

硅分子束外延的最新进展

——第五届国际硅分子束外延会议介绍

王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

一、概 况

第五届国际硅分子束外延会议(Si MBE-V)作为1993年国际固态器件和材料会议(SSDM'93)的一部分于1993年8月30日至9月1日在日本千叶举行。

本次会议所涉及的内容有:硅的同质外延、生长和掺杂, SiGe 异质外延, SiGe 的发光、光学性质、输运性质、表征,其他的异质外延体系,器件和应用等。在九篇邀请报告中篇三篇是关于 SiGe 发光的,二篇关于高迁移率输运特性的,二篇关于超高真空化学汽相沉积(UHV-CVD)的,一篇关于红外探测器,一篇关于 IV 族超晶格的。

会议总的情况如下:

(1) Si-MBE 和 SiGe 超晶格的研究仍主要集中在约十来个单位:美国的加州大学洛杉矶分校(王康隆)、Bell 实验室(L. Feldman, 谢亚宏)、德国慕尼黑工业大学(G. Abstreiter),英国 Warwick 大学(E. H. C. Parker),瑞典 Linköping 大学(G. V. Hansson),加拿大 Simon Fraser 大学(M. L. W. Thewalt),日本东京大学(Y. Shiraki),美国 Princeton 大学(J. C. S. Sturm),日本东北大学。

(2) SiGe/Si 量子阱的发光是上次会议以来的最重要进展。用 CVD 和气源 MBE、固源 MBE 都已经实现了 SiGe/Si 量子阱的带边激子光致发光,并且在室温下获得了光致和电致发光。做出了发光二极管(LED)原型,尽管其效率还很低。

(3) SiGe 器件的探索。主要的兴趣还是在异质结双极晶体管(HBT),调制掺杂场效应晶体管(MODFET),场效应晶体管(MOS),红外探测器等少数几种上面,虽然 HBT 的 f_T 已达到 100GHz,并首次做出了环形振荡器,长波长红外探测器的截止波长和探测率都有所提高,但所有器件离开真正实用还有相当大的距离。

(4) 重大的突破并没有出现,特别是在新思想方面。东京大学 Shiraki 等已做出了 SiGe 一维量子线,也许算是一个比较重要的事件。

二、几个主要方面的进展

1. 生长技术

(1) 固源与气源 Si MBE 的比较

采用气源的 Si MBE 目前还不是很普遍,据了解只有东京大学、加州大学洛杉矶分校和伦敦大学建立气源 Si MBE。用气源 MBE 生长时样品不需要旋转,厚度和成分均匀性就很好,由于 Ge 偏析问题不严重,因而可获得陡变的界面,但气源 MBE 还存在两个问题:一是掺杂技术并不完善,气相掺杂有记忆效应,特别是 n 型掺杂要用剧毒的 PH_3 ,而且它的掺杂控制程度也不及固源。第二是气源 MBE 价格昂贵,在目前经费不宽裕的情况下,各大实验室并没有意向将固源 Si MBE 改为气源。

(2) 表面活性剂(surfactant)或偏析辅助生长(SAG)

Ge 的偏析是 SiGe/Si 外延生长中的一个问题,它造成界面互混以及三维岛状生长。为了

抑制 Ge 偏析,发展了一种用表面活化剂进行生长,或称作为 SAG 的方法。作为活化剂的元素有 Ga,In,Sn,As,Sb,Bi 等。

东京大学用 Sb 作表面活化剂,淀积的 Sb 浓度仅为 0.75ML,在生长过程中,Sb 始终偏析到生长表面,有效地抑制了 Ge 偏析,从而获得了成分陡变的界面。将 SAG 技术应用到生长 SiGe/Si 多量子阱结构,在 PL 谱中明显地看到峰的红移。这说明 SAG 生长的量子阱接近于理想的矩形阱,不用 SAG 生长成的阱,由于界面互混,其势能曲线接近于抛物形。

日本电子技术综合研究所的 Sakamoto 认为,用 Sb 作表面活化剂的缺点是在外延 SiGe 层中有高浓度的 n 型掺杂,可以达到 10^{19}cm^{-3} 。他们改用 Bi,因为 Bi 有很低的溶解度,不容易掺入到外延层中去;Bi 只形成一个激活能约为 69meV 的浅能级;Bi 在 400°C 下可吸附在表面,而在 580—600°C 便可脱附,因而很容易去除;在 Si 上外延纯 Ge 时用 Bi 作活化剂,层状生长一直可以持续到 12 个原子层,不用表面活化剂时仅六个原子层,电镜观察到界面陡度有明显改善。二次离子质谱测量外延层中的 Bi 浓度小于 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。

但 SAG 生长也会带来一些不利因素,即界面的粗糙度增加,在光致发光谱中表现为峰宽增大。

在气源 MBE 中,H 也可以起到抑制 Ge 偏析的作用。但对它还需要作比较深入的研究。

2. 掺杂技术

常规的 Si MBE 掺杂技术已不再有人讨论。它们已经在器件制造中实用化了。p 型掺杂源目前仍是元素 B 和 HBO_2 , n 型仍用 Sb。瑞典 Linkorping 大学用的离化 Sb 源装置相当简单,效果不错。其他实验室也有在掺 Sb 时加偏压的。

掺杂的研究目前集中在 δ 掺杂上。

δ 掺杂量子阱有许多可能的应用,如制造红外探测器、MOS 场效应管、共振隧穿二极管等。在普通的单 δ 掺杂阱中,子能级上的载流子

同杂质离子在空间上处于同一位置,因而仍有相当强的电离杂质散射,不利于提高迁移率。现在提出了一种双 δ 掺杂量子阱结构,即生长两个有一定距离的 δ 掺杂层,间隔层的厚度适当,这样势阱的形状类似于 W 型。载流子的波函数在间隔层中央有极大值,而同杂质离子的交叠程度减小,有利于增强迁移率。双 δ 结构最先是在 GaAs 上实现的,可使迁移率提高一倍。瑞典 Linkorping 大学在 Si 中进行了 Sb 和 B 的双 δ 掺杂。在 Sb 的掺杂浓度为 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$,间隔层为 12nm 的情况下,测得室温迁移率比同样浓度的单 δ 阱或体材料增强了一倍。如果用一个肖脱基栅来改变双 δ 阱中的势分布,即载流子的分布,在适当的偏压下,室温迁移率可以增强 10 倍。对于 B 掺杂的双 δ 阱,测到了共振隧穿,但在 77K 和 300K 时的峰谷比仅为 1.34 和 1.07。

3. 电学特性

主要是追求迁移率的提高,为制作 MODFET 等高速器件打下基础。在 SiGe 中,除了采用调制掺杂来减少电离杂质散射以提高迁移率外,与 III-V 族如 AlGaAs/GaAs 体系不同的是, SiGe/Si 是应变层体系,缺陷位错等对迁移率影响很大,而另一方面又可利用应力来改变能带结构,二者都对迁移率有影响。由 SiGe 同 Si 的晶格失配所造成的位错有两类:一类是失配位错,它们局限于界面处,即与界面平行,产生的影响是释放应力,使外延 SiGe 层弛豫成为无应变层;另一类是刃位错,它们与界面成一定角度,会在外延层中延伸,成为迁移率杀手。为了提高迁移率必须减少后一类位错的密度。所采用的方法是在 Si 上生长成分缓变的 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层,这一层是完全弛豫的,而失配位错和刃位错绝大部分被限制在虚衬底中,缓冲层成为高度完整的。采用缓变 SiGe 虚衬底后,在其上制作的量子阱中的刃位错密度可从原来 10^9cm^{-2} 降到 10^6cm^{-2} 以下。

在上述高完整性的 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层上,生

长应变(伸长)的 Si 层,可以成为电子沟道,生长应变(压缩)的 Ge 层,便成为空穴沟道。应变的作用,使沟道内电子有效质量减小到 $0.2m_0$,即等于一个能谷的横向有效质量。而沟道内空穴的有效质量则同空穴浓度有关。Bell 实验室测得二维空穴气的最低有效质量是 $0.04 \pm 0.01 m_0$, 对应的二维空穴浓度为 $4.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 这个有效质量值甚至低于 GaAs 的电子有效质量 ($0.067m_0$)。载流子的室温迁移率主要受声学声子散射限制,它同载流子有效质量成反比。上述的应变作用有希望导致载流子的高的室温迁移率。Bell 实验室已达到的水平为

$$\mu_n(2\text{DEG}) = 180\,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}(4\text{K})$$

$$\mu_p(2\text{DHG}) = 55\,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}(4\text{K})$$

室温下的迁移率的最高值据报道为 $2\,800 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

4. 光学特性

(1) 发光特性

SiGe 量子阱中的带边激子发光是在 1991 年首次实现的。现在用化学汽相淀积 (CVD), 气源 MBE 和固源 MBE 都能制备出发射带边 PL 谱的样品。原来,用固源 MBE 生长的样品只有在衬底温度高于 600°C 以上才能看到带边无声子峰 NP, 或者要求在低温下生长再经过 800°C 退火。但 Daimler-Benz 最近在 350°C 生长的样品中也能看 NP 峰。

在 MBE 生长的样品中有时可以看到一个宽峰,其能量比 NP 峰约低 120meV , 这个峰被称为深发射带,它在 CVD 生长的样品中是不存在的。对这个峰的起源目前有几种不同的解释,但不是十分清楚。Sturm 对 CVD 生长的样品用离子注入 Si 来产生缺陷,经过 600°C 退火,在 PL 谱中就出现与 MBE 生长样品非常类似的深发射带,而在 800°C 退火,则深发射带消失。因此,他把深发射带的起源归结为缺陷。

除了 I 型 SiGe/Si 量子阱外,在 $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ 缓冲层上生长的 $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}/\text{Si}/\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ 量子阱中也看到了带边激子发光。这种量子阱中 Si 层是应变的,其能带排列是 II 型,复合跃迁是 Si 阱区的电子同 SiGe 层中的空穴相复合。在

PL 谱的 TO 声子伴线中只有 Si-Si 而没有 Ge-Ge 和 Ge-Si 模,因为阱是在 Si 层中。有意思的是 TO 伴线比 NP 峰来得强,这是因为 II 型量子阱中的 NP 复合要靠电子波函数穿透到 SiGe 层中去,所以跃迁几率比较小。

在 Si/Ge 量子阱的电致发光方面,采用 p-n 结进行电注入,其发光的机理与 PL 相同。发光峰位于 $1.34 \mu\text{m}$ 的 NP 线。但随着温度的升高,EL 强度的衰减不如 PL 那么严重,看来 p-n 结似乎有载流子的限制效应。东京大学做的 EL 可以在 60°C 时工作,是迄今最高的工作温度。Sturm 估计 300K 连续工作的电致发光器件的内部量子效率约为 0.03% 。

对进一步提高效率的考虑是降低辐射复合的寿命和增大非辐射复合寿命,这都要靠降低量子阱中的缺陷密度来实现。另外在 (110) 衬底上生长的量子阱,其 NP 峰的强度比 (100) 上生长的强得多,预期前者的 ΔE , 更大,有利于限制作用。

(2) 带间跃迁

利用 SiGe/Si 量子阱的子带间跃迁有可能制成为红外探测器。这项工作一直是美国加州大学洛杉矶分校在进行,最先实现的是在 P 型多量子阱中重空穴子带间的跃迁。后来又观察到了价带间跃迁,即在不同的空穴带(例如轻、重空穴带或重空穴带与自旋分裂带)之间的跃迁,这种跃迁可以在正入射的情况下发生,而在空穴子带间的跃迁必须是非正入射的。但价带间跃迁所对应的峰值波长比较短,较难达到 $8-12 \mu\text{m}$ 的波段。

最近,他们又采用 SiGe/Ge 多量子阱结构来观察导带子带间跃迁,衬底仍是 Si(100),用成分缓变的 SiGe 作为虚衬底,完全弛豫的 SiGe 层作缓冲层,多量子阱就生长在这一缓冲层上。Ge 层作为势阱, SiGe 层作为势垒,由于 Ge 的能谷是在布里渊区的 $\langle 110 \rangle$ 轴的 L 点,作为电子阱,有效质量张量的非对角项不为零,所以用沿 $\langle 100 \rangle$ 入射的光可以激发子带间跃迁。靠改变势垒区的 Ge 成分以调节势垒高度,以及改变阱区的 Sb 掺杂浓度,则对应的响应波长可

以很容易在 5—12 μm 的范围内调节。

5. 器件应用

(1) 光学器件

在光学器件方面,注意力主要放在发光二极管和红外探测器上。发光二极管已在前面介绍量子阱的 EL 部分叙述过。除了采用量子阱的方案外,在 MBE 的 Si 中掺入稀土仍有人在研究。

在红外探测器方面,用量子阱结构所做出的原型器件的指标是: p 型子带间跃迁型, 77 K, $D^*(9\mu\text{m}) = 1 \times 10^9 \text{cm}^2/\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$, 价带间跃迁型, 77K, $D^*(3\mu\text{m}) = 4 \times 10^{10} \text{cm}^2/\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 。以上的数据是根据暗电流和量子效率估计出来的,并不是实际测量结果。美国加州理工学院喷气推进实验室的林住荣等推出了一种尖峰掺杂 PtSi 红外探测器,其目的是将 PtSi 红外探测器的响应波长从 3—5 μm 扩展到 8—20 μm , 以便于红外焦平面阵列。现在商用的 3—5 μm PtSi 探测器已可做到 640 × 480 焦平面阵列,至少有 Loral, DSRC, Kodak 和 Hughes 等四家公司生产,而日本三菱公司已演示了 1024 × 1024 焦平面阵列。如能将波长扩展,则无疑是很有竞争力的。新的方案的基本思想是在 PtSi/Si 界面处生长一个高浓度的 B 掺杂尖峰,使有效势垒高度降低,同时消除由隧穿引起的暗电流。B 掺杂区厚度仍为 1nm,浓度从 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 变到 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,相应地 PtSi/Si 势垒的截止波长可扩展到 14, 18 和 22 μm 。其量子效率在 5 μm 时比原来提高了 30 倍。但工作温度仅为 40K。

(2) 电学器件

HBT 的性能一直在提高。至少有三个组所做的 SiGe HBT 的 f_T 达到 50—91GHz。最近 IBM 和 Daimler-Benz 都做出了 f_T 超过 100GHz 的 SiGe HBT。Kasper 等 (Dai-

mmler-Benz) 所采用的办法是将 SiGe 基区的宽度从 65nm 减小到 25nm, 其中 10nm 为重掺 B ($6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$), 两侧分别为 15nm 和 2nm 的 i 型包层,然后分别为集电区和发射区。基区薄层电阻为 $0.7 \text{k}\Omega/\square$ ($f_T = 50 \text{GHz}$) 和 $1.6 \text{k}\Omega/\square$ ($f_T = 100 \text{GHz}$)。整个的 HBT 结构是在 MBE 室中一次完成的。Kasper 等还首次演示了 HBT 在电路中的应用,制成了 24 GHz 的振荡器和 15Gb 的转换开关。

MODFET 的直流特性有很大提高,室温时的参数已经接近于 GaAs/AlGaAs HEMT 的水平。Si 沟道的 n-MODFET, 其室温和 77K 的跨导分别为 340 和 670mS/mm, 用 Ge 沟道的 P-MODFET, 其室温和 77K 的跨导分别为 167 和 295mS/mm。n-MODFET 的增强型和耗尽型器件均已实现。据估计,如栅长 $\approx 0.15\mu\text{m}$, 频率可达到 150GHz。另外,将 n-Si 和 p-Ge 沟道结合在一起的 CMODFET 也正在考虑之中。

MOSFET 的报道不多。用 SiGe 作沟道的 MOSFET 存在着栅氧化层制备的困难。另外,由于合金散射使得迁移率无法进一步提高。有人想出在 SiGe 合金缓冲层上生长应变 Si 层来作沟道,利用应变造成的导带能谷简并取消来提高电子迁移率,而应变使轻、重空穴带和自旋分裂带分开,则可以减少带间散射,提高空穴迁移率。对于 pMOS, 存在两个平行的沟道,一个是应变 Si/SiO₂ 界面的沟道,另一是 Si/SiGe 界面的埋沟道。在低栅压下,空穴是在埋沟中,高栅压下空穴转移到表面沟道。用常规 MOS 工艺在应变 Si 层上制作 pMOS, 氧化层为 6.5nm, 沟道长 10 μm 。在高栅压下,由于表面沟道中载流子迁移率的增强,其跨导比相同条件下制作的 pMOS 大 50%。

(上接第565页)

面 10 个重要问题的研究内容,并介绍了现有的工作基础。

通过这次专题研讨会,一方面进一步加强了网络系统各实验室的团结与合作,充分发挥了网络系统的

物理

集体优势;另一方面会议所提出的建议将提交今年“网络系统主任年会”审核,通过后将正式向有关部门提出,相信该计划实施后将对我国铁电薄膜物理学与集成铁电学的发展有深远的影响。

(山东大学晶体材料研究所 王继扬)