

Ge_xSi_{1-x}/Si 和 Ge/Si 应变层超晶格

陈可明 张翔九 王 迅

(复旦大学表面物理实验室)

摘 要

Ge_xSi_{1-x}/Si 和 Ge/Si 应变层超晶格是半导体超晶格中新发展起来的一种类型。本文简要地介绍了这类超晶格在生长和物理特性方面的一些基本问题,列举了它在器件应用方面的例子。给出了共度生长时超晶格的临界厚度值,超晶格中 Ge_xSi_{1-x} 合金层能隙随成分的变化,以及界面处的能带失配值等。最后介绍了由 Ge, Si 原子层有序排列而组成的新晶体。

1969年,美国 IBM 公司的江崎玲于奈和朱兆祥提出超晶格的概念^[1],并首次用分子束外延(MBE)方法制成 AlGaAs/GaAs 超晶格。从这以后,各种类型的半导体超晶格不断出现,有的已经在器件制造中得到了重要的应用。

以前,人们对超晶格的研究比较集中在 AlGaAs/GaAs 和其他晶格匹配的 III-V 族半导体体系上。随着 Si 分子束外延技术的进步,研究以 Si 为基础的超晶格受到很大的关注^[2]。

在寻找能与 Si 相配对组成超晶格的材料时,需要考虑两个因素:结晶学相容性和化学相容性。结晶学相容性要求两种材料的晶格结构相仿,晶格常数匹配,这样在生长时不容易出现界面位错。化学相容性要求两种材料界面不发生显著的扩散或互混,可以形成成分突变的界面。同 Si 的化学相容性最好的是 Ge,但 Ge 的晶格常数比 Si 大 4.2%, Ge/Si 组成的是晶格失配系统,不容易获得共度生长的界面。Osborn 等提出的应变层超晶格(SLS)思想^[3],使晶格失配系统的共度生长成为可能。特别是,如果选择用 Ge_xSi_{1-x} 合金层来代替 Ge 层,合金层的晶格常数介于 Ge 和 Si 的晶格常数之间,一般认为它随成分比 x 的变化是线性的,可表示为

$$a = a_{Si} + (a_{Ge} - a_{Si})x \\ = 5.431 + 0.226x (\text{\AA}), \quad (1)$$

式中 a_{Si} , a_{Ge} 分别为 Si 和 Ge 的晶格常数,合金层同 Si 之间的晶格失配率 $f = 0.04x$,比

Ge/Si 体系来得小,因而更有可能实现应变层超晶格的生长。

目前,对 Ge_xSi_{1-x}/Si 和 Ge/Si 应变层超晶格的研究已获得一些非常有兴趣的结果^[4,5],提出了制造新型器件的可能性,有些已经做成了器件的原型。可以预料,它将以同 Si 集成工艺相容这一突出的优点而成为半导体超晶格材料中新的一类,受到半导体物理学家、能带工程学家、材料科学家和电子工程师们的重视。

一、应变层超晶格的稳定性

晶格失配材料体系的生长,可以出现两种情况。一种是非共度生长,即外延层材料按其自身的晶格常数排列原子。由于它的原子间距与衬底不同,因而在衬底与外延层界面处,原子的四面体键是不完全的,形成失配位错。界面缺陷的大量存在,以及它们向外延层中的延伸,会造成电学和光学特性的退化。这种情形是不希望出现的。另一种是共度生长或称膺晶生长,即外延层原子在界面处与衬底原子形成完整的四面体键,这是依靠外延层晶格受到的应力,使其在平行于表面的晶格常数 a_{\parallel} 应变到与衬底相同,因而消除了界面处的失配位错。在 Si 衬底上生长 Ge 或 Ge_xSi_{1-x} 时,外延层受到的应力是使 a_{\parallel} 减小。由于泊松效应,垂直于界面的方向上外延层受到伸长应力,使 a_{\perp} 增大。根据弹性理论,

$$\epsilon_{\perp} = -\alpha\epsilon_{\parallel}, \quad (2)$$

式中 ε_{\perp} 和 ε_{\parallel} 分别是垂直和平行于界面方向的应变, α 是一常数, 由材料的弹性系数决定, 且与晶向有关。

共度生长的应变外延层是不稳定的, 应变能量随着层的厚度而线性增加。当层厚增大到一定值时, 积聚的能量就以产生失配位错的形式释放出来, 在界面处产生缺陷。所以单个应变层的共度生长有一个临界厚度值 h_c , 它同晶格失配率 f (定义为相对的晶格常数差值) 或 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层的成分 x 有关。根据平衡态理论^[6], 当应变能的面密度等于界面能时 (后者是产生位错的最小能量), 得到临界厚度与 f 或 x 的关系如图 1 中虚线所示。但实验值比平衡态理论所预期的要大得多, 这是因为四面体成键的半导体在生长时不一定要达到平衡, 特别是在用 MBE 进行低温下的生长时, 能有效地阻止位错的形成。People 和 Bean^[7] 据此提出的动力学模型与实验结果符合得很好, 如图 1 中实线所示。当 x 很小时, h_c 可达 $1\mu\text{m}$ 。对于纯 Ge 和 Si 的异质结构, 薄膜生长的 Ge 膜厚度可保持到 6 个单原子层^[8]。

图 1 适用于单个应变层生长。对于由多层 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 和 Si 交替生长的超晶格, 其总厚度也有一个临界值 H_c 。我们可以从物理上把整个超晶格想象为“单合金层” $\text{Ge}_x'\text{Si}_{1-x}'$, 其厚度即为超晶格总厚度 H , 有效 Ge 成分比为 $x' = (h_2/h_1 + h_2)x$, 其中 h_2 和 h_1 分别为 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 和 Si 层的厚度, H 的临界值与 x' 的关系类似于图 1 中的 h_c 与 x 的关系。显然, H_c 与每层的厚度以及合金层的 Ge 成分比 x 有关。例如, 对于 Ge(2 单原子层)/Si(2 单原子层) 应变层超晶格, 其 H_c 约为 10nm, 相当于 17 个周期, 比单独的 Ge 应变层的临界厚度大一个数量级。因此, 如果使超晶格中 Si 层的厚度 h_1 比 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 层的厚度 h_2 大, 就能减小有效成分比 x' , 使 H_c 增大。

将 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 应变层超晶格看作“单合金层” $\text{Ge}_x'\text{Si}_{1-x}'$ 后, 如将衬底换成 $\text{Ge}_x'\text{Si}_{1-x}'$ 合金, 则超晶格同衬底可看作是匹配的, 这时就没有临界厚度的限制了, 从而可以大大提高超晶

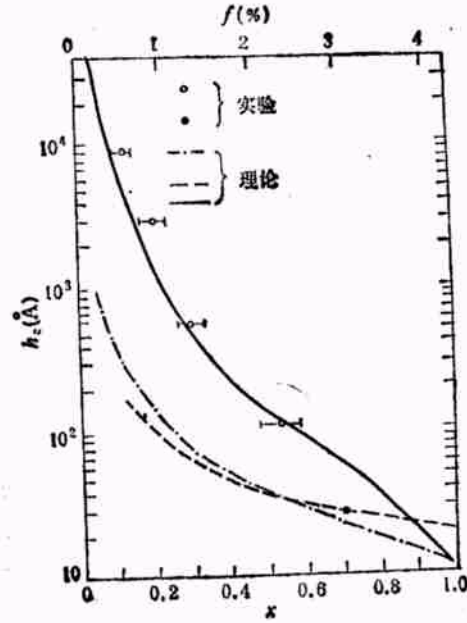


图 1 硅衬底上生长 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 应变层的临界厚度 (虚线为平衡态理论预期值, 点为实验结果, 实线是动力学模型的预期值)

格的稳定性。

总之, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 应变层超晶格的总厚度可以比单层的临界厚度 h_c 几乎大一个数量级, 而 h_c 又比平衡态理论的预期值要大得多。应变层超晶格的这种高度亚稳性带来的一个问题就是它是不是非常容易瓦解。实验发现它并非如此, 即使在热处理温度高达 $800-900^\circ\text{C}$, 也只是一小部分应变被弛豫掉, 它只在超晶格和衬底的界面处产生失配位错, 而超晶格材料本身并无位错形成。这对于超晶格材料适应器件工艺的要求是极为有利的。

二、能带结构和能带不连续性

超晶格的能带与体材料的能带不同。这首先表现为应变层的能隙的变化^[9,10]。

我们知道, Ge 和 Si 均为间接能隙半导体。室温下, Ge 的能隙为 0.67eV, Si 为 1.17eV。Ge 的导带底位于布里渊区的 L 点, Si 的导带底在 Δ 点, 它们的价带顶都在 Γ 点 ($k=0$)。 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 体合金的能隙介于 0.67eV 和 1.17eV 之间, 并随 x 值而变, 如图 2 中上面的曲线所

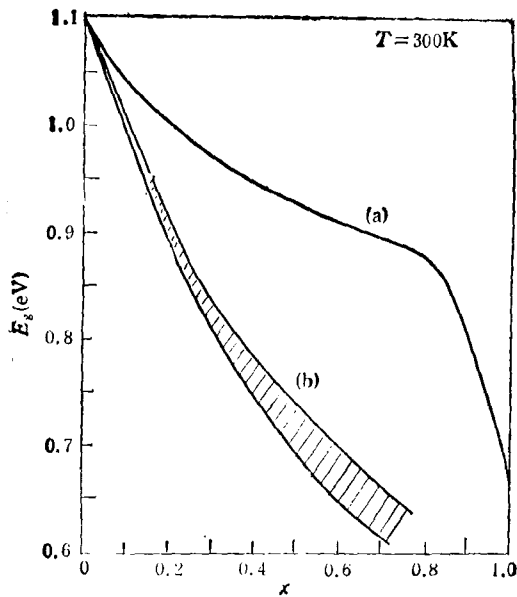


图2 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层的能隙与合金成分的关系
(a) 体材料; (b) 在 Si 衬底上的应变层

示。在 $x = 0.85$ 附近的拐点对应于体合金的导带底由 Δ 点(类 Si 导带)移向 L 点(类 Ge 导带)。在应变层超晶格中, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 层受到应力, 这应力可分解为单轴应力和流体静压力两部分。单轴应力使简并的导带边和价带边发生退简并分裂, 而流体静压力则使能隙值发生变化。其结果是应变层的能隙要比相同的合金成分下的体材料小。图 2 中下面的曲线就是理论预期结果, 与实验相符合。一个最有趣的结果是, 当 $x = 0.6$ 时, 应变层 $\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ 的能隙已小于纯 Ge 无应变时的能隙, 这就是能带工程的一个例子。

对于 $\text{Ge}_{x_1}\text{Si}_{1-x_1}/\text{Si}$ 衬底(或缓冲层)上生长的应变层 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, 或 $\text{Ge}_{x_2}\text{Si}_{1-x_2}$ 衬底(或缓冲层)上生长的应变层 Si, 其受到应力的情况显然与上述 Si 衬底上 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 应变层不同, 得到的应变层 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 和 Si 的能隙随 x 或 x_2 的变化如图 3 所示^[11]。

由于能隙的值发生变化和超晶格的布里渊区折迭效应以及应力的作用, 在适当的层厚和成分(应力)等参数的调节下, 可以使 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 或 Ge/Si 超晶格中的应变层能带由间接能隙转变为直接能隙或“准直接能隙”。“准直接

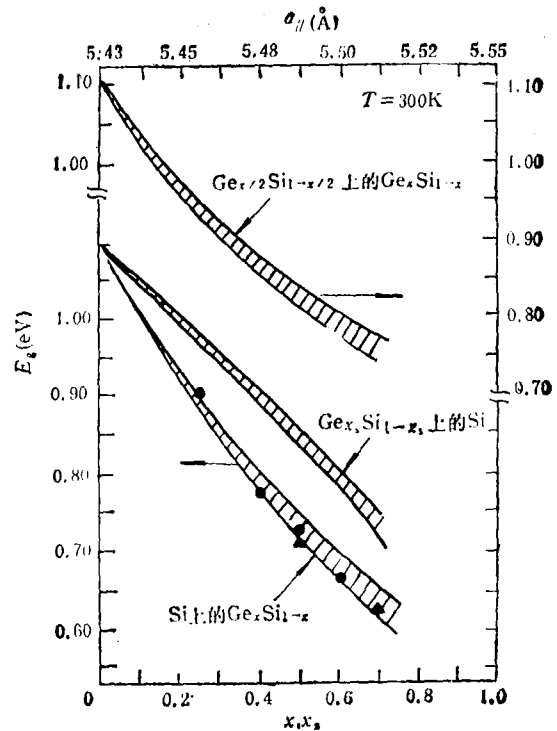


图3 不同衬底上应变层的能隙随成分的变化

能隙”有两种情况: 一种是原来最低的间接能隙经布里渊区折迭效应及应力作用后, 其导带底在 k 空间中非常接近于价带顶 Γ 点, 二者相距不超过 $0.1(2\pi/a)$; 另一种情况是最低的 $\Gamma_c \rightarrow \Gamma_c$ 直接跃迁能隙 E_g^D 虽然比最低的间接跃迁能隙 E_g^I 大, 但二者相差很小 ($\leq 0.01\text{eV}$)。如果用直接程度参数来表示, 那么 $\delta = 2(E_g^D - E_g^I)/(E_g^D + E_g^I)$ 。 δ 越小, 直接程度越高; $\delta \leq 0$, 则为直接能隙。

一般地说, 当超晶格的周期较大 ($> 2\text{nm}$) 时, 布里渊区折迭效应可以使导带底在 k 空间的位置非常接近价带顶, 即转变为上述第一种情况的“准直接能隙”。沈丁立等^[12]对 $(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_{2n}/\text{Si}_{2n}$ 超晶格的计算表明, 当原子层数 $2n > 10$ 时, 就具有“准直接能隙”的性质。另外, 由超薄的 Si, Ge 交替层组成的应变超晶格, 本身应看作是一种新的半导体材料, 其能带结构有可能是直接能隙。并且利用下面将要提到的界面处能带不连续性, 在 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金衬底上生长 Ge_n/Si_n ($n < 6$) 超晶格, 其直接跃迁的最

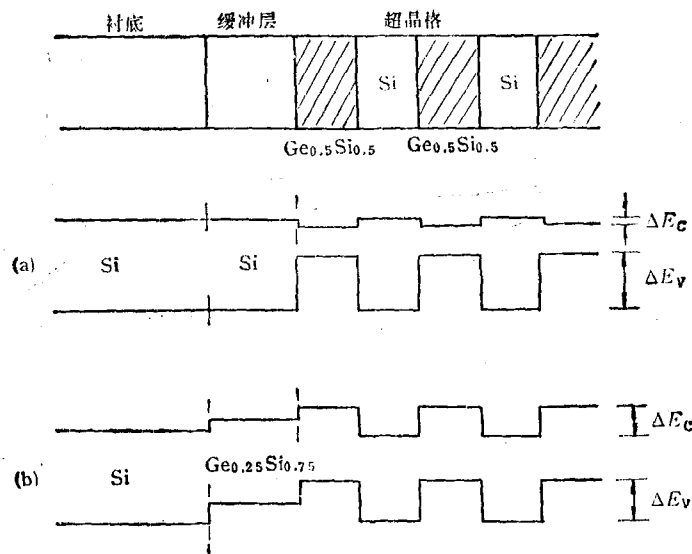


图4 超晶格的能带排列图
(a) Si 衬底上的 $Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si$; (b) $Ge_{0.25}Si_{0.75}$ 缓冲层上的 $Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si$

小能隙与间接能隙值之差在 0.01eV 以内,也具有“准直接能隙”的性质。借助于应力的作用来实现间接能隙到直接能隙的转变,这为能带工程提供了又一个途径。

在超晶格中,异质材料界面处的能带排列,即导带和价带的失配(不连续性)值 ΔE_c 和 ΔE_v ,对于材料和器件的特性起着决定性的影响。精确测定、控制和调节 ΔE_c , ΔE_v 值成为能带工程的又一基础。在 Ge_xSi_{1-x}/Si 应变层超晶格中,利用应力引起能带边的移动不同,可以实现各种不同的能带排列方式,给能带工程设计带来很大的灵活性。

Vande Walle 和 Martin^[43] 用自洽的密度泛函和赝势方法计算了应变的 Si/Ge 异质界面的能带失配。得出的结果是: Ge 的导带底在 Si 的导带底之上, Ge 的价带顶也在 Si 的价带顶之上,因此, Ge/Si 超晶格的能带排列是属于 II 型,即“错开型”。

如果是在 $(100)Ge_xSi_{1-x}$ 衬底上生长 Ge_xSi_{1-x}/Si 应变层超晶格,则超晶格的价带失配为^[44]

$$\Delta E_v = (0.84 - 0.53x)x \quad (3)$$

根据(3)式和图3就可以推算出各种不同情况下的 ΔE_v 值。例如,对于 Si 衬底上的 $Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si$ 超晶格, $x_1 = 0, x_2 = 0.5$,且 Si 不受应

力作用,此时 $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 的 E_g 约为 0.72eV ,这种超晶格的能带排列是 I 型(“跨立型”),如图 4(a) 所示。如果是在 $Ge_{0.25}Si_{0.75}$ 缓冲层上生长 $Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si$ 超晶格,则 $x_1 = 0.25, x_2 = 0.5$,由图 3 得到 Si 的 $E_g \approx 0.97\text{eV}$, $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 的 $E_g \approx 0.83\text{eV}$, $\Delta E_v = 0.35\text{eV}$,其能带排列就成为图 4(b) 所示的 II 型。

三、电学、光学性质及其应用

同 GaAs/AlGaAs 异质结和超晶格一样,在 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格中也可以进行调制掺杂,以获得二维电子气或空穴气,并观察到迁移率增强效应。在图 4(a) 所示的情况下,对 Si 层进行 P 型掺杂,则 P 型杂质所激发的空穴将转移到合金层的空穴阱中,并约束在那里成为二维空穴气。同样在图 4(b) 的情况下,将 n 型杂质掺在 $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 层中,就可以获得约束在 Si 层中的二维电子气。这两种情况下的载流子同它们的母体杂质离子在空间上是分开的,电离杂质散射大大减弱。另外,在应力使应变层的能隙减弱的同时,也减小了载流子的有效质量^[44]。这些都会使应变层超晶格中载流子的迁移率得到增强,特别是在低温下。

Ge_xSi_{1-x}/Si 调制掺杂超晶格的迁移率增

强,使人们有可能提高 Si 器件的速度。现已制成了调制掺杂的 P 沟^[45]和 n 沟场效应晶体管^[46],特别是高迁移率 P 沟 MODFET 的出现,可以克服以往 p-MOS 晶体管与 n-MOS 晶体管配对时,沟道宽度需大二、三倍以获得性能匹配的缺点,从而有可能提高 CMOS 电路的集成度。

Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格的光学特性最主要的是前面叙述过的能隙的可调及间接能隙向直接能隙的转变。这样的特性使它在制造性能优异的光电器件方面有潜在的应用价值。 Ge_xSi_{1-x} 应变层的能隙在 x 不太大时就可调节在 0.8—0.96 eV,即相应于光纤通信的 $1.3\mu m$ 和 $1.55\mu m$ 两个窗口。现已利用这一特性制造了波导型雪崩光电探测器 (APD)^[17]。将 Ge_xSi_{1-x}/Si 应变层超晶格生长在 Si 上面,以 Ge_xSi_{1-x} 的能隙来适应 $1.3\mu m$ 光子的能量,将超晶格做得足够厚,使光吸收达到最大。光激发产生的电子空穴对,在超晶格下面的 Si 层中得到加速和雪崩倍增,以实现低噪声系数的 APD。

此外,利用 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格或异质结还可以做成双极型晶体管、PIN 二极管、IMPATT 振荡器、分频器、集成电路等。所有这些器件的最大一个优点是可以同迅速发展着的 VLSI 工艺相容。

四、Ge, Si 有序排列的新晶体

在 Ge_xSi_{1-x} 体合金中,整个晶体结构虽然是金刚石型的,但 Ge 和 Si 原子在晶格位置上的替代是完全无规则的。对于应变层超晶格中的 Ge_xSi_{1-x} 层,除了晶格有一定的畸变外,其结构基本上与体合金相同。

Ourmazd 和 Bean^[18]发现,将一个在 Si(100) 衬底上生长的含 20 个周期的 $Ge_{0.4}Si_{0.6}(7.5nm)/Si(22.5nm)$ 超晶格,在氩气氛中经过 $450^\circ C$ 退火 30min 并以 $2^\circ C/min$ 速率冷却后,电子衍射显示出应变层已从无序排列转变为有序排列,即沿 $\langle 111 \rangle$ 方向按 $GeGeSiSiGeGeSiSi\cdots$ 的顺序排列,产生一个双倍的周期,如图 5(a) 所示。这种结构是体合金相中所没有的,所以是一种

物理

新晶体。因为它不同于闪锌矿结构中两种原子的排列方式。在闪锌矿结构中,所有的键都是两种不同原子之间的异质键。而在图 5(a) 的结构中,每个 Ge 原子同三个 Si 原子和一个 Ge 原子成键,每个 Si 原子也类似。所有的键

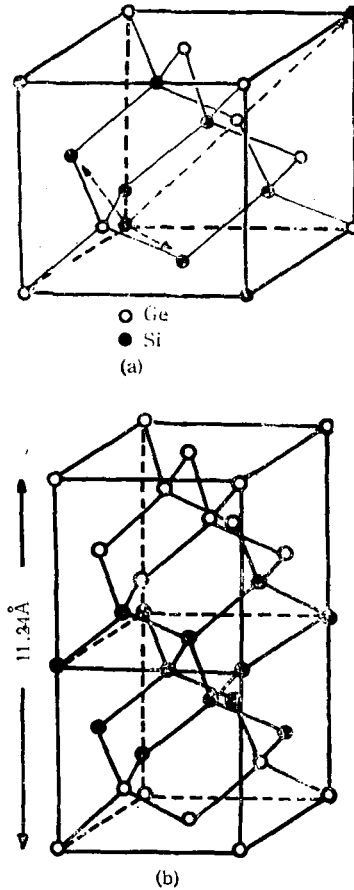


图 5 有序 Ge, Si 层所组成的新晶体
(a) 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向排列的 Ge_xSi_x ; (b)
沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的 Ge_xSi_x 。

中有 75% 是异质键, 25% 是同质键。这种结构所具有的布拉菲原胞是菱形的。Martins 和 Zunger^[19]的总能量计算得到, Si-Ge 异质键比两个同质键的平均值来得低,再加上应变对于这种无序到有序相变所起的推动作用,使上述菱形体比 100% 异质键的闪锌矿结构来得稳定。

更加稳定的是图 5 (b) 的情形,这是沿 (100) 方向生长的 Ge_xSi_x 结构^[20]。这也是天然晶体所不具有的一种新结构。图中沿水平方向

的晶格常数都为 0.543nm, 即 Si 的 a_0 。垂直方向上 Si 的层间距不变, 而 Ge 的层间距由于泊松效应而比体 Ge 的层间距来得大, 其结果是 Ge 的 a_{\perp} 增大为 0.581nm, 所以两个晶胞的垂直方向总长度是 1.124nm。

对这种晶体的电镜观察, 可以显示出 Ge, Si 原子层之间的突变界面。理论计算表明它可以具有“准直接能隙”。用电反射光谱进行测量, 可观察到在 0.76eV, 1.25eV 和 2.31eV 处对应的几个新的跃迁, 特别是在 0.76eV 处的直接跃迁接近光纤的 1.55 μ m 窗口, 更加引人注目。

上述 Ge-Si 新晶体由于失掉了中心对称性, 并引入了附加的周期性, 因而会出现一些原来共价半导体所不具备的特性, 如非线性光学、电光和压电效应等, 这些特性不再会由于结构对称性而受到禁戒。因此可以期望由此而开辟出新的应用领域。

[1] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.*, 14(1970), 61.
[2] J. C. Bean, *J. Crystal Growth*, 81(1987), 411.

[3] G. C. Osbourn, *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 1586.
[4] J. C. Bean, *Science*, 230(1985), 127.
[5] J. C. Bean, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(1986), 1427.
[6] J. W. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(1975), 126.
[7] R. People, J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 322.
[8] J. Bevk et al., *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 286.
[9] R. People, *Phys. Rev. B*, 32(1985), 1405.
[10] D. V. Lang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 1333.
[11] R. People, J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 538.
[12] Dingli Shen (沈丁立) et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 719; 52(1988), 1599.
[13] C. G. Vande Walle, R. M. Martin, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3(1985), 1256; *Phys. Rev. B*, 34(1986), 5621.
[14] J. A. Moriarity, S. Krishnamuthy, *J. Appl. Phys.*, 54(1983), 1892.
[15] T. P. Pearsall, J. C. Bean, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-7(1986), 308.
[16] H. Daembkes et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-33(1986), 633.
[17] T. P. Pearsall et al., *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-7(1986), 330.
[18] A. Ourmazd, J. C. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, 55(1985), 765.
[19] J. L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 56(1986), 1400.
[20] T. P. Pearsall et al., *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 729.

纪念实验物理学重大事件暨物理实验史学术讨论会简讯

由中国科技史学会和中国物理学会联合发起的“纪念实验物理学重大事件暨物理实验史学术讨论会”于 1988 年 5 月 30 日至 6 月 2 日在湖南省湘潭大学召开。来自全国各地的代表共 174 人, 另有两位美国来宾。会议开幕式上播放了著名物理学家张文裕的讲话录音, 宣读了著名物理学家钱三强为会议撰写的“关于重核裂变的回忆录”和虞福春为会议写的书面讲话稿。会上还宣读了国际科学史学会前主席 E.N.Hiebert 教授的来信。美国物理学会物理学史分会主席 L. Badash 教授向大会致了贺词。中共中央宣传部副部长龚育之到会并在大会上讲了话。

会议着重纪念迈克耳孙-莫雷实验一百周年、赫兹发现电磁波一百周年、卢瑟福逝世五十周年、喇曼诞生一百周年以及重核裂变五十周年。前四项分别由广西大学阳兆祥、北京大学张之翔、中国科学院自然科学史研究所阎康年、清华大学郭奕玲等同志作了纪念报告。另外, 会上还有纪念电子衍射发现六十周年、晶体管发明和全息术发明四十周年以及佩兰实验八十周年的专题论文。

会议有关物理实验史的学术报告有汪世清先生作的《基本物理常数新进展》和陈锡光先生作的《超导研

究——实验技术在超导物理发展中的作用》。来自美国加州大学圣巴尔巴拉分校历史系的巴达什教授在大会作了《裂变》的专题报告, 来自美国科罗拉多大学物理系的 A. 富兰克林教授作了《实验的忽视》的专题报告。这些报告受到了与会者的热烈欢迎。

在分组讨论中, 共宣读了约 100 篇论文, 其中包括中国古代物理实验史研究、基本常数测定史、实验的作用与估价、世界著名实验室史和著名专题实验史等各个方面的内容。会上并就这些方面的内容进行了广泛讨论。会议气氛热烈, 自始至终发扬了学术民主、畅所欲言、切磋交流、共叙友情的精神。会议期间展出了有关的历史珍贵图片, 特别是德国博物馆赠送的赫兹原始仪器照片, 代表们观后倍感亲切。会议历经四天, 取得了圆满成功。

会议经过一年多的筹备, 得到国内外许多专家学者的支持。主办单位——湘潭大学和湖南省物理学会为会议的顺利召开作了大量工作。这是第一次在国内举办的关于实验物理学史的学术活动。这次活动将有助于今后物理学史研究的进一步开展。

(清华大学物理系 邓楚贤、郭奕玲)