

GeSn 合金的晶格常数对 Vegard 定律的偏离*

苏少坚 成步文† 薛春来 张东亮 张广泽 王启明

(中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

(2012 年 1 月 28 日收到; 2012 年 2 月 24 日收到修改稿)

在 Si (001) 衬底上, 以高质量的弛豫 Ge 薄膜作为缓冲层, 先后生长 Sn 组分 x 分别为 2.5%, 5.2% 和 7.8% 的完全应变的三层 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金薄膜. 在 Si (001) 衬底上直接生长了 x 分别为 0.005, 0.016, 0.044, 0.070 和 0.155 的五个弛豫 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品. 通过卢瑟福背散射谱、高分辨 X 射线衍射和 X 射线倒易空间图等方法测量了 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的组分与晶格常数. 实验得到的晶格常数相对 Vegard 定律具有较大的正偏离, 弯曲系数 $b = 0.211 \text{ \AA}$.

关键词: GeSn 合金, 晶格常数, Vegard 定律, 弯曲系数

PACS: 61.66.Dk, 81.05.Cy

1 引言

作为一种新型的 IV 族半导体, GeSn 合金在硅基高效发光器件^[1]、红外光电探测器^[2,3]和金属-氧化物-半导体-场效应晶体管 (MOSFETs)^[4]等方面均具有重要的应用前景, 因此近年来受到了越来越多的关注. 虽然 GeSn 合金的生长存在着 Sn 在 Ge 中的固溶度低、Sn 容易分凝和晶格失配大等诸多困难, 但是还是有少数的几个研究小组利用分子束外延^[5-9](MBE) 或超高真空化学气相沉积^[10] (UHV/CVD) 的方法生长出了高质量的 GeSn 合金薄膜. 高质量材料的获得为其结构、组分和性质等的研究提供了必要的条件, 也使得对相关理论计算结果的实验验证成为可能. 目前, GeSn 合金的晶格常数随组分的变化关系还很少被报道.

二元半导体合金或化合物材料 BA 的晶格常数可以表述为

$$a_{\text{BA}}(x) = a_{\text{A}}x + a_{\text{B}}(1-x) + bx(1-x),$$

其中, x 为 A 元素的组分, a 表示晶格常数, b 称为弯曲系数 (bowing parameter). 当 $b = 0$ 时, 即

著名的费伽德 (Vegard) 定律. 对 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金而言, 早在 1997 年 Xie 等人^[11] 就理论预见到了它的晶格常数正偏离 Vegard 定律, 即 $b > 0$. 这与其他 IV 族合金, 如 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ^[12] 和 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ^[13] 等的情况是正好相反的. 后来的一些理论计算^[14-18] 也都给出 GeSn 的晶格常数正偏离 Vegard 定律的结论. 而实验方面, 目前只有 Kouvetakis 等人^[10,14,18] 报道过. 他们在 2002 年给出的结果是 $b > 0$ ^[10]. 然而, 最近他们又修正了原先的结果而得到 $b < 0$ 的结论^[18]. 这与上述所有理论计算的结果, 包括他们自己计算的结果^[14,18], 却恰恰是相反的. 所以, 对这一问题的认识需要更多的实验和理论研究来予以澄清. 本文同时对应变和弛豫的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的组分和晶格常数进行了测试分析, 结果表明 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶格常数相对 Vegard 定律具有较大的正偏移. 这一结果与理论计算结果^[15-17] 非常一致.

2 实验

材料生长是在一台自行研制的 UHV/CVD

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA010302) 和国家自然科学基金 (批准号: 61036003, 61176013, 60906035 和 61177038) 资助的课题.

† E-mail: cbw@semi.ac.cn

系统中进行的. 它的生长室的本底真空度为 3.0×10^{-8} Pa, 达到了 MBE 对真空度的要求. 该系统装有 MBE 源炉, 从而使得它除了可以实现 UHV/CVD 的功能外, 还可以实现 MBE 的功能. 采用 UHV/CVD 方式生长时, 使用高纯的氢化物, 如 GeH_4 和 Si_2H_6 等, 作为源材料; 而采用 MBE 方式生长时, 则使用高纯的 (99.9999%) 固体 Ge 和固体 Sn 作为源材料. 材料生长过程中采用反射高能电子衍射仪 (RHEED) 进行原位观测样品表面的形貌演变. 采用 MBE 方式生长时还可以对此进行实时观测.

实验使用 4 英寸的 n 型单晶 Si (001) 衬底, 其电阻率为 $2\text{--}4 \Omega\cdot\text{cm}$. 材料生长之前先对衬底进行清洗、除气和脱氧以获得洁净的表面 [7–9]. 生长样品 A 时, 先采用 UHV/CVD 生长一层 Ge 薄膜, 然后再采用 MBE 生长 GeSn 合金. 脱氧结束后将衬底温度降至 340°C , 先生长低温 Ge 缓冲层, 厚度约 50 nm. 然后, 将衬底温度提高到 630°C , 生长高温 Ge 材料层. Ge 层总厚度为 370 nm. 这种“低温、高温两步法”可以在 Si 衬底上生长出表面非常平整、晶体质量非常好、穿透位错也比较少的弛豫 Ge 薄膜 [7,8,19]. 接着, 再将衬底温度降至 180°C , 采用 MBE 方法先后生长 Sn 组分 x 分别为 0.025, 0.052 和 0.078 的三层 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金. 这三层 GeSn 合金具有相同的厚度 ~ 97 nm. 它们与 Ge 的晶格失配度分别为 0.37%, 0.76% 和 1.15%.

我们还在 Si 衬底上, 直接生长了组分各不相同的一组 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金样品. 对样品 B_1 , 组分 $x = 0.005$, 厚度 $t = 237$ nm; 对样品 B_2 , $x = 0.016$, $t = 79$ nm; 对样品 B_3 , $x = 0.044$, $t = 192$ nm; 对样品 B_4 , $x = 0.070$, $t = 79$ nm; 对样品 B_5 , $x = 0.155$, $t = 53$ nm. 样品 $\text{B}_1\text{--}\text{B}_5$ 具有相同的 Ge 源炉温度 (即相同的 Ge 沉积速率 $\sim 0.22 \text{ \AA/s}$). 通过改变 Sn 源炉温度得到不同的 Sn 组分. 样品 $\text{B}_1\text{--}\text{B}_5$ 的 Sn 源炉温度分别为 760°C , 800°C , 830°C , 860°C 和 890°C .

上述的材料生长过程还可见文献 [7–9]. 除在外延生长过程中利用 RHEED 进行原位实时观测外, 还用高分辨 X 射线衍射 (HR-XRD)、X 射线衍射倒易空间图 (XRD-RSM)、卢瑟福背散射谱 (RBS)、透射电子显微镜 (TEM)、显微拉曼 ($\mu\text{-Raman}$) 光谱和接触模式的原子力显微镜 (AFM) 等对上述样品进行了测试和分析.

3 结果与讨论

所有样品中, GeSn 合金的 RHEED 衍射图样表明, 它们都没有发生 Sn 的表面分凝. 样品 A 表面比较平整, AFM 测试得到的均方根 (rms) 粗糙度为 1.45 nm. 样品 $\text{B}_1\text{--}\text{B}_5$ 的表面也很平整, 表面 rms 粗糙度均不超过 1.0 nm.

样品 A 中各层 GeSn 合金薄膜生长时 Ge 和 Sn 的源炉温度分别与文献 [7] 的三种不同组分的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金 ($x = 0.025, 0.052$ 和 0.078) 的情况相同. 因此, 各层 GeSn 合金应该具有对应相同的组分. 通过测试样品 A 的卢瑟福背散射谱 (见图 1), 可以直接得到各层 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的组分 x . 得到的结果与前面估计的结果是一致的, 即各层 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的组分 x 分别为 2.5%, 5.2% 和 7.8%. 从样品 A 的 (004) HR-XRD 曲线 (图未给出) 中可以观察到三个尖锐且对称的 GeSn 峰, 这说明各层 GeSn 合金都具有很好的晶体质量. 从样品 A 的截面 TEM 照片 (图未给出) 也可见样品质量较好, 缺陷、位错较少.

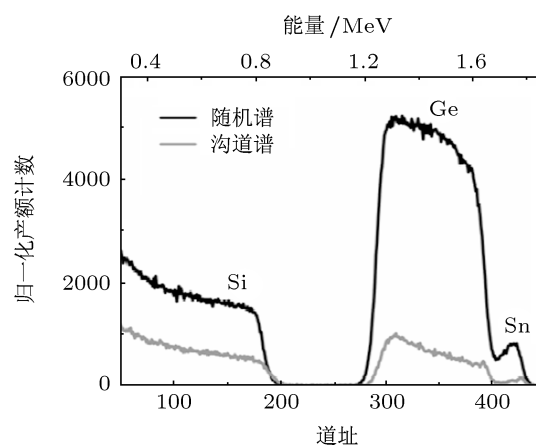


图 1 样品 A 的 RBS 沟道谱与随机谱 (样品 A 的材料结构为 $\text{Ge}_{0.922}\text{Sn}_{0.078}/\text{Ge}_{0.948}\text{Sn}_{0.052}/\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}/\text{Ge}/\text{Si}$ (001))

从样品 A 的 (224) 晶向 X 射线衍射倒易空间图 (图 2) 可以看出, 在平行生长平面的方向上, 三层 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金都具有与 Ge 缓冲层相同晶格常数, 因此它们都是完全应变的. 对样品进行 $\mu\text{-Raman}$ 光谱 ($\lambda = 488$ nm) 测试, 观察到一个尖锐的 Ge-Ge LO 声子峰, 峰位为 298.53 cm^{-1} . 顶层 $\text{Ge}_{0.922}\text{Sn}_{0.078}$ 薄膜的厚度远大于入射激光的吸收长度 [20], 所以该拉曼峰源于 $\text{Ge}_{0.922}\text{Sn}_{0.078}$ 薄膜. 理论上 [20], 完全应变的 $\text{Ge}_{0.922}\text{Sn}_{0.078}$ 合金对应的 Ge-Ge LO 声子峰应位于 298.56 cm^{-1} . 这与实

验结果非常一致,所以拉曼光谱的结果也显示样品中 GeSn 合金是完全应变的.

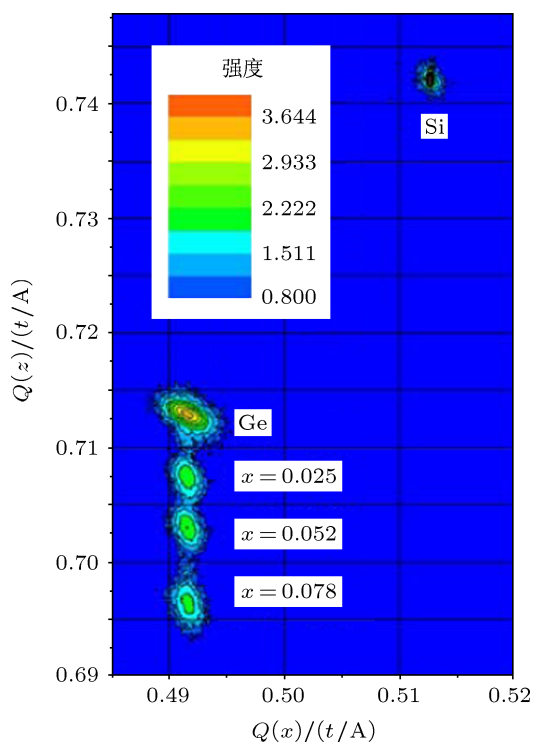


图2 样品 A 的 (224) 晶向 XRD-RSM 图 ($Q(x)$ 对应平行于生长平面方向, $Q(z)$ 对应垂直于生长平面方向)

假定 a 和 c 分别是平行和垂直于生长平面的晶格常数. 通过图 2 很容易得到各 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 层对应的晶格常数 a 和 c . 其中图 2 得到的垂直于生长平面的晶格常数 c 与 HR-XRD 测试得到的结果是一致的. 已知各 GeSn 层对应的晶格常数 a 和 c , 通过如下的关系式就可以得到弛豫情况下 GeSn 合金对应的晶格常数:

$$a_0 = (a + 2cC_{12}/C_{11}) / (1 + 2C_{12}/C_{11}).$$

其中 C_{12} 和 C_{11} 都是材料的力学弹性常数, a_0 是弛豫 GeSn 合金的晶格常数. 由于 Sn 含量比较低, 取 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的 $2C_{12}/C_{11}$ 值为 Ge 的值, 即 0.666129.

图 3 给出利用上述方法得到的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶格常数随组分的变化关系. 它们相对 Vegard 定律有明显的较大的正偏离. 通过对实验数据进行拟合, 得到弯曲系数 $b = 0.211 \text{ \AA}$.

上述给出的是样品 A 的结果. 为了进一步研究 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶格常数随组分 x 的变化关系, 我们还在 Si 衬底上直接生长了一组应变弛豫的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金样品 (B_1 — B_5), 并对样品进

行 RBS 和 HR-XRD 等测试, 从而获得组分和晶格常数等信息.

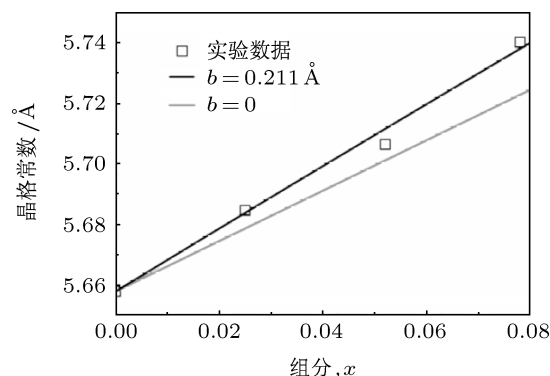


图3 实验得到的不同组分的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶格常数及其拟合曲线 ($b = 0.211 \text{ \AA}$) (作为对比, 图中也给出弯曲系数 $b = 0$, 即 Vegard 定律的情况)

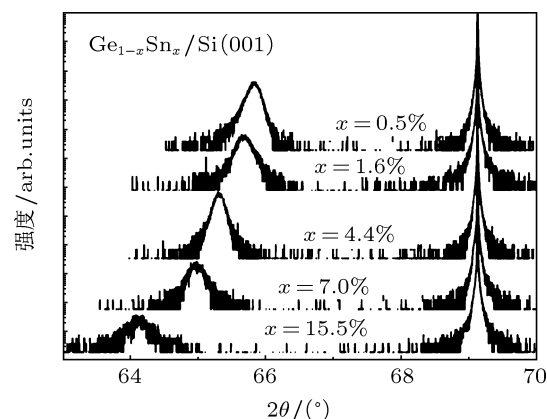


图4 Si (001) 衬底上直接生长的一组 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金样品 (B_1 — B_5) 的 HR-XRD 曲线

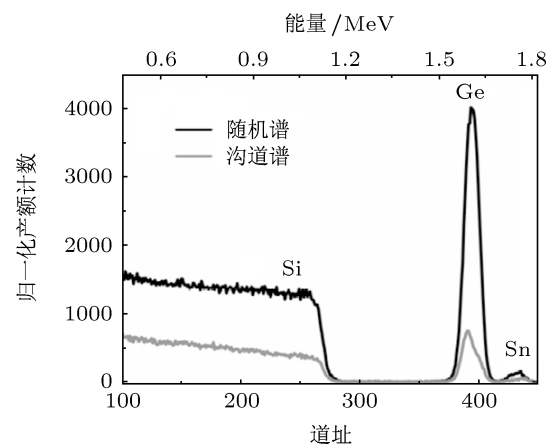


图5 样品 B_2 ($\text{Ge}_{0.984}\text{Sn}_{0.016}/\text{Si}$) 的 RBS 沟道谱与随机谱

通过样品 B_1 — B_5 的 (004) HR-XRD 曲线 (见图 4) 可以得到样品垂直于生长平面的晶格常数 c .

由于 GeSn 与 Si 衬底的晶格失配较大 ($> 4.2\%$), 所以 GeSn 合金是弛豫的. 由于生长温度 ($\sim 200^\circ\text{C}$) 比较低, 材料中存在一定的残余应力. 通过测试样品 B₁ 的 (004) 和 (224) HR-XRD, 分析表明该样品 GeSn 层的应变弛豫度达到了 98%. 在平行生长平面上, Ge_{0.995}Sn_{0.005} 层受到了 -0.00083 的压应变. 因此, 我们假定对样品 B₁—B₅ 有 $a_0 \approx c$. 样品 B₁—B₅ 的组分 x 由 RBS 测试得到. 典型的 RBS 测试结果见图 5.

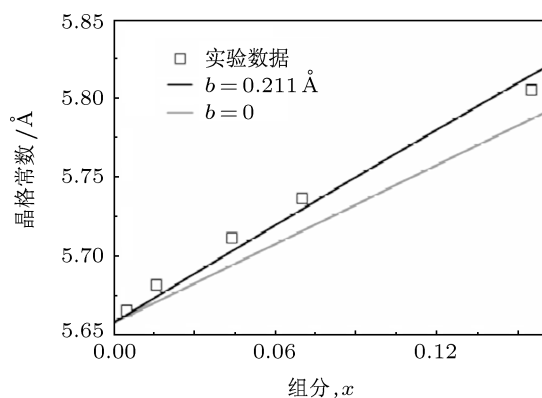


图 6 弛豫 Ge_{1-x}Sn_x 合金 (样品 B₁—B₅) 的晶格常数随组分的变化关系 (图中同时给出了弯曲系数 $b = 0$ (Vegard 定律) 和 $b = 0.211 \text{ \AA}$ 的两条曲线)

图 6 给出了样品 B₁—B₅ 中 Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶格常数随组分的变化关系. 从图中可见, 晶格常数随组分的变化关系与 $b = 0.211 \text{ \AA}$ 的情况是比较一致的. Sn 组分较低时, GeSn 层中会存在很小的压应变; 而 Sn 组分较高时, 则会存在很小的张应变^[18]. 考虑到这一因素后, 晶格常数随组分的变化将更加趋近于 $b = 0.211 \text{ \AA}$ 的情况.

4 结论

通过对应变 (样品 A) 和弛豫 (样品 B₁—B₅) 的 Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶格常数和组分的测试分析, 结果表明: Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶格常数随组分的变化相对 Vegard 定律具有较大的正偏移, 弯曲系数 $b = 0.211 \text{ \AA}$. 我们的实验结果与 Chibane^[15,17] 和 Chronos^[16] 等人通过理论计算得到的结果非常一致.

感谢清华信息科学与技术国家实验室的资助, 感谢北京大学核物理与核技术国家重点实验室马宏骥老师和中国科学院半导体研究所孙宝娟老师、袁晓旭工程师等人在实验测试中给予的帮助.

- [1] Roucka R, Mathews J, Beeler R T, Toll J, Kouvetakis J, Menendez J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 061109
- [2] Mathews J, Roucka R, Xie J Q, Yu S Q, Menendez J, Kouvetakis J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133506
- [3] Su S J, Cheng B W, Xue C L, Wang W, Cao Q, Xue H Y, Hu W X, Zhang G Z, Zuo Y H, Wang Q M 2011 *Opt. Express* **19** 6400
- [4] Han G Q, Su S J, Zhan C L, Zhou Q, Yang Y, Wang L X, Guo P F, Wang W, Wong C P, Shen Z X, Cheng B W, Yeo Y C 2011 *IEEE International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 5–7, 2011 p402
- [5] He G, Atwater H A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 664
- [6] Gurdal O, Desjardins P, Carlsson J R A, Taylor N, Radamson H H, Sundgren J E, Greene J E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 162
- [7] Su S J, Wang W, Cheng B W, Zhang G Z, Hu W X, Xue C L, Zuo Y H, Wang Q M 2011 *J. Cryst. Growth* **317** 43
- [8] Su S J, Wang W, Zhang G Z, Hu W X, Bai A Q, Xue C L, Zuo Y H, Cheng B W, Wang Q M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028101 (in Chinese) [苏少坚, 汪巍, 张广泽, 胡炜玄, 白安琪, 薛春来, 左玉华, 成步文, 王启明 2011 物理学报 **60** 028101]
- [9] Wang W, Su S J, Zheng J, Zhang G Z, Zuo Y H, Cheng B W, Wang Q M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 068103
- [10] Bauer M, Taraci J, Tolle J, Chizmeshya A V G, Zollner S, Smith D J, Menendez J, Hu C W, Kouvetakis J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2992
- [11] Shen J H, Zi J, Xie X D, Jiang P 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12084
- [12] Aldrich D B, Nemanich R J, Sayers D E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15026
- [13] Yakoubi A, Beldi L, Bouhafis B, Ferhat M 2007 *Phys. B* **388** 167
- [14] Chizmeshya A V G, Bauer M R, Kouvetakis J 2003 *Chem. Mater.* **15** 2511
- [15] Chibane Y, Bouhafis B, Ferhat M 2003 *Phys. Stat. Sol. (b)* **240** 116
- [16] Chronos A, Jiang C, Grimes R W, Schwingenschlogl U, Bracht H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 252104
- [17] Chibane Y, Ferhat M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053512
- [18] Beeler R, Roucka R, Chizmeshya A V G, Kouvetakis J, Menendez J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035204
- [19] Cheng B W, Xue H Y, Hu D, Han G Q, Zeng Y G, Bai A Q, Xue C L, Luo L P, Zuo Y H, Wang Q M 2008 *5th IEEE International Conference on Group IV Photonics* Sorrento, Italy, September 17–19, 2008, p140
- [20] Su S J, Wang W, Cheng B W, Hu W X, Zhang G Z, Xue C L, Zuo Y H, Wang Q M 2011 *Solid State Commun.* **151** 647

Lattice constant deviation from Vegard's law in GeSn alloys*

Su Shao-Jian Cheng Bu-Wen[†] Xue Chun-Lai Zhang Dong-Liang
Zhang Guang-Ze Wang Qi-Ming

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 28 January 2012; revised manuscript received 24 February 2012)

Abstract

Three layers of fully-strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys with $x = 0.025, 0.052, \text{ and } 0.078$ from bottom to up are grown on a Si (001) substrate using a high-quality, strain-relaxed Ge thin film as buffer layer. Five relaxed $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ samples ($x = 0.005, 0.016, 0.044, 0.070, \text{ and } 0.155$) are grown directly on Si (001) substrates as well. The compositions and lattice constants of the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys are measured by Rutherford backscattering spectra, high-resolution X-ray diffractions, and X-ray reciprocal space mapping. The experimental results reveal a quite large positive deviation from Vegard's law with a bowing parameter $b = 0.211 \text{ \AA}$.

Keywords: germanium tin alloy, lattice constant, Vegard's law, bowing parameter

PACS: 61.66.Dk, 81.05.Cy

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA010302), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003, 61176013, 60906035, and 61177038).

[†] E-mail: cbw@semi.ac.cn