

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的浅杂质光电导谱

石晓红 陈忠辉 黄醒良 史国良 刘普霖 沈学础

(红外物理国家重点实验室 微结构科学和技术高等研究中心 上海 200083)

J. Schilz

(Institute of Materials Research, German Aerospace Research Establishment,

Linder Hohe, D-51147 Koln, Germany)

摘要 在 4.2—50K 温度范围内研究了直拉法生长的富含 Si 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的浅杂质光电导谱,首次观察到了锗硅合金中从硼受主杂质基态到 $p_{3/2}$ 价带的光电离跃迁过程及硼受主杂质的与自旋-轨道分裂带($p_{1/2}$ 价带)相联系折光电导过程,并由此确定了硼杂质的电离能.结果表明,低锗组分下, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中浅受主杂质电离能随合金组分线性变化.

PACC: 7240, 7850, 7155

1 引言

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金及其与 Si 构成的应变层异质结、量子阱和超晶格是近年来迅速发展的一种具有广阔应用前景的半导体微结构材料,它的电学、光学性质可以通过组分、应变等参数进行调制,而且 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 器件工艺可以和相当成熟的 Si 集成器件工艺相容,因此在高速微电子领域,甚至光电子领域,新型的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 器件已成为 GaAs 及其它材料的器件的强有力的竞争者^[1-3]. 据报道,1993 年 Kasper 等人已将 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 异质结双极型晶体管 HBT 的截止频率提高到了 100GHz^[4].

尽管 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金作为一种新型的微电子和光电子材料已成为科学研究的热点,但由于实验难度大,对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料中浅杂质态的研究还少有报道. 众所周知,半导体浅杂质能态总是与晶体结构和能带结构等基本性质紧密相关的,浅杂质态既受能带结构的决定作用,同时也反映了能带结构的特征. 对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金,在锗组分 $x < 0.85$ 时,其能带结构是类锗型的,导带极值位于 $\langle 111 \rangle$ 方向,当 $x < 0.85$ 时, $\langle 100 \rangle$ 能谷代替 $\langle 111 \rangle$ 能谷成为导带底,能带是类硅型的^[5],在锗组分较小时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的许多性质与硅的性质相似,人们或许也可预期其中的浅杂质行为也与硅中的相似.

本文报道了我们对 $x=0.02$ 和 $x=0.04$ 两种不同锗组分的富含 Si 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金材料进行的远红外光电导谱实验研究,并讨论由此获得的锗硅合金中硼受主电子态的行为.

石晓红 女,1968 年生,中国科学院上海技术物理研究所半导体物理和半导体器件物理专业博士生
陈忠辉 男,1969 年生,中国科学院上海技术物理研究所半导体物理和半导体器件物理专业博士生
1994 年 10 月 12 日收到初稿,1995 年 3 月 2 日收到修改稿

2 样品的制备

本实验所用的材料为直拉法生长的 P 型体材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金,测量表明样品中的剩余杂质为硼,其浓度约 10^{14}cm^{-3} [6],两块样品的合金组分分别为 $x=0.02$ 和 $x=0.04$. 样品经切割、研磨、抛光,再制备电极.

欧姆电极的制备是本实验的关键及难点,因为实验所用的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金样品在液氮温度下具有高达几十兆欧姆的电阻,此时样品中费米能级位于禁带中央附近,自由载流子密度很低,为了使高阻样品与金属电极之间有一过渡层,并且此过渡层与高纯半导体及金属间都具有良好的电学接触,我们采用了硼离子注入及氮气中高温退火的技术. 具体步骤如下:

首先将粗磨,抛光,清洗过的样品的两个要制备电极之处进行离子注入,注入的离子为硼离子,为了保证电极处表面附近杂质浓度足够高,注入分两步进行. 其次将注入后的样品在氮气气氛中进行 900°C 的退火处理,以消除离子注入层的晶格缺陷,激活注入杂质. 然后对体材料样品可用稀 HF 酸溶液除去样品表面的氧化层,再在离子注入处压上钢膜,最后用直径为 0.05mm 的漆包细铜丝压在钢膜上作为电极引线,伏安特性测量表明上述方法制备的电极在液氮温度下仍保持良好欧姆特性.

光电导光谱测量用 Bruker IFS 113v 型快扫描红外付里叶光谱仪和 Oxford 104F 型流动式光学低温杜瓦进行,样品被安装在一个冷屏式紫铜样品架上,样品架与低温杜瓦冷端间垫有铜片以增加热导,样品温度通过 $10\mu\text{A}$ 恒流条件下经过定标的 107Ω 碳电阻温度计测量,样品的光电导信号首先经 113 型低噪声前置电压放大器放大,再输入付里叶光谱仪的数据处理系统.

3 实验结果与讨论

图 1 给出锗组分分别为 0.02 和 0.04 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金样品在 4.2K 温度下的远红外光电导谱,光谱范围为 $200\text{--}700\text{cm}^{-1}$,分辨率为 1cm^{-1} 由图可见随着锗组分 x 的增加,光谱响应带向低波数方向红移. 按通常假定,认为光电导的长波截止对应的能量位置即为硼杂质基态到主能带边缘的光电离跃迁能量,即硼杂质在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的基态电离能 E_1 [7],则从图可得 4.2K 时,对 $x=0.02$, $E_1=38.45\text{meV}$, $x=0.04$, $E_1=31.09\text{meV}$. 图 2 给出锗硅合金中硼受主电离能 E_1 随 Ge 组分 x 的变化,其中硼在硅中的电离能由文献[8]获得, $E_1=$

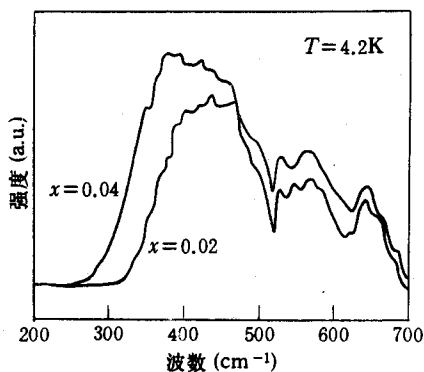


图1 锗组分分别为 0.02 和 0.04 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金样品在 4.2K 温度下的远红外光电导谱

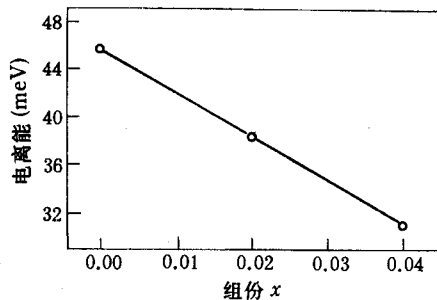


图2 锗硅合金中硼受主电离能 E_1 随 Ge 组分 x 的变化关系

45.83meV. 图 1 表明低锗组分下, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的杂质电离能随合金组分的变化大致是线性的. 这与早年 M. L. Schultz^[9]给出的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中一些深能级杂质的电离能随组分变化关系一致. 从图 1 还可以看到两个分别位于 515cm^{-1} 与 615cm^{-1} 附近的光电导谷, 同样品的透射光谱比较, 可知它们分别和锗硅合金中类硅 TO 声子及类硅 (LO+TA) 双声子跃迁过程有关. 在 $615\text{--}700\text{cm}^{-1}$ 波数间还存在一个较宽的连续带, 这与 Si 中硼受主的 $p_{1/2}$ 远红外光电导谱带相似, 说明这与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中硼受主从 $p_{3/2}$ 基态到和自旋-轨道裂开价带 ($p_{1/2}$ 价带) 的跃迁有关.

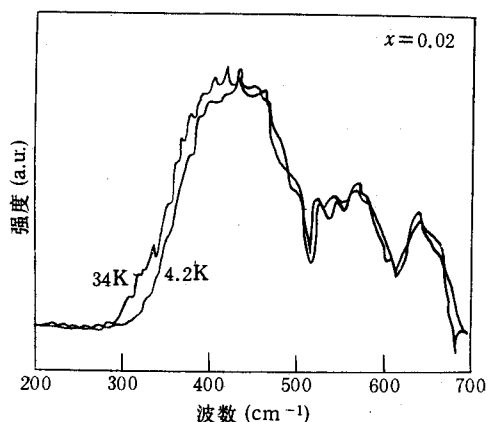


图 3 组分 $x=0.02$ 的 $\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02}$ 合金样品在 4.2K 及 34K 温度下的光电导谱

图 3 是组分 $x=0.02$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金样品在 4.2K 及 34K 温度下的光电导谱, 从图中可以看到 34K 时谱带相对于 4.2K 略有红移, 红移量约为 15cm^{-1} 左右, 这和纯硅中浅杂质电子态的温度行为显著不同, 后者观察不到这种红移现象. 此外 34K 时谱带的长波边界不如 4.2K 温度下的陡峭. 这可能与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中剩余硼受主空穴从基态到价带的光热电离过程有关. 我们知道, 低温下施主束缚电子或受主束缚空穴通过吸收红外光子既可直接跃迁至导带或价带, 也可先跃迁到其激发态, 再通过吸收声子热激发到导带或价带 (通常称这个过程为光热电离过程), 从而对电导产生贡献. 在 4.2K 温

度下, 由于声子很少, 使杂质受主激发态的热离化几率很小, 所以人们观察不到与激发态有关的光热电离信号, 只能观察到从基态到价带的光电离跃迁, 在 34K 温度下, 由于声子数目的增多, 使得受主激发态上的电子有足够的热离化几率, 从而导致光热电离过程的出现. 但在变温实验中, 我们没有观察到硅中硼杂质那种分立激发态能级及其光热电离峰^[10], 其原因可能起因于锗硅合金的内应力和有序效应. 如所周知, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中存在有序效应^[11], 如合金组分的起伏等, 由于 Ge 和 Si 原子大小及力常数的不同, 合金中也存在不均匀分布的内应力, 这些因素导致杂质基态, 激发态束缚能改变, 更导致测量谱线的展宽, 因而在变温过程中我们不能观测到杂质的分立激发态能级, 只能看到响应带边界的红移和长波段的隆起.

4 结论

首次用远红外光电导谱方法在提拉法生长的 P 型 Si 富余 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中观察到从硼杂质基态到主能带边缘的远红外光电离跃迁过程, 以及硼杂质的与自旋-轨道裂开价带相联系的光跃迁过程. 从光电导谱中确定了硼杂质在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的电离能, 并讨论了谱带随温度的漂移. 结果表明低组分情况下, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中杂质电离能随合金组分线性变化. 4% 的 Ge 含量使 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中硼受主电离能红移了约 14meV, 近乎为纯硅中硼受主电离能的 1/3.

致谢 作者衷心感谢中科院信息功能材料国家重点实验室的林成鲁教授, 辛火平博士在离子注入, 热退火实验过程中给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] J. J. H. Van Den Biesen, Solid State electronics, 1986, **29**:529.
- [2] T. P. Pearsall and J. C. Bean, IEEE Electron Device Letters, 1986, **7**:308.
- [3] G. L. Patton, S. S. Lyter, *et al.*, IEEE Electron Device Letters, 1988, **9**:165.
- [4] E. Kasper, H. Kibbler, H. J. Herzog and A. Gruhle, Extended Abstracts of 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, 1993, 419.
- [5] F. Herman, Phys. Rev., 1954, **95**:847.
- [6] Marius Kurten, Doctoral Dissertation, in German, 1994.
- [7] 沈学础, 半导体光学性质, 科学出版社, 1992, 252.
- [8] 俞志毅, 博士论文, 中国科学院上海技术物理研究所, 1988.
- [9] M. L. Schultz, Bull Amer. Phys. Soc., 1957, **2**:K11.
- [10] Zhiyi Yu, Y. X. Huang and S. C. Shen, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**:2084.
- [11] A. Oteish and R. Resta, Phys. Rev., 1988, **B37**:1308.

Photoconductivity Spectroscopy for Shallow Impurities in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Alloy

Shi Xiaohong, Chen Zhonghui, Huang Xinliang, Shi Guoliang,
Liu Puling and Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics,
Advanced Research Center of Microstructure Science and Technology, Shanghai 200083)

J. Schilz

(Institute of Materials Research, German Aerospace Research Establishment,
Linder Hohe, D-51147 Köln, Germany)

Received 12 October 1994, revised manuscript received 2 March 1995

Abstract The photoconductivity spectroscopy for shallow impurities in Si-rich $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys grown by Czochralski is studied at temperatures ranging from 4.2K to 50K. We observed the photo ionization process from ground state of B acceptor to $p_{3/2}$ valence band and the photoconductivity process related with $p_{1/2}$ valence band for the first time. The impurity ionization energies for boron in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys are measured. The results show that the shallow acceptor ionization energy in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys changes with the composition linearly.

PACC: 7240, 7850, 7155