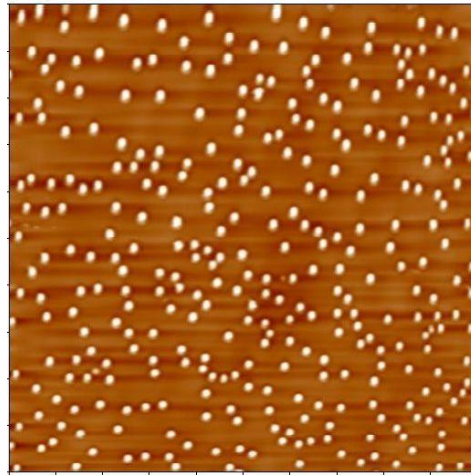
浸润层和 S_{II} 区域的价带能级示意图如图5.7所示。价带平均位置相对于浸润层下移29meV，重空穴带偏移平均位置289meV，可以得到 S_{II} 区域的重空穴带比浸润层的重空穴带下移14meV。价带带边下移使 S_{II} 区域形成一个14meV大小的势垒 E_b 。


 图 5.7 浸润层和 S_{II} 区域的价带能级示意图

5.5 Ge 量子点的反常 PL

量子点样品的制备在改装的 GSMBE 中进行。首先在 650°C 生长 $500\text{\AA}$ 的 Si 缓冲层 (Buffer Layer)，Ge 量子点的生长在 750°C 进行，最后生长 $300\text{\AA}$ 的 Si 盖帽层 (Capping Layer)。在较高的温度生长 Ge 量子点有助于 Ge 原子的迁移和大尺寸量子点的形成。

在同样条件下未生长盖帽层的量子点样品的 AFM 形貌图如图 5.8 所示。图片尺寸为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。从图中可见 Ge 量子点的分布比较均匀，但密度很小，大约为 $3.9 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。量子点为圆型 (dome)，直径 220nm，高度 25nm。


 图 5.8 750°C 生长的 Ge 量子点 AFM 图像

样品在不同温度下的 PL 谱如图 5.9 所示。能量为 0.85eV 附近的发光峰为量子点的发光峰。能量分别为 1.03eV 和 0.97eV 的两个发光峰对应浸润层的 NP 和 TO 峰。浸润层厚度大约 3ML。

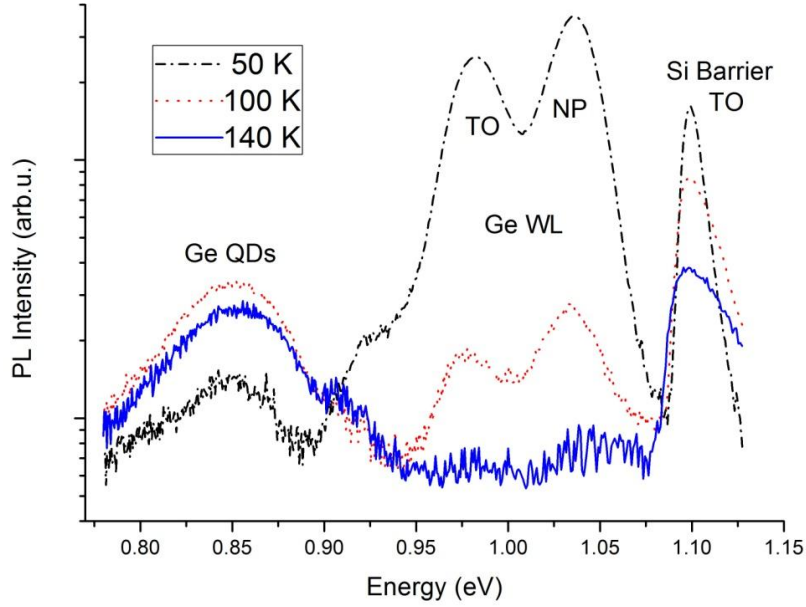


图 5.9 样品在不同温度下的 PL 谱

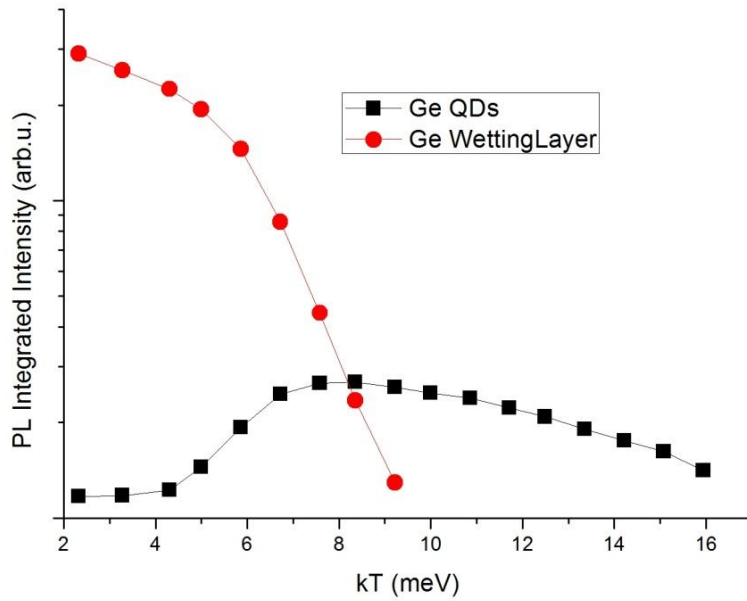


图 5.10 样品浸润层和量子点的 PL 积分强度随温度变化曲线

样品浸润层和量子点的 PL 积分强度随温度变化曲线如图 5.10 所示。随着温度升高，浸润层发光强度迅速减弱，在 150K 以上基本消失；而量子点的发光强度先升高，在 100K 达到最大值，再随着温度升高缓慢减弱。这种反常的量子点 PL 积分强度先升高再降低的情况在其他文献中也出现过[7]。

一般情况下，材料或量子结果的 PL 积分强度都是随着温度升高逐渐减弱的。这其中的机制很多：温度升高杂质等缺陷作为非辐射复合中心的影响增加；温度升高激子效应减弱；温度升高量子限制减弱。这些机制都造成 PL 积分强度都

是随着温度升高逐渐减弱的。

5.6 Ge 量子点反常 PL 的分析

在我们的实验中,量子点的 PL 积分强度在 100K 以下随着温度升高显著增强。这种现象说明随着温度升高,材料中载流子的输运过程使载流子重新分布,量子点内的载流子数量随着温度升高大量增加。大量载流子复合发光使量子点的 PL 积分强度增加。

我们的样品中量子点的尺寸较大,密度较小,量子点的覆盖度低,浸润层的面积较大。结合本章前面的分析计算,较大的量子点的内部产生较大应力,这种应力使量子点和浸润层之间产生进一步的压应变。这个压应变使价带带边向下移动,在量子点和浸润层之间形成对空穴的势垒。

当激光照射到样品表面后,由于 Ge 层的厚度很薄,材料对光子的吸收主要在 Si 材料中。吸收光子产生载流子扩散进入具有较大束缚能力的浸润层和量子点中,产生 Ge 层浸润层和量子点的 PL 光谱。由于量子点较浸润层具有对载流子更大的束缚能力,因此,载流子应该源源不断的进入量子点形成很强的量子点的 PL 发光强度。但是在低温时,量子点和浸润层之间形成的对空穴的势垒阻碍了空穴进入量子点,因此在我们的样品中,低温时量子点的 PL 发光强度很弱。随着温度升高,价带空穴能量增加,隧穿通过势垒进入量子点的几率逐渐增加。大量空穴进入量子点使量子点的 PL 发光强度随着温度升高增加。当温度高于 100K 时,势垒对空穴的阻碍变得很弱,载流子数量增加达到了极值。那么随着温度进一步升高,量子点的 PL 逐渐减弱。

在温度升高的过程中,浸润层的 PL 积分强度随温度升高持续减弱。利用浸润层的变温 PL 积分强度与温度倒数 $1/kT$ 作图,如图 5.11 所示。用方程 $I(T) = I(0)/[1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)]$ 对实验数据进行拟合获得激活能 $E_1 = E_2 = 10.1\text{meV}$ 。浸润层的厚度大约 3ML,远大于 Ge 中激子的有效半径。因此,浸润层中不存在激子。因此,大小为 10.1meV 的激活能对应量子点和浸润层之间形成的对空穴的势垒。用光谱拟合得到的势垒高度比本章计算得到的势垒小,可能是由于隧穿需要的能量小于实际的势垒高度。实验数据拟合的结果和理论计算的结果符合较好。

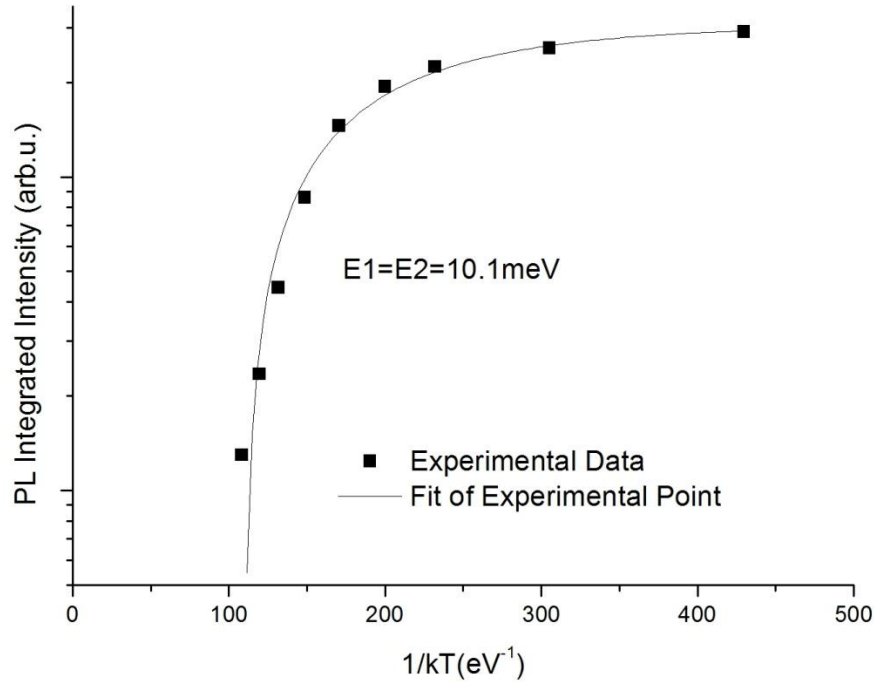


图 5.11 Ge 量子点变温 PL 积分强度的 Arrhenius 图

5.7 本章小结

本章讨论了 Ge 的能带结构在四方应力下的变化规律，对 Si(001)衬底上外延应变 Ge 薄膜的能带结构进行了具体的计算。以此为基础，分析了 Ge 量子点结构的应变分布，给出了价带在 Ge 量子点与浸润层之间存在大约 **10meV** 势垒的结论。这个势垒在低温时能够抑制空穴从浸润层扩散进入量子点，对尺寸较大的 Ge 量子点的反常的光荧光 (PL) 现象给出较好的解释。理论计算得到的势垒高度与通过实验数据拟合得到的势垒高度吻合较好。

参考文献:

- [1] Rui Chen, H. Y. Liu, and H. D. Sun, J. Appl. Phys. 107, 013513 (2010).
- [2] D. P. Popescu, P. G. Eliseev, A. Stintz, and K. J. Malloy, Semicond. Sci. Technol. 19, 33 (2004).
- [3] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, Appl. Phys. Lett. 74, 3011 (1999).
- [4] Erich Kasper 主编，余金中译，《硅锗的性质》，国防工业出版社。
- [5] Chris G. Van de Walle, Richard M. Martin, Phys. Rev. B 34, 5621 (1986)
- [6] Z. M. Jiang, X. M. Jiang, W. R. Jiang, Q. J. Jia, W. L. Zheng and D. C. Qian,

Appl. Phys. Lett. 76, 3397 (2000)

- [7] H. B. Yang, Z. S. Tao, J. H. Lin, F. Lu, Z. M. Jiang, Z. Y. Zhong, Appl. Phys. Lett. 92, 111907 (2008).

攻读博士学位期间已经发表和待发表的论文:

- [1] **李辉**, 何涛, 戴隆贵, 王小丽, 王文新, 陈弘, Temperature dependence of photoluminescence from self-organized Ge QDs with large size and low density, 中国科学 G 辑, 2011, 54(2): 245-248.
- [2] 何涛, **李辉**, 戴隆贵, 王小丽, 陈耀, 马紫光, 徐培强, 江洋, 王禄, 贾海强, 王文新, 陈弘, The influence of pressure on the growth of a-plane GaN on r-plane sapphire substrates by MOCVD, 中国科学 G 辑, 2011, 54(3): 446-449.
- [3] Zhongwei Jiang, Wenxin Wang, Hanchao Gao, **Hui Li**, Chengliang Yang, Tao He, Dianzhong Wu, Hong Chen, Junming Zhou, Effect of the GaAs/GaSb combination strain-reducing layer on self-assembled InAs quantum dots, Chinese Physics Letters, 2008, 25(7): 2649-2652.
- [4] 蒋中伟, 王文新, 高汉超, **李辉**, 何涛, 杨成良, 陈弘, 周均铭, GaSb/GaAs 复合应力缓冲层上自组装 InAs 量子点生长, 物理学报, 2009, 58(1): 471-476.
- [5] **李辉**, 何涛, 戴隆贵, 王小丽, 王文新, 陈弘, 气源 MBE 外延自组装 GeSi 量子点光致荧光研究, 发光学报, 2011, 已接收
- [6] 何涛, 陈耀, **李辉**, 戴隆贵, 王小丽, 徐培强, 王文新, 陈弘, Optimization of two-step AlN buffers of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire by MOCVD, 发光学报, 2011, 32(4): 363-367

致 谢

本论文是在陈弘研究员，周钧铭研究员，王文新主任工程师的亲切关怀和精心指导下完成的。他们渊博的学识，严谨高效的工作作风，认真负责的工作态度，高尚的品德使我终身受益。在整个学习和研究过程中，他们对我进行了耐心指导，积极鼓励，严格要求，并提供了充分和良好的工作条件和环境，使我顺利地完成了论文工作。在此，向陈老师、周老师和王老师表示衷心的感谢，他们是我一生学习的榜样。

特别感谢何涛同学，在与何涛共事的四年多时间里我从他那里学到很多。

特别感谢蒋中伟同学在 MBE 设备（VG V80H）和 InAs/GaAs 量子点方面的帮助。

特别感谢王小丽同学在 MOVPE 设备（Veeco D180）和 InGaN 量子点方面的帮助。

在作者学习和研究过程中，还得到了本组老师和同学的大力支持和帮助，在此向他们表示衷心的感谢。他们是：杨忠兴老师，林建明老师，李卫老师，李永康老师，以及邢志刚、裴晓将、于乃森、颜剑锋、王晓晖、汪洋、刘林生、彭铭曾、朱学亮、张洁、高汉超、马紫光、陈耀、田海涛、王禄、张宇超、徐培强、戴隆贵、邓震、石震武等同学的帮助和支持。

感谢原北京圣科佳电子有限公司员工郑树玉，黄江龙，李建农的大力支持。

感谢项目聘用员工张超奇、高岩、黎艳、姚彤、贾信博、可国锋在工作中的帮助和支持。

感谢电镜实验室的崔彦祥同学在透射电镜测试方面的帮助。

感谢纳米实验室的孙道明在原子量显微镜方面的帮助。

感谢家人一直以来的培养、鼓励和支持。

感谢妻子对我的帮助和鼓励。