

Si 基 Ge 外延薄膜材料发光性能研究进展

黄诗浩, 李 成, 陈城钊, 郑元宇, 赖虹凯, 陈松岩

(厦门大学 物理系 半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 理论和实验研究表明, 在一定的应变和掺杂浓度下, Si 基外延 Ge 薄膜能够实现 1.55 μm 光通信波段的直接带隙发光。讨论了 Si 基外延 Ge 材料的生长技术及其能带结构, 结合本小组近年来在该领域所取得的成果, 介绍了国内外各研究机构对 Ge 薄膜发光材料和器件的研究进展, 展望了未来的发展趋势。

关键词: Si 基外延 Ge; 应变; 掺杂; 光致发光; 电致发光

中图分类号: TN304.1; **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2011)03-0304-05

Research Progress on Luminous Properties of Si based Ge Epitaxial Films

HUANG Shihao, LI Cheng, CHEN Chengzhao, ZHENG Yuanyu, CHEN Songyan
(Dept. of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, CHN)

Abstract: It has been theoretically and experimentally demonstrated that, with proper band structure engineering using in plain tensile stress and n-type doping, germanium can be used as efficient light emission materials and optical gain can be achieved at near 1550nm. In this paper, epitaxial growth of Ge on Si substrate and modulation of its band structure are summarized. The research progress on light emission of Si based Ge epilayer is reviewed and the developing trends are discussed.

Key words: Ge epitaxy; strain; doping; photoluminescence; light emitters

0 引言

Si 基光通信和光电集成技术迫切要求研制出 Si 基高效、低成本的光源。近年来, 有关 Si 基外延 Ge 材料发光器件的理论与实验研究工作取得了阶段性的进展。理论上 Ge 虽然是间接带隙材料, 然而其直接带带隙与间接带带隙差值仅为 136 meV, 通过张应变和 n 型掺杂的调节可以使其变为准直接带隙的材料, 从而提高 Ge 直接带的辐射复合几率^[1]; 2009 年, 麻省理工学院 Kimerling 小组在实验上观察到了张应变 n^+ -Ge 的直接带室温下光致发光现象^[2,3]; 此外, 2010 年 3 月, 文献[4]报道了 Si 基 Ge 薄膜的光泵激光器。这些结果表明 Ge 是未来

Si 基晶片上集成激光器最有希望的材料之一。

硅基光电子器件的设计与制备的关键是材料生长技术。本文将介绍 Si 基外延 Ge 材料的生长技术及其能带结构, 并结合我们小组的研究成果, 介绍近年来国内外各研究机构对 Ge 薄膜材料发光性质和器件的研究进展, 最后对其未来的发展趋势进行了展望。

1 Si 基 Ge 材料的外延及其性质

1.1 Si 基 Ge 材料外延生长

由于器件工艺上要求外延 Ge 材料的厚度至少要达到 1 μm , 可见生长质量良好、厚度较厚的 Ge 薄膜显得尤其重要。因为 Si 与 Ge 的晶格失配率高达 4.2%, 所以在 Si 衬底上直接生长 Ge 将会形成高密度的失配位错以及较高的表面粗糙度。这就要求在材料生长技术上进行创新研究, 控制失配位错密度

收稿日期: 2010-11-30.

基金项目: 国家“973”计划项目(2007CB613404); 国家自然科学基金资助项目(561036003, 60837001).

及表面粗糙度,从而保证外延 Ge 材料具有较好的晶体质量,为制备性能良好的器件做准备。从 20 世纪 80 年代起,人们就运用了各种办法在 Si 衬底上外延高质量的 Ge 薄膜,包括 Ge 组分渐变缓冲层法^[5-6]、选区外延技术法^[7]、低温 Ge 缓冲层技术法^[8-9]等。Ge 组分渐变缓冲层技术是通过在 Si 衬底上外延 Ge 组分线性增加的 SiGe 缓冲层,直到 Ge 组分达到 1,然后再生长组分恒定的纯 Ge 层。该方法要求 Ge 组分每增加 10% 需要生长 1 μm 厚的 SiGe 层,以有效抑制位错的穿透。这就导致该技术要求的缓冲层厚度太大,生长周期太长,不利于器件的集成化。选区外延技术首先在衬底上通过光刻、刻蚀形成周期性的图形(图形衬底),然后再选择性外延,该技术可以很好地降低处延层中的位错密度。低温 Ge 缓冲层技术是被人们广泛应用的一种生长纯 Ge 薄膜的技术。该技术利用 UHV-CVD(或 MBE)系统,先在 Si 衬底上生长一层薄的(约 30 nm)低温(小于 400 $^{\circ}\text{C}$) Ge 层(缓冲层),紧接着外延生长一层较厚的高温(约 600 $^{\circ}\text{C}$) Ge 层。由于 Si/Ge 晶格失配引起的位错限制在低温 Ge 层内,低温 Ge 层所受的应变大部分被弛豫,外延的 Ge 薄膜表面平整(表面粗糙度仅几纳米),无 Cross-hatch 形貌,但是位错密度偏高,典型值在 $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$,需要通过高温退火进一步降低位错密度,退火过程可以使位错密度降低 1~2 个数量级^[10-11]。此外, Nakatsuru 等^[12]和 Loh 等^[13]提出在生长低温 Ge 层之前生长一层超薄低温 SiGe 层(SiGe 层中 Ge 组分 0.2~0.5,厚度 5~30 nm),使 Ge 层的位错密度进一步降低。尽管采用了各种有效抑制位错的方法,对器件应用而言,获得的样品的位错密度仍然偏高,还需要深入研究。

我们结合低温 Ge 和 SiGe/Ge 超晶格过滤线位错技术,在 Si 衬底上外延 Ge 薄膜。该方法是在利用低温 Ge 缓冲层将大部分失配位错限制于 Ge/Si 的界面附近,通过应变补偿 SiGe/Ge 超晶格改变位错穿透方向,进一步过滤穿透上来的线位错,生长出高质量的纯 Ge 外延层。图 1 示出样品横截面 TEM 图。由图可以看出,大部分晶格失配位错被抑制在低温 Ge 层内,少量上穿到 Ge 虚衬底中的线位错被 Ge/SiGe 超晶格过滤掉,从而使得到表面的位错密度进一步减小。获得的位错密度达到 10^6 cm^{-2} ,表面粗糙度 0.45 nm。

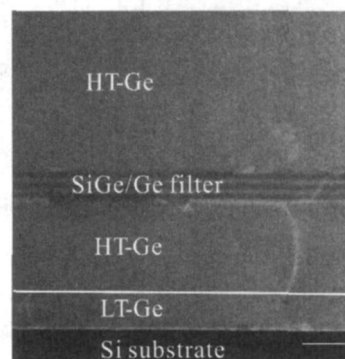


图 1 低温 Ge 和 SiGe/Ge 超晶格缓冲层技术生长硅基锗薄膜 TEM 截面图

1.2 张应变 Ge 能带结构

Ge 是间接带隙半导体,间接带的辐射复合过程需要声子的参与,它的辐射复合过程比直接带的辐射复合要小 4~5 个数量级,因此 Ge 被认为是发光效率比较低的材料。但 Ge 的直接带与间接带导带底之间只差 136 meV,可以通过掺杂,将间接带能谷填满,使得费米能级与直接带持平,从而再注入电子-空穴对使之发生直接带跃迁,进而提高发光效率。并且,通过应变调节 Ge 的能带结构也能增强 Ge 的直接带发光效率。

理论上,利用 Van de Walle 行变势理论^[14-15],可以计算得到 Ge 材料直接、间接导带底到轻、重空穴距离随应变的关系,计算结果如图 2 所示。

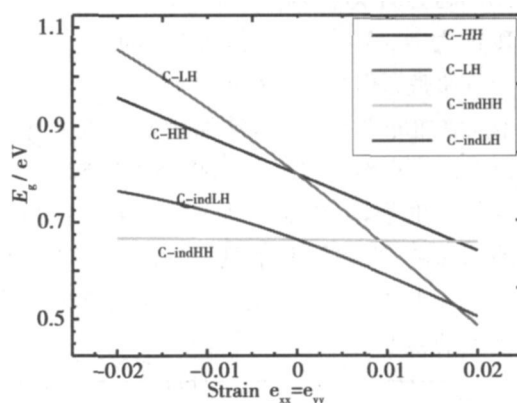


图 2 Ge 材料直接、间接导带底到轻、重空穴距离随应变的关系

图中,C-HH 表示直接带导带底到重空穴的能隙,C-LH 表示直接带导带底到轻空穴的能隙,C-indHH 表示间接带导带底到重空穴的能隙,C-indLH 表示间接带导带底到轻空穴的能隙。通过计算可知,在张应变的作用下,Ge 的能带结构发生了重要的变化。一方面,其价带轻空穴带和重空穴带发生退简并,相对于无应变 Ge 的情况,轻空穴会

向上偏离原来位置,重空穴会向下偏离原来位置;另一方面,直接导带 Γ 能谷和间接导带 L 能谷同时向下偏离原来位置,并且 Γ 能谷向下偏离得快,换句话说,张应变缩小了导带 Γ 能谷和 L 能谷之间的差距。当张应变为1.7%时,此时的Ge由间接带隙材料转变为直接带隙材料,带隙为0.5 eV。但是由于实验上要获得1.7%的张应变比较困难,而且如此大的张应变将损坏晶体质量;此外,当张应变为1.7%时,Ge的带隙相对应的光波长变为2.5 μm ,不能满足光纤通信的需要。因此在实际应用中,将利用一定大小的张应变来增加电子在直接带 Γ 能谷的填充,从而增强Ge的直接带发光的特性^[16]。在实验上,2005年Ishikawa等^[17]观察到了应变条件下Ge价带轻重空穴的退简并现象。2010年文献^[18-19]报道了利用机械产生应力的办法来控制Ge的直接带隙发光。而文献^[20]通过激光掺杂的方法对Ge进行n型掺杂,发现重掺杂能提高Ge的直接带发光强度。MIT小组^[21]则用UHV-CVD系统生长n型掺杂应变Ge材料,观察到了1600~1608 nm波长范围内的光增益。而我们在室温下观察到了Ge/Si_{0.13}Ge_{0.87}多量子阱直接带跃迁发光及其量子限制效应^[22]。

图3给出n型掺杂浓度引起的准费米能级的位置变化。通过计算发现,Ge在0.2%应变下,当掺杂浓度约为 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,准费米能级可以达到直接带导带底。但是如此高的掺杂可能使得晶体质量恶化,增加非辐射复合,从而影响发光效率。因此,我们提出了SiGe/Ge调制掺杂的结构,由SiGe掺杂层提供电子,而保证有源层Ge的晶体质量不受杂质的影响,观测到基于直接带跃迁发光强度的提高^[23]。这些结果为Si基Ge发光器件的实现增加了极大的信心。

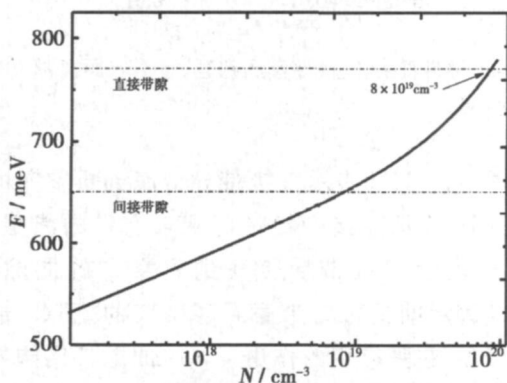


图3 N型Ge掺杂浓度与准费米能级的关系

2 Si基Ge发光性质研究进展

2.1 Si基Ge薄膜光致发光

在Si基Ge薄膜发光性质方面,理论计算表明^[24],对Ge材料施加张应变并且注入高浓度的载流子可以实现与III V族材料相比拟的光增益。

东京大学的Lim等人^[25]基于SOI衬底采用微环结构实现了室温下Ge直接带发光的共振增强的效果。法国Kurdi^[20]小组通过激光掺杂的方法对Ge进行n型掺杂,研究其光致发光,发现随着掺杂浓度的增加,Ge的直接带发光强度也随之增强。台湾大学研究小组^[26]采用离子注入的方法制备Ge的 n^+p 结,室温下通过光致发光谱和电致发光谱估算得到Ge的直接带的辐射跃迁速率是间接带的1600倍。

我们小组在Si基Ge薄膜光致发光方面取得了可喜的成果^[22-23,27]。我们利用UHV-CVD系统在Si衬底上外延了Ge/Si_{0.13}Ge_{0.87}多量子阱结构(其TEM照片如图4),在室温下观察到了量子限制效应下的Ge直接带隙的发光。另外我们制备了Si基张应变Ge/SiGe异质结构,在SiGe层中进行掺杂,把张应变Ge层作为发光区。通过掺杂SiGe层中的离化载流子输运到Ge层中,这样提高了Ge的直接带载流子填充水平,从而起到增强Ge的直接带跃迁发光效率的目的。图5为所制备各样品的PL谱测试结果。从图中可知:与本征样品相比,p型掺杂样品和n型掺杂样品的发光强度分别有了1.3倍和1.5倍的增强,这说明调制掺杂Ge/SiGe结构可以有效地提高发光强度,而且n型掺杂比p型掺杂更为有效。

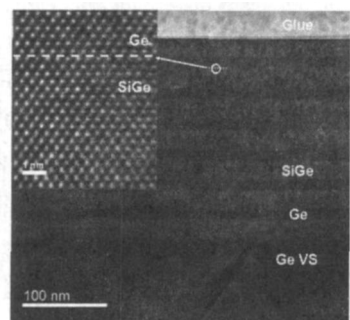


图4 在Si基Ge虚衬底上外延的Ge/SiGe多量子阱结构的TEM照片^[27]

在硅基锗材料生长和光致发光谱研究的基础上,2010年3月,MIT研究组首次报道了Si基Ge薄膜的光泵浦激光器^[4]。该激光器用UHV-CVD

系统采用低温 Ge 缓冲层技术, 原位掺杂生长出高质量的 Ge 薄膜(掺杂浓度约为 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 观察到的光泵浦阈值功率密度为 30 kW/cm^2 。然而, 由于窄禁带半导体存在比较严重的俄歇复合, 加之自由载流子吸收损耗严重, 所以发光效率偏低, 难以产生足够大的光增益。Si 基高效 Ge 材料发光许多问题依然没有解决, 实现 Si 基 Ge 薄膜的电致激光器的相关研究还有待进一步深入研究。

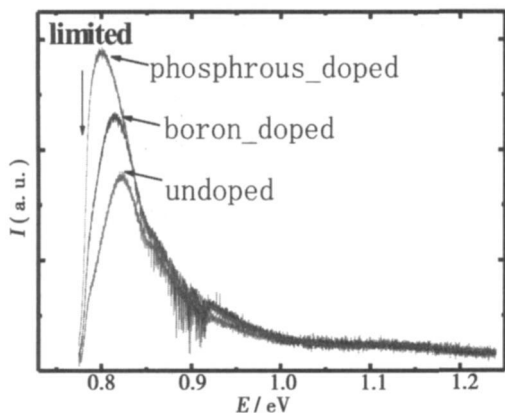


图5 调制掺杂 Ge/SiGe 样品基于 Ge 直接带跃迁室温 PL 谱^[23]

2.2 Si 基 Ge 薄膜电致发光

2009 年, MIT 首次报道了 Si 基 Ge 薄膜在室温下直接带隙的电致发光^[28], 器件采用 $p^+ - \text{Si} / i\text{-Ge} / n^+ - \text{poly Si}$ 异质结构。实验发现, 随着电流的增大, EL 发光强度也随之增大, 这是因为电流增大, 则电子占据直接带能谷的几率增大, 从而增加了辐射复合的几率。但是由于该结构中 Ge 层没有进行掺杂, 要实现其直接带发光需要注入高浓度的载流子, 这有可能增加非辐射复合几率, 从而发光效率低。

同年, 中国科学院半导体研究所报道了 $p^+ - \text{Ge} / i\text{-Ge} / n^+ - \text{Si}$ 异质结电致发光器件^[29], 其结构如图 6 所示。由于该器件的 $p^+ - \text{Ge}$ 采用了离子注入的方法(掺杂浓度约为 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), 会损伤晶体的周期性, 位错密度会增大, 并且离子注入的载流子易于扩散, 不稳定, 从而会影响发光效率。

与此同时, 斯坦福大学的 Cheng 等人报道了 $n^+ - \text{Ge} / p\text{-Ge}$ 同质结电致发光器件^[30] 该结构对 Ge 采用了原位掺杂的技术, 但是用 SIMS 测得 n 型掺杂浓度约为 $7.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 经计算, 其费米能级仅在间接带能谷的边缘, 离直接带导带底(掺杂浓度约为 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 还有相当距离。可见为了提高 Ge 辐射复合发光, 增加光增益, 采用原位掺杂技术继续提高其掺杂浓度有待深入研究。

通过以上 LED 的分析, 我们发现, 能够用原位生长技术生长出高掺杂浓度的应变 Ge 薄膜是实现 Ge 的直接带隙发光的关键。

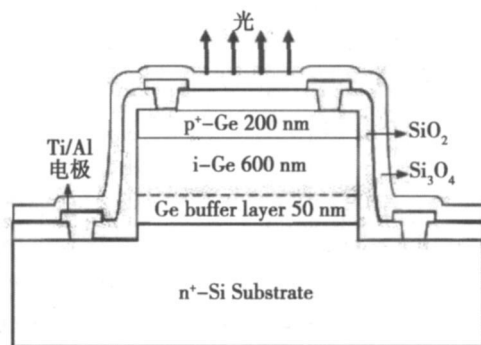


图6 器件结构示意图

3 结束语

本文综述了 Si 基外延 Ge 材料生长技术及其能带的性质, 介绍了 Ge 薄膜发光的研究成果。目前 Si 基外延 Ge 材料生长技术还存在诸如原位掺杂技术有待解决的问题。对于 Si 基 Ge 外延薄膜材料发光性质的研究可以主要从以下几个方面努力: 一是继续通过原位掺杂的技术, 进一步提高 Ge 薄膜的掺杂浓度, 使得掺杂浓度达到直接带; 二是保证 Ge 薄膜晶格的完整性, 通过调制掺杂和注入载流子的办法实现 Ge 直接带发光; 三是通过结构设计, 减小 Auger 复合等非辐射复合, 增大电子-空穴对辐射复合, 从而提高其辐射复合概率。

参考文献:

- [1] Liu J, Sun X, Pan D, et al. Tensile strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si [J]. Opt. Express, 2007, 15: 11272-11277.
- [2] Liu J, Sun X, Kimerling L C, et al. Direct-gap optical gain of Ge on Si at room temperature [J]. Opt. Lett., 2009, 34: 1738-1740.
- [3] Sun X C, Liu J F, Kimerling L C, et al. Direct-gap photoluminescence of n-type tensile strained Ge on Si [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 011911-011913.
- [4] Liu J F, Sun X C. Ge on Si laser operating at room temperature [J]. Opt. Lett., 2010, 35: 679-681.
- [5] Currie M T, Samavedam S B, Langdo T A, et al. Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical/mechanical polishing [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 1718-1720.
- [6] Thomas S G, Bharatan S, Jones R E, et al. Structural characterization of thick, high quality epitaxial Ge on

- Si substrates grown by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *J. Electron. Materials*, 2003, 32: 976-980.
- [7] Park J S, Bai J, Curtin M, et al. Defect reduction of selective Ge epitaxy in trenches on Si(001) substrates using aspect ratio trapping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 052113-052113.
- [8] Luan H C, Lim D R, Lee K K, et al. High quality Ge epilayers on Si with low threading dislocation densities [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2909-2911.
- [9] Zhou Z, Li C, Lai H, et al. The influence of low-temperature Ge seed layer on growth of high quality Ge epilayer on Si(100) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition [J]. *J. of Crystal Growth*, 2008, 310: 2508-2513.
- [10] Fukuda Y, Kohama Y. Effect of in situ thermal annealing on crystalline quality of Ge layers grown by molecular beam epitaxy on Si(100) [J]. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1987, 26: L597-L599.
- [11] Fukuda Y, Kohama Y, Seki M, et al. Dislocation reduction in MBE-grown Ge on Si(001) by in situ thermal annealing [J]. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1988, 27: L1591-L1593.
- [12] Nakatsuru J, Data H, Mashiro S, et al. Growth of high quality Ge epitaxial layer on Si(100) substrate using ultra thin Si_{0.5}Ge_{0.5} buffer [J]. 2006, 891: 241-246.
- [13] Loh T H, Nguyen H S, Tung C H, et al. Ultrathin low temperature SiGe buffer for the growth of high quality Ge epilayer on Si(100) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 092107-092109.
- [14] VandeWalle C G. Band lineups and deformation potentials in the model solid theory [J]. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, 1989, 39: 1871-1883.
- [15] VandeWalle C G. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system [J]. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, 1986, 34: 5621-5634.
- [16] Sun X, Liu J. Toward a germanium laser for integrated silicon photonics [J]. *IEEE J. of Sel. Top. in Quantum Electron.*, 2010, 16: 124-131.
- [17] Ishikawa Y, Wada K, Liu J F, et al. Strain induced enhancement of near infrared absorption in Ge epitaxial layers grown on Si substrate [J]. *J. of Appl. Phys.*, 2005, 98: 013501-013501-9.
- [18] Cheng T H, Peng K L, Ko C Y, et al. Strain enhanced photoluminescence from Ge direct transition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 211108.
- [19] Kurdi M, Bertin H. Control of direct band gap emission of bulk germanium by mechanical tensile strain [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 041909.
- [20] ElKurdi M, Kociniewski T, Ngo T P, et al. Enhanced photoluminescence of heavily n-doped germanium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 191107.
- [21] Liu J F, Sun X C, Kimerling L C, et al. Direct gap optical gain of Ge on Si at room temperature [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34: 1738-1740.
- [22] Chen Y H, Li C, Zhou Z W, et al. Room temperature photoluminescence of tensile strained Ge/Si_{0.13}Ge_{0.87} quantum wells grown on silicon based germanium virtual substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 141902.
- [23] Li C, Chen Y H, Zhou Z W, et al. Enhanced photoluminescence of strained Ge with a delta doping SiGe layer on silicon and silicon on insulator [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95: 251102.
- [24] Sun X, Liu J, Kimerling L C, et al. Toward a germanium laser for integrated silicon photonics [J]. *IEEE J. of Sel. Top. in Quantum Electron.*, 2010, 16: 124-131.
- [25] Lim P H, Kobayashi Y, Takita S, et al. Enhanced photoluminescence from germanium based ring resonators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93: 041103.
- [26] Cheng T H, Ko C Y, Chen C Y, et al. Competitiveness between direct and indirect radiative transitions of Ge [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 091105.
- [27] Chen Y, Li C, Lai H, et al. Quantum confined direct band transitions in tensile strained Ge/SiGe quantum wells on silicon substrates [J]. *Nanotechnol.*, 2010, 21: 115207.
- [28] Sun X, Liu J. Room temperature direct bandgap electroluminescence from Ge on Si light emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34: 1198-1200.
- [29] Hu W, Cheng B, Xue C, et al. Electroluminescence from Ge on Si substrate at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95: 092102.
- [30] Cheng S L, Lu J, Shambat G, et al. Room temperature 1.6 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate [J]. *Opt. Express*, 2009, 17: 10019-10024.

作者简介:

黄诗浩(1985-),男,硕士研究生,主要研究领域为Si基Ge薄膜材料生长、表征和性能。

E-mail: haoshihuang@126.com