

硅基低位错密度厚锗外延层的 UHV/CVD 法生长*

陈城钊¹⁾²⁾ 郑元宇¹⁾ 黄诗浩¹⁾ 李成^{1)†} 赖虹凯¹⁾ 陈松岩¹⁾

1) (厦门大学物理系, 半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

2) (韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

(2011年6月23日收到; 2011年8月18日收到修改稿)

利用超高真空化学气相淀积系统, 基于低温缓冲层和插入应变超晶格的方法, 在 Si(100) 衬底上外延出厚度约为 880 nm 的纯 Ge 层. 采用 X 射线双晶衍射、高分辨透射电镜、原子力显微镜和光致发光谱分别表征了其结构及光学性质. 测试结果显示外延 Ge 的 X 射线双晶衍射曲线半高宽为 $273''$, 表面均方根粗糙度为 0.24 nm, 位错密度约为 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 在室温下观测到外延 Ge 的直接带跃迁光致发光, 发光峰值位于 1540 nm. 表明生长的 Si 基 Ge 材料具有良好的结晶质量, 可望在 Si 基光电子器件中得到应用.

关键词: Ge, 外延生长, UHV/CVD, 光致发光谱

PACS: 81.15.Gh, 68.55.-a, 78.55.Ap

1 引言

Ge 材料由于具有比 Si 材料更高的电子和空穴迁移率, 而且 Ge 器件工艺与标准 Si 工艺兼容等优点, 使之成为未来制备高性能 MOS 器件的重要备选材料之一^[1,2]. 常温下, Si 和 Ge 的带隙分别为 1.17 eV 和 0.67 eV. 较窄的带隙宽度使得 Ge 具有比 Si 更优异的光学特性, 如 Ge 在光纤通信波段 1.3—1.6 μm 具有更好的吸收特性, 这也成为其在光通信器件方面发展的优势^[3-5]; 另一方面, 由于 Ge 的直接带底与间接带底相差很小, 在室温下仅约 136 meV, 基于能带改性工程有可能使其变为准直接带隙材料, 因此 Ge 成为硅基发光器件的增益介质^[6-9]; 此外, 由于 Ge 与 GaAs 的晶格失配度仅 0.07%, Ge 也可以作为 Si 衬底上外延生长 III-V 族半导体材料的过渡层^[10,11], 在多节高效太阳能电池和硅基光电单片集成等方面具有潜在的重要应用前景. 所以硅基 Ge 材料是近年最重要的硅基异质外延材料之一.

然而, 由于 Si 和 Ge 的晶格失配较大, 达到 4.18%, 在 Si 基上直接外延纯 Ge 材料将引入

大量的失配位错, 并使表面粗糙^[12,13]. 高的位错密度将增加器件漏电流, 降低器件的性能; 粗糙的表面将增加器件制作的工艺难度. 因此, 减少位错密度和降低表面粗糙度成为外延生长高质量 Si 基 Ge 材料的关键. 近年来, 通过缓冲层技术的引入, 在 Si 基上外延出了高质量纯 Ge 材料. 目前在 Si 衬底上生长 Ge 材料的主要工艺有三种: 1) 组分渐变的 SiGe 缓冲层工艺^[14]; 2) Si 图形衬底上生长 Ge^[15]; 3) 低温 Ge 缓冲层工艺^[16]. 其中前两种工艺比较复杂, 而且生长材料过渡层比较厚, 不太适合集成器件的研制, 而低温 Ge 缓冲层技术工艺比较简单, 过渡层薄, 材料表面平整, 成为目前 Si 衬底上 Ge 材料生长的主要方法. 然而基于低温 Ge 缓冲层外延的 Si 基 Ge 材料位错密度仍偏高, 需要增加循环退火过程以进一步减小位错密度, 可是高温退火会引起 Si-Ge 互扩散^[16,17]. 本文报道采用超高真空化学气相淀积方法在 Si 衬底上生长高质量 Ge 材料的一些结果. 我们采用低温缓冲层和插入应变超晶格技术, 在 Si 衬底上的外延生长 Ge 材料. 生长的材料表面平整, 平均粗糙度为 0.24 nm, 穿透位错密度 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB613404), 国家自然科学基金 (批准号: 61036003, 60837001) 和中央高校基本业务费 (批准号: 2010121056) 资助的课题.

† E-mail: lich@xmu.edu.cn

2 实验

样品是利用超高真空化学气相沉积 (UHV/CVD) 系统制备的. 系统的本底真空度可达 1×10^{-7} Pa, 配有反射高能电子衍射仪 (RHEED) 原位实时观测生长过程. 生长气源为高纯 Si_2H_6 和 GeH_4 . 100 mm N 型 Si(100) 衬底 (电阻率为 $0.1\text{--}1.2 \Omega\cdot\text{cm}$) 经过标准 RCA 清洗后传入生长室, 缓慢加热衬底到 850°C 保持 30 min, 去除衬底氧原子等形成清洁的生长表面, 在此过程中真空保持在 5×10^{-6} Pa 以下. 去氧后降低衬底温度到合适的值即可开始生长. 样品的结构为: 先在 750°C 下生长 300 nm Si 缓冲层, 再把温度降低到 350°C 生长约 80 nm 的低温 Ge 缓冲层, 然后把温度升到 630°C , 生长 220 nm 的高温 Ge 层, 接着生长 3 个周期的 SiGe/Ge 应变超晶格插层, 最后在超晶格插层上生长约 880 nm 的 Ge 外延层. 通过高分辨透射电镜 (HRTEM)、X 射线双晶衍射 (DCXRD)、原子力显微镜 (AFM)、位错腐蚀溶液和光致发光谱 (PL) 对样品的结构、表面形貌和光学性质进行了测试表征.

3 结果与讨论

为了分析样品的晶体质量, 确定超晶格中 SiGe 层的组分、应变和厚度等信息, 我们测得了样品 (004) 面的 X 射线双晶衍射摇摆曲线, 如图 1 所示. 从图中不仅可以清楚看到衬底 Si 的峰位和 Ge 层的峰位, 还可以看到 SiGe/Ge 超晶格多级卫星峰, 说明超晶格的界面清晰, 周期均匀; Ge 和 SiGe 衍射峰的半高宽 (FWHM) 分别仅为 $273''$ 和 $307''$, 表明样品具有较高的晶体质量. 结合 Ge 和 SiGe 衍射峰位的拟合和动力学模拟得到样品中 Ge 受到的张应变为 0.13%, SiGe/Ge 超晶格中 SiGe 层的错组分为 0.88、应变为 0.57%, SiGe 和 Ge 的厚度分别为 14.3 nm 和 8 nm. 其中, 外延 Ge 层中的张应变是由 Ge 与 Si 之间的热膨胀系数失配造成的. 在 Si 衬底上高温生长 Ge 薄膜, 由于 Ge 的热膨胀系数比 Si 大, 当 Si/Ge 薄膜一起从高温冷却到室温时, Si 衬底晶格收缩得比 Ge 薄膜慢, 对 Ge 薄膜产生的张力作用阻碍了 Ge 晶格的收缩, 于是在 Ge 层中产生了张应变.

TEM 测试能够更加直观地表征样品中应变超晶格结构分布、位错分布以及晶体质量等信息,

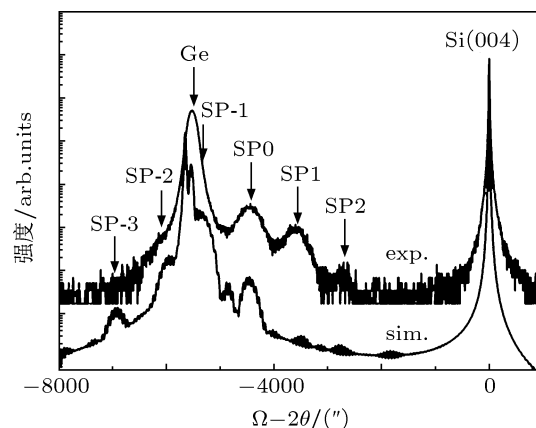


图1 样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线

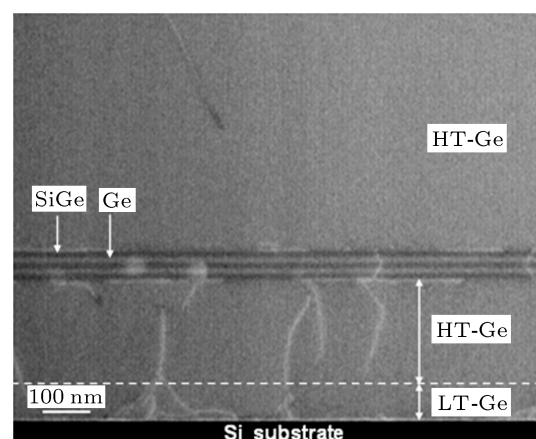


图2 样品横截面 TEM 扫描图

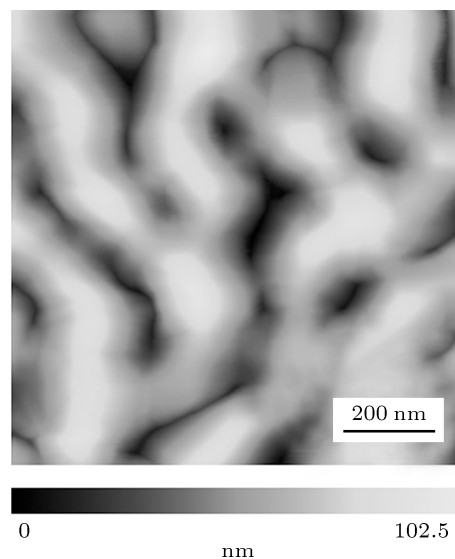


图3 Si 衬底上 LT-Ge 材料的 AFM 表面形貌图

图 2 是样品的横截面 TEM 扫描图. 可以清楚看到应变超晶格界面清晰, 周期均匀, 晶体质量较好; 大部分的位错分布在 Si 衬底和低温 Ge 缓冲层的界面处, 少量穿透到高温 Ge 层中, 然而穿到高温 Ge

层的位错又被 SiGe/Ge 应变超晶格压制, 使得穿透至 Ge 外延层的位错进一步减少, 这表明采用低温 Ge 缓冲层, 并结合 SiGe/Ge 应变超晶格插层是减少外延 Ge 层位错密度的有效方法. 其微观机理有如下两方面: 一方面在 Si 衬底上外延一层岛状低温 Ge 缓冲层 (从图 3 可以看出), 由于低温下生长的 Ge 层点缺陷较多, 可以释放应力, 易于应力弛豫和位错湮没, 所以获得弛豫度高的 Ge 缓冲层, 为后续高温 Ge 生长提供近似于同质外延的条件, 起到重要作用 [18]; 另一方面, 在高温 Ge 上生长小于临界厚度的 SiGe 层时, SiGe 层受到一定的应力作用, 当位错穿透到 SiGe 层时, 会使线位错弯曲成环或把位错的线分量拉向样品边缘, 这种作用在应变超晶格周期结构的整个生长过程中不断重复 [19], 从而减小位错密度, 降低应变超晶格上 Ge 外延层的位错密度. 因此通过这种方法可以有效压制位错密度向上传播, 减少外延层的位错密度, 从而使外延生长出来的 Si 基 Ge 材料具有较高的晶体质量.

图 4 是样品的 AFM 表面形貌图, 可以看到样品表面非常平整, $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的扫描范围下, 表面粗糙度 RMS 仅为 0.24 nm.

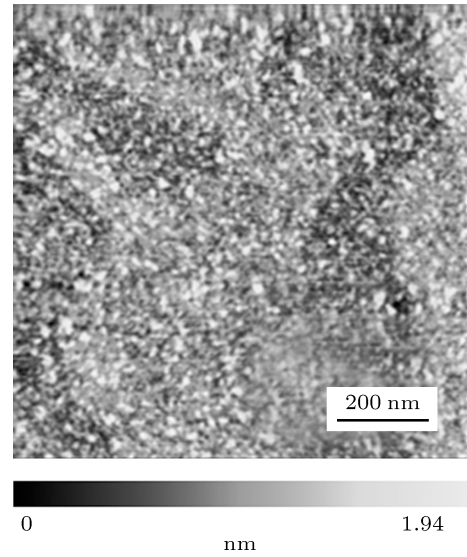


图 4 样品的 AFM 表面形貌图

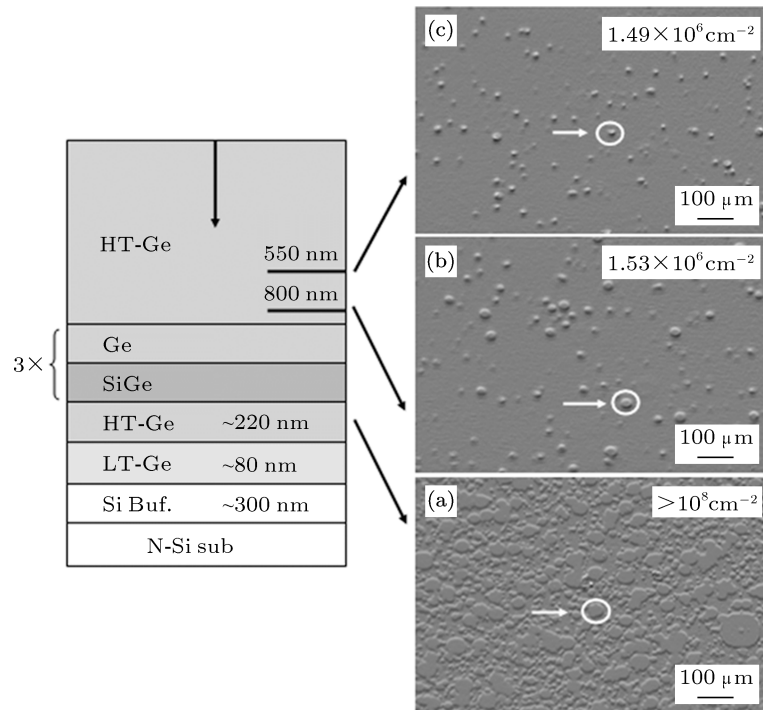


图 5 样品经化学腐蚀不同厚度后的表面形貌光学显微镜图

为了进一步研究样品的位错密度分布, 我们采用化学腐蚀位错坑法检测样品的位错密度大小. 实验中采用溶液的配比为 HF:HNO₃:CH₃COOH:I₂=10 ml:40 ml:100 ml:30 mg. 经

不同深度腐蚀后的 Ge 材料表面在光学显微镜下观测的结果如图 5 所示, 图中箭头所指为位错腐蚀坑.

图 5(a) 是把表层的高温 Ge 和应变超晶格都腐蚀掉后高温 Ge 层的表面位错坑照片, 由于腐蚀坑

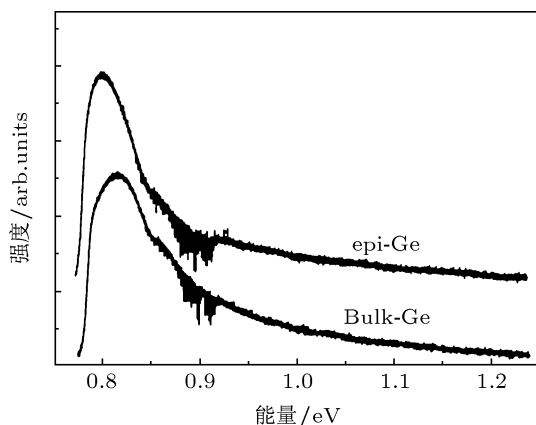


图6 样品的室温 PL 谱

的密度很高,而且互相关联,估算该高温 Ge 层的位错密度应大于 10^8 cm^{-2} . 图 5(b) 是表层高温 Ge 腐蚀约 800 nm 后的表面位错坑图,对不同区域测量结果进行平均得到位错密度约为 $1.53 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 图 5(c) 是表层高温 Ge 腐蚀约 555 nm 后的表面位错坑照片,位错密度约为 $1.49 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 由腐蚀结果看出,超晶格上 Ge 的位错密度减小两个数量级,腐蚀结果和从 TEM 图观测到的结果相符合. 这进一步证明采用 SiGe/Ge 应变超晶格插层的方法可以有效压制线位错向上穿透,使应变超晶格上的

高温 Ge 外延层位错密度减小.

图 6 显示了样品和体锗材料的室温光致发光谱. 发光峰位均位于 0.8 eV (对应波长 1540 nm) 附近,应来自于 Ge 的直接带跃迁发光. 与体锗材料的光致发光谱相比,一方面,外延锗层的发光谱峰位由于锗层中的张应变引起的直接带隙宽度的减少而发生红移 [7],另一方面,发光强度由于直接带和间接带差的减少而增强 [20]. 该结果进一步表明制备的样品具有较高的结晶质量.

4 结论

采用 UHV/CVD 设备,结合低温 Ge 缓冲层和插入应变超晶格技术,在 Si 衬底上外延生长出高质量的厚 Ge 层. HCXRD, TEM 测试结果表明生长的 Ge 材料具有良好的晶体质量,化学腐蚀位错坑法测得外延 Ge 材料的位错密度仅为 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$,与应变超晶格插层下的高温 Ge 相比,减小了两个数量级; AFM 测得 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 范围内表面粗糙度仅为 0.24 nm,表面平整. 该材料将有望应用于 Si 基集成高速电子和光电子器件.

- [1] Lee M L, Fitzgerald E A, Bulsara M T, Currie M T, Lochtefeld A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 011101
- [2] Jang D, Lee J W, Tachi K, Montes L, Ernst T, Kim G T, Ghibaudo G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 073505
- [3] Colace L, Masini G, Galluzzi F, Assanto G, Capellini G, Gaspare L D, Palange E, Evangelisti F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3175
- [4] Bandaru P R, Sahni S, Yablonovitch E, Liu J, Kim H J, Xie Y H 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **113** 79
- [5] Oh J, Banerjee S K, Campbell J C 2004 *IEEE Photonic Tech. Lett.* **16** 581
- [6] Liu J F, Sun X C, Pan D, Wang X X, Kimerling L C, Koch T L, Michel J 2007 *Opt. Express*, **15** 11272
- [7] Li C, Chen Y H, Zhou Z W, Lai H K, Chen S Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 251102
- [8] Hu W X, Cheng B W, Xue C L, Xue H Y, Su S J, Bai A Q, Luo L P, Yu Y D, Wang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 092102
- [9] Huang S H, Li C, Chen C Z, Zheng Y Y, Lai H K, Chen S Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 036202 (in Chinese) [黄诗浩, 李成, 陈城钊, 郑元宇, 陈松岩 2012 物理学报 **61** 036202]
- [10] Luo G L, Hsieh Y C, Chang E Y, Pilkuhn M H, Chien C H, Yang T H, Cheng C C, Chang C Y 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 084501
- [11] Archer M J, Law D C, Mesropian S, Haddad M, Fetzer C M, Ackerman A C, Ladous C, King R R, Atwater H A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103503
- [12] Kasper E 2002 *Properties of Strained and Relaxed Silicon Germanium* (Peking: National Defense Industry Press) pp25—29 (in Chinese) [(德) Erich Kasper 主编余金中译 2002 硅锗的性质 (北京: 国防工业出版社) 第 25—29 页]
- [13] Tersoff J, LeGoues F K 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3570
- [14] Currie M T, Samavedam S B, Langdo T A, Leitz C W, Fitzgerald E A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1718
- [15] Vanamua G, Datye A K, Zaidi S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 204104
- [16] Luan H C, Lim D R, Lee K K, Chen K M, Sandland J G, Wada K, Kimerling L C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2909
- [17] Zhang Z, Pan J S, Zhang J, Tok E S 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 7171
- [18] 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]
- [19] LeGoues F K, Meyerson B S, Morar J F 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2903
- [20] Ishikawa Y, Wada K, Liu J F, Cannon D D, Luan H C, Michel J, Kimerling C 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013501

Epitaxial growth of thick Ge layers with low dislocation density on silicon substrate by UHV/CVD*

Chen Cheng-Zhao¹⁾²⁾ Zheng Yuan-Yu¹⁾ Huang Shi-Hao¹⁾

Li Cheng^{1)†} Lai Hong-Kai¹⁾ Chen Song-Yan¹⁾

1) (*Department of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Department of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China*)

(Received 23 June 2011; revised manuscript received 8 August 2011)

Abstract

Thick Ge epitaxial layers are grown on Si(001) substrates in the ultra-high vacuum chemical vapor deposition system by using the method of low temperature buffer layer combining strained layer superlattices. The microstructure and the optical properties of the Ge layers are characterized by double crystal X-ray diffraction, HRTEM, AFM and photoluminescence spectroscopy. The root-mean-square surface roughness of the Ge epilayer with a thickness of 880nm is about 0.24 nm and the full-width-at-half maximum of the Ge peak of the XRD profile is about $273''$. The etch pit density related to threading dislocations is less than $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. The direct band transition photoluminescence is observed at room temperature and the photoluminescence peak is located at 1540 nm. It is indicated that the Ge epitaxial layer is of good quality and will be a promising material for Si-based optoelectronic devices

Keywords: Ge, epitaxial, UHVCVD, photoluminescence

PACS: 81.15.Gh, 68.55.-a, 78.55.Ap

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 61036003, 60837001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2010121056).

† E-mail: lich@xmu.edu.cn