

Si Ge 量子阱和超晶格的光发射*

周均铭

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 系统地介绍了近几年来国内外对 SiGe 量子阱及短周期超晶格光发射的研究现状. 由于 Si, Ge 材料及器件在微电子学领域内的无可比拟的优越性, 所以, 超过 90% 的芯片技术是 Si 基的, 然而, 由于 Si, Ge 是间接带隙, 载流子跃迁几率小, 其光电应用受到很大的限制, 为此, 人们作出了不懈的努力, 并取得了可喜的进展.

关键词 光致荧光, 电致荧光, 量子阱, 超晶格, 表面偏析, 表面活性剂, 分子束外延

Abstract An overview is presented of the present status of Si/Ge quantum wells and superlattices. More than 90 percent of chips are Si-based because of their incomparable superiority in the field of micro-electronics. However, due to their indirect band-gap, the probability of translation of the carriers is very low, which limits their optoelectronic applications. Much has been done, and great improvement has been achieved.

Key words photoluminescence, electroluminescence, quantum well, superlattice, surface segregation, surfactant, molecular beam epitaxy

在 Esaki 和 Tsu^[1]所提出的人工周期半导体结构——超晶格的思想基础上, 1974 年 Gnutzmann 和 Clausecker^[2]提出: 诸如 Si, Ge 这种原来是间接能隙的材料, 如果制备成应变的 Si/Ge 短周期超晶格, 由于 Brillouin 区的折叠效应, 可能会形成准直接带隙, 使跃迁概率强度增加. 该理论结果在半导体超晶格基础研究和应用研究领域, 特别是在光电集成方面, 引起了人们的广泛兴趣. 但因受到生长技术的限制, 这类每种成分只有几个单原子层组成的 Si/Ge 短周期超晶格的制备, 在很长时间内没有成功. 直到最近几年, 由于 Si 分子束外延(MBE)技术的进步, 才获得了较高性能的材料, 观察到了光致荧光和电致荧光的发射.

除了利用 Brillouin 区折叠效应可使间接带隙材料发光增强以外, 在由间接带隙半导体材料组成的半导体合金中, 电子和空穴无需声子的辅助也可以直接复合发光. 这是由于合金成分的无规分布, 破坏了晶体中的完美的平移对称性, 从而放松了对动量守恒的要求. 在光致

荧光光谱中, 除了间接带隙半导体中通常出现的声子复型谱线外, 还出现了非声子(NP)参与的谱线. 这种效应已分别在弛豫的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 体材料中和应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜中以及应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 量子阱中均观察到. 由于 SiGe 合金样品的制备相对简单, 可以用 MBE 以外的技术实现, 所以 SiGe 量子阱的发光比 Si/Ge 短周期超晶格的发光研究更广泛.

本文将对由于 Brillouin 区折叠效应和合金无规两者引起的发光增强效应作一介绍.

1 短周期 Si/Ge 应变层超晶格

Si/Ge 短周期超晶格的 Brillouin 区折叠效应提出以后, 引起了围绕该效应的许多理论工作. 研究指出, 只有在 Si 层受到张应变时, 以及超晶格周期仅为几个单原子层厚度的条件下, 才可能形成准直接带隙. 由于 Si 的晶格常数比

* 1995 年 10 月 30 日收到初稿, 1995 年 12 月 26 日收到修改稿.

Ge 小,相差 4.1%,这意味着 SiGe 层必须生长在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的合金层上.此外,要得到光学性质好的材料,必须在较高的衬底温度下生长,然而,元素 Ge 有很强的表面偏析特性,特别是在高温下,严重的表面偏析使得 Si/Ge 界面很模糊,很难得到真正的 Si/Ge 短周期超晶格.在以上两个问题解决以后,才有可能进行发自 Si/Ge 短周期超晶格的光致荧光和电致荧光的研究.

1.1 高质量的 SiGe 合金层的生长技术

1990 年, Zachai 等人^[3]曾报道,声称首次观察到了 Si/Ge 超晶格的准直接跃迁光致荧光.但由于他们所制备的 SiGe 合金层高达 10^{10}cm^{-2} 的位错密度,使得实验结果颇有争议.因此获得高质量的 SiGe 合金层是相当关键的.

Mattews 和 Blackeslee 曾提出位错过滤技术.通过使用应变层超晶格使得螺旋位错弯曲而中止在衬底边缘.该技术在 GaAs 基的材料体系中获得了成功,但应用于 SiGe 体系时,却未见成效. Legoues 等^[4]和 Fitzgerald 等^[5]使用了 Ge 组分阶跃变化超晶格和 Ge 组分线性渐变的生长技术,控制了线位错的生长,获得了位错密度较低的任意组分 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层.

1.2 抑制偏析的辅助生长 (SAG)

理想的 Si/Ge 短周期超晶格材料要求异质. 交界面的组分突变,界面平整.但是,实验证明 Ge 在 Si(100) 衬底上生长时,遵循 Stranki-Krastanov(SK) 模式(即起始为层状生长,随后为岛状生长),而 Si 在 Ge(001)和 Ge/Si(001) 上生长时,遵循 Volmer-Weber(VW) 模式,呈现岛状生长.此外,Ge 原子有很强的表面偏析效应,从而很难获得组分突变的界面.虽然,表面偏析可以通过降低生长温度来抑制,却牺牲了晶体质量.1989 年, Copel 等人^[6]提出的表面活性剂(surfactant)辅助外延,是非常有希望的方法.在外延生长时,引入第三种元素(称为表面活性剂),它同时降低了 Si 和 Ge 的表面自由能,从而使得衬底表面自由能大于界面自由能和异质外延层表面自由能的总和.在该条件下,岛状生长被抑制,可以获得较平整的界面.表面活性剂必须有很强的偏析性质.当 Ge 层被覆

盖了表面活性剂以后,入射到表面的 Si 原子使得活化剂原子成了次表面层,它的强表面偏析性质,使得它与 Si 原子交换位置而成为表面层原子, Si 原子在次表层, Ge 原子在体内,这样 Ge 原子就不能参加表面偏析过程,从而改善了界面组分的突变性.理想的表面活性剂必须有较小的掺入率,使其不影响 SiGe 层自身的性质.实验证明, As, Sb, Bi 是 SiGe 系统中较理想的活化剂.

1.3 对称应变 Si/Ge 超晶格的带边发光

高质量 SiGe 合金层的获得和表面活性剂辅助生长技术,大幅度地改进了 Si_mGe_n 超晶格的质量. Menczgar 等人^[7]报道了用这两种技术所制备的 Si_9Ge_6 , Si_6Ge_4 , 及 Si_3Ge_2 超晶格的带边荧光(缓冲层中的阶跃变化合金层共 650 nm 厚, Ge 成分的变化率为 3%/50nm, 生长温度连接地从 600°C 降为 520°C, 最后,在渐变层上生长了 500 nm 厚的 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 合金). 三种超晶格都是在这缓冲层上生长的. 首先,在缓冲层表面淀积一个单原子层的 Sb, 作为表面活性剂. 然后,分别生长三种超晶格,即 Si_9Ge_6 30nm, Si_6Ge_4 150nm 和 Si_3Ge_2 200nm, 其生长温度都为 500°C, 三种超晶样品及 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 合金参考样品的光致荧光结果示于图 1. 无规合金样品呈现了位于 0.985 eV 和 0.929eV 的两个峰,前者为非声子辅助的跃迁(NP),后者包含了一个 Si-Si 横光学声子辅助跃迁. 考虑到剩余的内键应变,计算得到的带隙能量为 0.988eV, 与 NP 峰的能量相吻合. Si_3Ge_2 超晶格样品上,观察到位于 0.984eV 和 0.928eV 的两个峰,同样被认为是 NP 峰和 $\text{TO}^{\text{Si-Si}}$ 复型峰,其峰的强度是 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 合金发光强度的 5 倍,但峰位基本上一致. 这说明由于 Si 和 Ge 的相互混合, Si_3Ge_2 超晶格结构的性质已非常类似于合金. 在较长周期的超晶格结构中,其荧光峰分别位于 0.877eV、0.825eV、0.778eV 和 0.726eV. 如已在图 1 中注明的那样,它们是束缚激子的 NP 跃迁 (LE^{NP}) 和相应的声子复型峰 (LE^{TO}). 如

果考虑到各超晶格结构的总厚度和合金层厚度相比,则 Si_6Ge_4 和 Si_9Ge_6 的 LE^{NP} 峰分别增强了 150 和 90 倍. 这种增强效应与理论计算所得的超晶格中的振子强度增强结果是一致的.

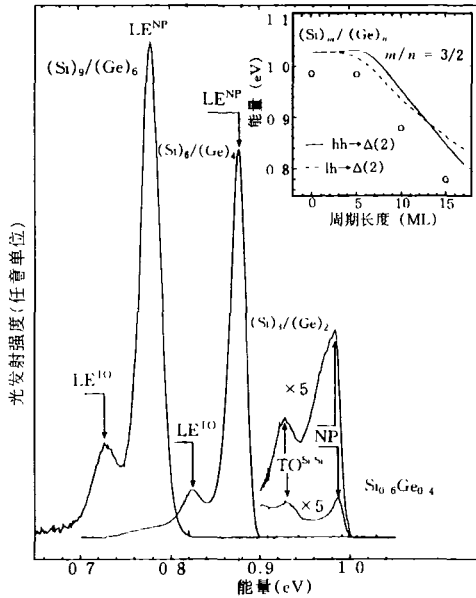


图 1 Si_9Ge_6 , Si_6Ge_4 , Si_3Ge_2 短周期超晶格和 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 合金的光致荧光光谱

1.4 Si/Ge 超晶格的电致荧光

光致荧光是研究半导体超晶格物理性质的一个非常有力的方法. 但从应用的角度来看, 由电注入的载流子所引起的光发射, 即所谓的电致荧光更有实际意义. 1993 年, Engvall 等人^[8]报道了在 Si_mGe_n 的应变层超晶格上, 观察到了室温的电致荧光. 图 2 所示的是在同样的注入电流下, 在三个不同的热沉温度下所测得的电致荧光光谱. 信号主要是由两个能量位于 0.77eV 和 0.88eV 的宽峰组成, 而这两个峰的相对强度是与温度有关的.

应该指出的是, 短周期超晶格 (SPSLs) 的光致荧光光谱与电致荧光光谱的特性完全不同. 光致荧光来自于 SPSLs 的局域化激子的复合发光. 当温度高于 40K 时, 载流子局域效应消失, 局域激子不复存在, 光致荧光信号消失. 而电致荧光甚至在室温下还能观察到, 其峰位大于能

隙. 这种能量的移动是若干过程所引起. 在电致荧光实验中, 注入功率为 $3\text{W}/\text{mm}^2$, 较光致荧光 ($5\text{--}10\text{mW}/\text{mm}^2$) 大很多, 引起了带的填充效应, 温度的上升, 也自然引起峰位的蓝移.

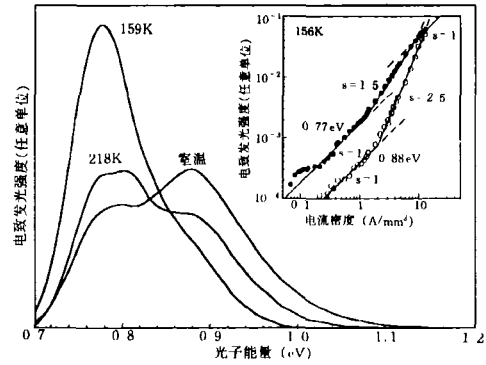


图 2 注入电流为 $3\text{A}/\text{mm}^2$, 在三个不同的热沉温度下的电致荧光光谱 (插图表示两个发光峰在 156K 温度下的电致荧光强度与注入电流密度的关系)

2 SiGe/Si 应变量子阱结构的发光

由于 Si 材料的间接带隙的能带结构, 电子与空穴的辐射复合几率相当低, 从而使得 Si 材料很难用于光电子领域. 例如在一正向偏压的 Si p-n 结中, 在 300K 时, 带-带复合的量子效率约为 $10^{-5}\text{--}2 \times 10^{-4}$, 即使在 77K 下, 也只有 $\sim 10^{-3}$. 很早就有人在间接带隙的材料中掺入能局域电子和空穴的杂质来提高量子效率. 但是如要获得足够的量子效率增强效应, 就需要有较高浓度的局域化中心, 但重掺杂显然会使材料的电学性质劣化.

Si 和 Ge 可以形成几乎理想的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金, 相当于获得非常高的“杂质”浓度, 又可保持较好的电学性质. Si 和 Ge 之间的势能差别很小, 在孤立的 Ge 原子处, 不能形成电子的局域化, 载流子在一个由合金组分所决定的平均势场中运动, 由于局部的原子势场与合金平均势场之间的差别, Si 和 Ge 原子可充当弹性散射中心.

在 Si 衬底上生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层, 只要层厚在临界厚度 (为组分 x 的函数) 以下, 则 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

层是应变的,即在生长平面上 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的晶格常数与 Si 相同,压缩应变使得 SiGe 的带隙小于非应变的同组分合金体材料.随着系统 x 的增加,不仅因合金成分的变化而使带隙减小,而且由于应变加剧,使得带隙进一步减小.

2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 应变层量子阱的光致荧光

首次观察到从应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层发出的声子分辨的近带边光致荧光 (PL) 是由 Terashima 等人^[9] (固体源 MBE 生长的材料) 和 Sturm 等人 (快热化学汽相) 报道的. 这些 PL 谱与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 体材料很相似, 只是由于应变使得跃迁能量降低, 而对于层厚较薄的结构, 因量子限制效应, 谱线将蓝移. 图 3 所示的是用 MBE 方法生长的 480 nm 厚的 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 层的光致荧光. 标有 P 符号的谱线是发自衬底的, 因为在生长 SiGe 之前, 已观察到了这些与束缚激子相联系的谱线. 上标 NP 表示非声子辅助的跃迁. TA, TO 和 O' 分别表示横向声学声子, 横向光学声子及 Brillouin 区中心的光学声子. 带有这些符号上标的谱线表示由这些声子所辅助的跃迁. 在 12K 温度下的 I 谱线是来自 Si 衬底中的自由激子的跃迁. X 线及 FE 线分别表示与 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 层中的约束激子与自由激子相关的辐射复合. 束缚激子的中心可能是材料中的剩余杂质, 如 B, P 等. X^{TO} 与 X^{NP} 及 FE^{TO} 与 FE^{NP} 谱线的能量之差都是 58meV, 正好是 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 中 TO 声子的能量.

显然, 要详细研究 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 量子阱中的发光与 Ge 的组分、带隙随应变的变化以及量子限制效应等的关系, 必须得到足够强度的 PL 信号. 然而, 对于材料生长的最佳条件, 特别是对采用 MBE 技术, 一直有不同的看法. 有报道^[10] 说, 在 320℃ 生长的样品上, 观察到了 SiGe 的近带边的 PL 发射. 但许多其他的研究组认为, 生长温度必须高于 600℃ 才能获得较好的光致荧光信号. 虽然外延温度测量的误差很大, 各外延设备的情况也不尽相同, 最佳的生长温度会有一些出入, 但近来许多实验结果证明, 较高的生长温度可以减少外延层中的点缺陷, 改善晶体质量, 提高荧光特性.

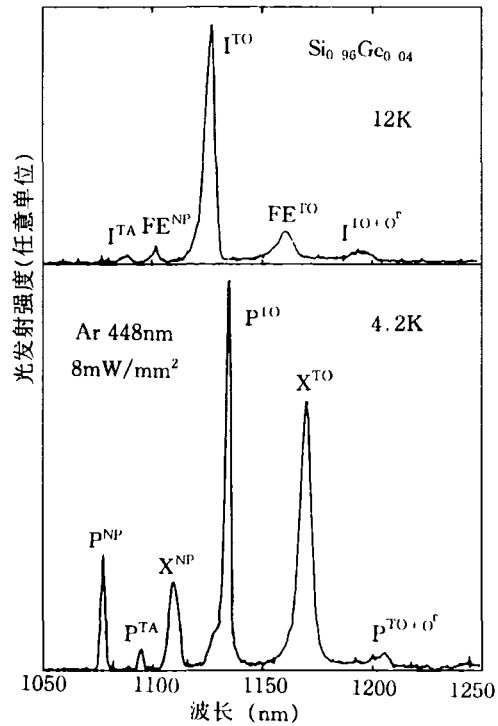


图 3 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}(100)$ 在 4.2K 和 12K 下的光致荧光谱 (光谱的带通为 2.5 nm, 标有 P 和 I 的谱线起源于 Si 衬底的激子跃迁, 标有 FE 和 X 的谱线来自 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 层的荧光)

图 4 给出了 4 块 SiGe 量子阱样品的低温光致荧光^[11]. 这 4 块样品结构相同, $x = 0.24$, 阱宽为 3 nm, 测量条件完全一样, 只是样品的生长温度 T_G 各有不同. 由图可见, T_G 高于 550℃ 时, 荧光强度趋于饱和. PL 谱通常都是在低温下测得的, 因为, 势阱对载流子的量子限制作用不够大, 在较高温度下, 载流子被热激发而逃逸. 由此可知, 要获得较高温度下光致荧光, 必须制备 Ge 组分较高的量子阱结构, 以加大阱深. Fukatsu 等人^[12] 证明了这一点. 他们制备了一组阱宽为 3.2 nm、垒宽为 376 nm、阱数目为 10 的不同 Ge 组分的 7 个样品, 其光致荧光谱示于图 5. 同时, 他们还指出, 必须使 SiGe 量子阱分布在激发光穿透深度全程内, 方可观察到阱中发射为主的室温光致荧光谱, 他们制备了在同组分、同宽度的 SiGe 量子阱之间插入不同宽度的 Si 势垒层的结构证实了这一点.

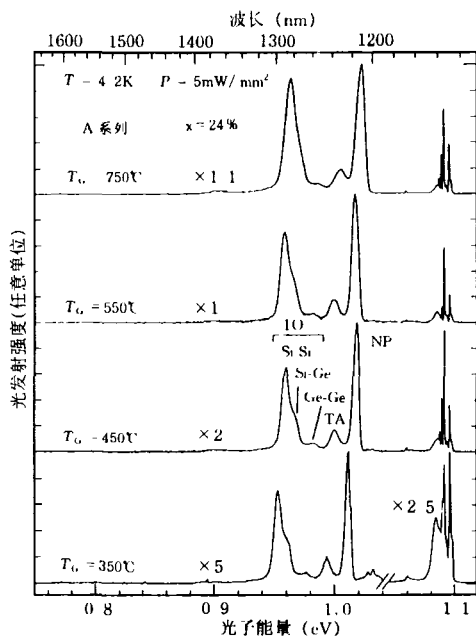


图4 在不同的温度 T_c 所生长的 3 nm 厚的 $Si_{0.76}Ge_{0.24}$ 量子阱的光致发光谱 (在其中一条谱线上标出了与 SiGe 有关的五条谱线, $\times n$ 表示为方便比较相对强度而取的放大倍数)

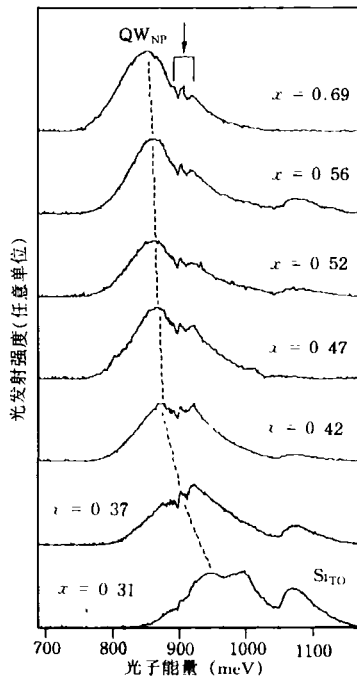


图5 在应变的 $Si_{1-x}Ge_x/Si$ 多量子阱(阱宽 3.2nm)中, 当 $x = 0.31, 0.37, 0.42, 0.47, 0.52, 0.59, 0.69$ 时的室温光致发光谱 (箭头表示由于水蒸气吸收而引起的光谱变形)

2.2 $Si_{1-x}Ge_x$ 应变层量子阱的电致荧光

1991年, Robbins 等人^[13]首次报道了发自应变的 $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 合金的电致荧光. 他们在 Si 的缓冲层上生长了三个 30nm 厚的 $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 层, 它们之间用 60nm 厚的 Si 层隔开. 虽然, 这是一个量子阱结构, 但因为势阱层厚 30 nm, 已无明显的量子效应, 只能称为应变层 $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 合金发光. 图 6 为不同温度下测得的电致发光光谱. 在 130 K 以上, 电致荧光的积分强度下降很快, 但直到 220K 仍能探测得到, 不过此时的荧光效率已与器件中 Si 区的带-带复合(1.1eV) (图 6 中的 B 峰)的效率相当. 由图 6 可清楚地看出, 随着温度的增加, Si 区中的带-带复合的电致荧光强度也增加, 这与 Si 体材料中的规律是相反的. 这现象可归因于: 当温度增加时, 使得来自于合金量子阱中的空穴热化, 减少了合金中空穴的捕获效率. 此外, 在 77K 下, 同样结构的光致发光谱中, 可以观察到 Si 的带-带复合, 但在电致发光谱中观察不到. 这说明, 与吸收光子相比, 把载流子注入到二极管中的耗尽区中是激发薄合金层更有效的方式.

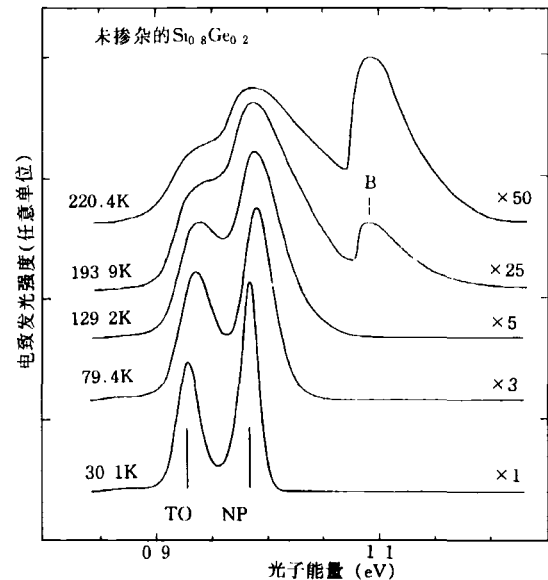


图6 正文中所述的量子阱结构在不同的温度下的电致荧光谱

(所有的光谱是在 22mA 的注入电流下取得的. $\times n$ 表示为方便比较相对强度而取的放大倍数)

Mi 等人报道了室温下的电致荧光^[14], 与 Robbins 等人的工作相比, Mi 等人使用了 $x = 0.35$ 的量子阱, 使室温下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的信号与 Si 信号强度之比, 较 $x = 0.20$ 的高出 100 倍. 这说明, 要获得室温下的 SiGe 的量子阱的荧光发射, 必须要有较大的阱深, 即要求高的 Ge 组分值.

Fukatsu 等人考虑到 Si(111) 面有更大的 Si/SiGe 异质结能带不连续性, 他们用 MBE 的方法制备了 $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ 的量子阱结构, 在室温下, 观察到了 SiGe 量子阱中的 TO 及 NP 的发射^[15].

3 结束语

以上简要地介绍了近几年来, 国际上对 Si/Ge 短周期超晶格及 SiGe/Si 量子阱光发射的研究现状. 在短短几年中, 由于生长技术的进步, 澄清了超晶格和量子阱中荧光的起源, 观察到了带边激子荧光, 而且还实现了超晶格和量子阱的室温电致荧光以及量子阱的室温光致荧光. 我们实验室也在最近用 MBE 技术制备了高质量的单量子阱 $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}/\text{Si}$ 结构, 观察到了室温电致荧光^[16]. 但是, 迄今为止, 不管是超晶格还是量子阱, 其发光效率比 III-V 族半导体 GaAs 低 3—4 个数量级. 显然现状离应用目标还很远. 进一步提高材料质量, 以改善发光效率, 固然还有很多工作可做, 但其潜力可能很有限. 已经有人从更基本的角度来考虑这一问题, 例如, 制备一个波导结构, 让入射光在 SiGe/Si 多量子阱区被多次吸收来提高荧光发射强度^[17].

此外, 通过增加 Ge 的组分, 选择 Si 的不同的晶向作为生长方向等不同的方法来增加阱

深, 都是很有有效的.

应该相信, 科学研究是无止境的, Si, Ge 材料系的发光研究会不断深入, 在光电应用上, 会发挥更大的作用.

参 考 文 献

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM Reseach Note, (1969), Rc-2418.
- [2] U. Gnutzmann and K. Clausedker, *Appl. Phys.*, **3**(1974), 9.
- [3] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter et al., *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1055.
- [4] F. K. Legoues, B. S. Meyerson and F. J. Morar, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2903.
- [5] E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, M. L. Green et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 811.
- [6] M. Copel, C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 632.
- [7] U. Menczigar, G. Abstreiter, J. Olajos et al., *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 4099.
- [8] J. Engvall, J. Olajos, H. G. Grimmeiss, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 491.
- [9] K. Terashima, M. Tajima and T. Tatsumi, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1925.
- [10] W.-X. Ni, J. O. Ekberg, K. B. Joelsson et al., *J. Cryst. Growth*, (1995), to be published.
- [11] M. Wachter, F. Schaffler, H.-J. Herzog et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 376.
- [12] S. Fukatsu, H. Sunamura and Y. Shiraki, *J. Vac. Sci. and Technol. B*, **12**(1994), 1160.
- [13] D. J. Robbins, P. Calcott and W. Y. Leong, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1350.
- [14] Q. Mi, X. Xiao, J. C. Sturm, L. C. Lenchyshyn et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 3177.
- [15] S. Fukatsu, N. Usami, Y. Shiraki et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 967.
- [16] Cheng Wen-qin, Cui Qian, Cai Li-hong et al., *Acta Physics Sinica*, **4**(1995), 856.
- [17] D. K. Nayak, N. Usami, S. Fukatsu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2373.