

锗硅合金半导体中无声子参与 光跃迁机制研究

董文甫 王启明 杨沁清

(集成光电子学国家联合实验室半导体所实验区, 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘 要 研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金半导体中无声子参与光跃迁的产生机制, 对由杂质无规分布引起的无声子参与光跃迁给出了一个物理模型。用此模型计算了光跃迁偶极矩, 给出了跃迁偶极矩的上限。提出了未掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金半导体中无声子参与光跃迁的一种跃迁机制, 认为是 Ge 原子周围波函数畸变的集体行为。

关键词 锗硅合金半导体, 光跃迁。

1 引 言

近年来人们在掺杂和未掺杂的锗硅合金体材料和量子阱材料中都观测到无声子参与的光跃迁(NP 谱线)^[1,2]。人们希望这种发光机制能提高锗硅材料的发光效率, 对此进行了大量的实验研究^[3-5]。这种无声子参与的光跃迁在其它间接带隙半导体材料中也能观测到。Deam 等人在1967年详细研究了锗和硅中掺 As, P, Sb, Bi, Bo, Ga, In 和 Al 的光致发光谱, 在距硅的 TO 声子峰57.8 meV 处观测到了 NP 谱线^[6], 在纯净的间接带隙材料中观测不到 NP 谱线, 可以肯定 NP 线的产生与杂质的行为有关, 具体的发光机理目前大致有如下三种观点, 1) 杂质本身参与了动量守恒过程。2) 杂质的导入形成等电子陷阱, 使电子在 K 空间的波函数展宽。3) 随机分布的杂质(在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中可将 Ge 看作是 Si 中的等电子杂质)破坏了晶体的平移对称性, 使跃迁选择定则不再成立。很明显第一种过程仍然是三体相互作用, 杂质本身的参与相当于声子的作用(跃迁仍然是二价效应)。因此跃迁几率与有声子参与的情况不会有大的差别。第二和第三种过程是电子和空穴直接相互作用类似于直接带间复合, 期待其跃迁几率会有所改善。

Baldersh 从理论上研究了硅中掺 Ge、Sn 和 Pb 等电子的深能级问题, 认为这些等电子杂质在硅中不能形成深能级^[7]。锗硅合金和硅具有相似的能带结构, 因此上述等电子杂质在锗硅合金中也不能形成等电子陷阱。目前, 普遍的观点认为, 锗硅合金中随机分布的杂质或 Ge 原子本身破坏了晶体的平移对称性, 使跃迁选择定则不能成立。到目前为止还没有报道过从理论上定量或半定量地研究这种发光机制。因此 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中随机分布的杂质或 Ge 原子到底通过什么途径来影响光跃迁呢? 直接在单电子态的薛定谔方程中引进这种影响是困难

的。本文将随机分布的杂质分解成各种不同周期的周期性分布杂质之和，考察其对完整晶体电子波函数的影响以及对光学跃迁几率的影响，给出了无声子参与光跃迁矩阵元的上限。

2 物理模型

图1是一维晶格中杂质分布的示意图，其中(e)所示的随机分布杂质可分解为(b)，(c)和(d)三种周期性分布杂质之和。实际三维晶体中杂质的分布要复杂得多，原则上可分解成许多种周期性分布杂质之和。这里先分析一种周期性分布杂质的作用。



设理想晶体的单电子哈密顿为 $H_0(\mathbf{r})$ ，现在引入在空间上周期性分布的 N 型杂质，其对应的单电子哈密顿为

$$H(\mathbf{r}) = H_0(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \tag{1}$$

式中 $U(\mathbf{r})$ 杂质势能，对浅能级杂质 $U(\mathbf{r})$ 为库仑势。

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + m\mathbf{R}) \tag{2}$$

$U(\mathbf{r})$ 是在 x, y 和 z 方向均以 $T = ma$ 为周期的周期函数， m 为整数， a 为晶格常数。 \mathbf{R} 为晶格平移矢量。在杂质区域。

$$H_0(\mathbf{r})\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk}\Psi_{nk}(\mathbf{r}) \tag{3}$$

(3) 式中 n 代表第 n 个能带， k 是布洛赫函数的波矢，这是没有杂质时晶体的本征方程，其解为布洛赫函数，

$$\Psi_{ck_c}(\mathbf{r}) = u_{ck_c}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) \tag{4}$$

(4) 式中的 c 代表导带， k_c 是导带波矢。在杂质所在格点及其附近(1) 式所对应的薛定谔方程为：

$$[H_0(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})]\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk}\Psi_{nk}(\mathbf{r}) \tag{5}$$

由于杂质的密度远远小于单晶的原子密度，杂质间的库仑相互作用较弱，因此(5) 式与单个杂质存在时的本征方程是相同的，这里只讨论 N 型浅能级杂质，可采用类氢杂质有效质量理论来解方程(5)，其解可写作，

$$\Psi_{ck_c}(\mathbf{r}) = F_n(r) u_{ck_c}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) \tag{6}$$

$F_n(r)$ 为类氢原子波函数，只考虑杂质的基态：

$$F_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a^*)^3}} \exp\left(-\frac{r}{a^*}\right) \tag{7}$$

$$E_1 = -\frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad a^* = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_1}} \tag{8}$$

式中 E_1 为基态束缚能， a^* 为基态轨道半径(玻尔半径)。综合考虑(4) 和(6) 式，全空间总的电子波函数为

$$\Psi_{ck_c}(\mathbf{r}) = g(r) u_{ck_c}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) \tag{9}$$

$$g(r) = \begin{cases} 1 & \text{无杂质区} \\ F_1(r) & \text{有杂质区} \end{cases} \tag{10}$$

式中 $g(\mathbf{r})$ 是以 $T = ma$ 为周期的分布函数, 在有杂质的格点周围 $g(\mathbf{r})$ 为(7)式的类氢原子基态, 在无杂质的格点周围 $g(\mathbf{r})$ 为 1。(9)式是从整体上考虑晶体中的电子波函数。它即不同于孤立的杂质态, 也不同于无杂质时晶体的本征电子态。将 $g(\mathbf{r})$ 作傅里叶展开,

$$g(\mathbf{r}) = \sum_n C_n(T) \exp[-j\mathbf{k}_n(T) \cdot \mathbf{r}] \quad (11)$$

$$C_n(T) = (1/T^3) \int g(\mathbf{r}) \exp[j\mathbf{k}_n(T) \cdot \mathbf{r}] d\tau, \quad k_n^2(T) = k_x^2(T) + k_y^2(T) + k_z^2(T),$$

$$k_x = k_y = k_z = (2\pi n/T), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

将(11)式代入(9)式可得

$$\Psi_{ck_c}(\mathbf{r}) = A u_{ck_c}(\mathbf{r}) \sum_n C_n(T) \exp[-j(\mathbf{k}_n - \mathbf{r}_c) \cdot \mathbf{r}] \quad (13)$$

$$A^2 = \frac{1}{\sum_n C_n^* C_n} \quad (14)$$

从(13)式可以看出, 当考虑杂质在空间上的整体分布后, 电子的波函数是(振幅和相位都受到调制的)布洛赫函数。以上考虑的是施主杂质的电子态, 价带顶的波函数不受施主杂质的影响,

$$\Psi_{vk_h}(\mathbf{r}) = u_{vk_h}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}) \quad (15)$$

现在来考虑态 $\Psi_{ck_c}(\mathbf{r})$ 和态 $\Psi_{vk_h}(\mathbf{r})$ 间的光跃迁电偶极矩阵元,

$$R_{ch} = \langle \Psi_{ck_c} | e\mathbf{r} | \Psi_{vk_h} \rangle = A M_{ch} \sum_n C_n^*(T) \delta_{\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_n} = A M_{ch} C_{n_0}^*(T) \quad (16)$$

$$M_{ch} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_{ck_c}^*(\mathbf{r}) e\mathbf{r} u_{vk_h}(\mathbf{r}) d\tau \quad (17)$$

(16)式实际上是一个选择定则, 当导带底的电子受到杂质分布的影响, 使其与价带顶的空穴满足动量守恒条件时, 即 $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_n$ 时, 才有可能发生光跃迁, 否则其跃迁几率为零。由于价带顶 $\mathbf{k}_h = 0$, 所以有 $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_{n_0}$,

$$k_{n_0} = n_0 \frac{2\pi}{T} = k_c = 0.8 \frac{2\pi}{a}, \quad n_0 = 0.8 \frac{T}{a} = 0.8m \quad (18)$$

上式中 k_c 为导带底的波矢(a 为晶格常数)。对于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金当 Ge 的组分小于 0.85 时其能带结构与单晶 Si 相同^[8], 在布里渊区中 Si 的导带底 k_c 到布里渊区中心(Γ 点) 的距离是 $0.8(2\pi/a)$ 。由(18)式可知, 为了保证 n_0 为整数, m 只能取 5, 10, 15 等 5 的整数倍。换句话说, 只有以此种周期分布的杂质才对无声子参与光跃迁有贡献, 这是由导带底波矢 k_c 决定的。对理想的未掺杂 Si 单晶(16)式的 R_{ch} 等于零。这是由于 $\mathbf{k}_c \neq \mathbf{k}_h$ 的原因, 即在间接带隙半导体中存在带间直接光跃迁。由以上的分析可以看出, NP 谱线的产生是杂质态的集体行为。

(17)式中的 Ω 为原胞体积, M_{ch} 为量子电偶极矩, 是在一个原胞内电子-空穴对的偶极子强度。准确地求解 M_{ch} 是相当困难的, 通过简单的分析可知, M_{ch} 不为零, 其上限为 ea , a 为晶格常数, ea 是电子-空穴对的经典偶极矩。 M_{ch} 是与经典偶极矩 ea 相对应的量子偶极矩。由于 $u_{ck_c}(\mathbf{r})$ 和 $u_{hk_h}(\mathbf{r})$ 是以晶格常数为周期的波函数, 由(17)式可知, $e\mathbf{r}$ 在一个晶胞内的平均值的上限必定是 ea 。对于 Si 或 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 中的 $u_{ck_c}(\mathbf{r})$, 由于 \mathbf{k}_c 在布里渊区中不处于高对称点上, 因此 $u_{ck_c}(\mathbf{r})$ 不具有简单的奇或偶宇称。而 $u_{hk_h}(\mathbf{r})$ 具有偶宇称, 因此 M_{ch} 不为零。在本文中取 ea 做为 M_{ch} 最大值。并认为在直接带隙半导体的光跃迁中 M_{ch} 的最大值也具有同样的数值。光跃迁矩阵元的平方可写成如下的形式,

$$R_{ch}^2 = \frac{C_{n_0}^* C_{n_0}}{\sum_n C_n^* C_n} |M_{ch}|^2 = \frac{C_{n_0}^* C_{n_0}}{\sum_n C_n^* C_n} (ea)^2 \quad (19)$$

以上讨论的是 N 型杂质的情况, 对 P 型杂质有相同的结论。对未掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的 NP 谱线可以作类似的讨论, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的 Ge 原子可以看作是 Si 中的等电子杂质, 它虽然不能形成等电子陷阱, 但 Ge 原子周围的波函数与 Si 单晶相比已发生畸变^[7], 只要知道这种畸变的具体形状就可按上述方法做定量的分析。在上面分析 N 型杂质时其波函数的畸变由类氢原子波函数来描述, Ge 原子周围波函数的畸变比这要复杂得多, 现在只知道其畸变势, 还不知道畸变波函数, 但原则上从以上的论述可以得出这样的结论, 未掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中 NP 谱线是由于 Ge 原子周围波函数畸变及其集体行为引起的。显然, 在掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中杂质和 Ge 原子对 NP 谱线都有贡献。

3 计算结果和讨论

从光跃迁矩阵元的公式中可以清楚地看到, 对周期性分布的杂质只有那些能保证动量守恒的分布周期所对应的光跃迁几率才不等于零。换句话说由于杂质空间分布的集体效应对无杂质时的布洛赫波函数产生扰动导致了在间接带隙中存在无声子参与的光跃迁。作者认为这就是杂质无规分布带来间接带隙无声子参与光跃迁的根本原因。因为无规分布的杂质可以看作是众多周期性分布杂质的叠加, 而只有那些能保证动量守恒的周期性分布杂质才对光跃迁有贡献。根据(18)式计算了体材料的光跃迁偶极矩阵元, 光跃迁几率正比于偶极矩阵元平方。

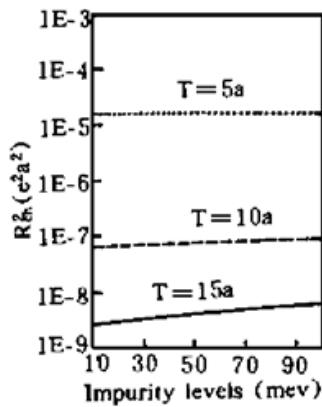


Fig. 2 Dependence of the matrix element of the optical transition in bulk Si on the binding energy of the impurity

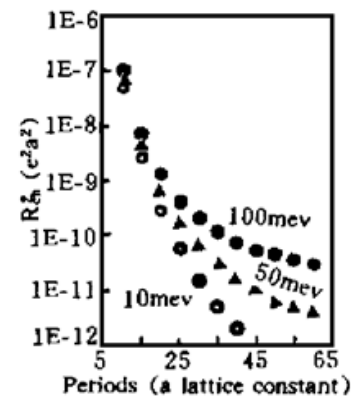


Fig. 3 Dependence of the matrix element of the optical transition in bulk Si on the periods of the impurity distribution

图2是掺杂 Si 或 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 单晶中光跃迁偶极矩阵元平方随杂质束缚能的变化, 图中对应的三条曲线分别是周期为5、10和15个晶格常数的情况, 周期越小跃迁几率越大。由上述(18)式可知最小分布周期为5个晶格常数。与其对应的最大偶极矩阵元平方在 1×10^{-5} 左右, 就是说, 在体材料中无声子参与的跃迁几率与有声子参与的跃迁几率大体相同或更小一些。图3是偶极矩阵元平方随杂质分布周期的变化(也即是随杂质浓度的变化)。三条曲线分别对应 10, 50, 100 meV 三种不同的杂质束缚能。从图中可以看到偶极矩阵元平方对杂质分布周期非常敏感, 也就是说跃迁几率对杂质浓度非常敏感, 掺杂浓度越高跃迁几率越大。杂质的最小分布周期是由杂质浓度决定的。例如, 周期等于十个晶格常数的杂质分布, 其杂质浓度大约为 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 。

参 考 文 献

- [1] J. Weber, M. I. Alonso. Near-band-gap photoluminescence of Si-Ge alloys. *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40** (8) ·5683~ 5693
- [2] D. J. Robbins, P. Calcott, W. Y. Leong. Electroluminescence from a pseudomorphic $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(11) ·1350~ 1352
- [3] D. J. Robbins, L. T. Canham, S. J. Barnett *et al.*. Near-band-gap photoluminescence from pseudomorphic $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ single layer on silicon. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(3) ·1407~ 1414
- [4] H. Sunanura, Y. Shiraki, S. Fukatsu. Growth mode transition and photoluminescence properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum well structures with high Ge composition. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(8) ·953~ 955
- [5] 黄大鸣, 杨 敏, 盛 箴等. SiGe/Si 量子阱结构材料的激子发光谱. 半导体学报, 1994, **15**(3) ·213~ 216
- [6] P. J. Dean, J. R. Haynes, W. F. Flood. New radiative recombination process involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium. *Phys. Rev.*, 1967, **161**(3) ·711~ 729
- [7] A. Baldereshi. Binding to isoelectronic impurities in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, **28**(3) ·171~ 174
- [8] R. Braunstien, A. R. Moore, F. Herman. Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys. *Phys. Rev.*, 1958, **109**(3) ·695~ 710

The Mechanism of No-Phonon Optical Transitions in SiGe Alloy

Dong Wenfu Wang Qiming Yang Qinqing

(National Integrated Optoelectronics Laboratory, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

(Received 12 September 1995; revised 6 December 1995)

Abstract The mechanism of the optical transition without phonons between the conduction band and the valence band in doped SiGe alloy is investigated, and the model of no-phonon optical transition originated from the statistical distribution of the impurities is suggested. The dipole matrix elements of the transition are calculated based on this model and the upper limits of the dipole matrix elements are calculated. The mechanism of no-phonon optical transition in undoped SiGe alloy is also suggested that it is the collectivity action of the deformation wavefunction around Ge atoms.

Key words SiGe alloy, optical transition.