

Si(001) 衬底上分子束外延生长 Ge_{0.975}Sn_{0.025} 合金薄膜^{*}

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

(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)

(2010 年 9 月 8 日收到; 2010 年 9 月 10 日收到修改稿)

使用低、高温两步法生长的高质量 Ge 薄膜作为缓冲层, 在 Si(001) 衬底上采用分子束外延法生长出 Ge_{0.975}Sn_{0.025} 合金薄膜. X 射线双晶衍射和卢瑟福背散射谱等测试结果表明, Ge_{0.975}Sn_{0.025} 合金薄膜具有很好的晶体质量, 并且没有发生 Sn 表面分凝. 另外, Ge_{0.975}Sn_{0.025} 合金薄膜在 500 °C 下具有很好的热稳定性, 有望在 Si 基光电器件中得到应用.

关键词: GeSn, Ge, 分子束外延, 外延生长

PACS: 81.05. Bx, 81.15. Hi, 81.05. Cy

1. 引言

Ge_{1-x}Sn_x 合金是一种 IV 族半导体材料, 能够与硅互补金属氧化物半导体 (COMS) 工艺很好地兼容. 理论计算和实验结果都表明^[1], 当 $x > 0.11$ 时, 它将成为一种直接带隙的半导体. 这使得 Ge_{1-x}Sn_x 合金逐渐成为 Si 基集成光电子学中的一个新的研究热点. 然而, 生长具有直接带隙的高质量 Ge_{1-x}Sn_x 合金非常困难. 首先, Sn 在 Ge 中的平衡固溶度小于 1%; 其次, Sn 的表面能比 Ge 小, 非常容易发生表面分凝; 再次, Ge 和 α -Sn 具有很大的晶格失配 (14.7%). 虽然有些问题 (尤其是 Sn 的表面分凝) 难以克服, 但是还是有许多研究小组采用分子束外延^[2-4] (MBE) 和超高真空化学气相沉积^[5,6] (UHV/CVD) 等方法, 进行了不懈的努力. 利用 MBE 生长 Ge_{1-x}Sn_x 合金时, 为抑制 Sn 的表面分凝, 一般在低于 150 °C 的温度下生长. 而在如此低的温度下生长时, 材料表面容易发生动力学粗糙化, 从而有可能造成非晶生长^[3,4,6]. 此外, MBE 生长的 Ge_{1-x}Sn_x 合金的热稳定性也比较差.

幸运的是, 低 Sn 含量 ($x \approx 0.02$) 的 Ge_{1-x}Sn_x 合金的生长相对容易, 同样也具有非常重要的应用前

景. Ge_{1-x}Sn_x 合金的带隙随 Sn 含量的增加而降低, 其光学吸收边逐渐红移. D'Costa 等^[7] 的结果表明, 即使 Sn 含量仅为 0.02, Ge_{1-x}Sn_x 合金也足以覆盖全通信波段, 并且在该波段 (1550—1620 nm 附近) 的吸收系数至少比 Ge 高 10 倍. 最近, 以 Ge_{0.98}Sn_{0.02} 作为有源层的 p-i-n 探测器也已经被成功地研制出来^[8]. 本文使用 MBE 法, 在 Si(001) 衬底上, 以 Ge 薄膜作为缓冲层, 外延生长出了高晶体质量的单晶 Ge_{0.975}Sn_{0.025} 合金薄膜. 该薄膜的热稳定性比较好, 有望在 Si 基光电器件中得到应用.

2. 实验

薄膜生长是在一台自行研制的超高真空化学气相沉积 (UHV/CVD) 系统中进行的. 该系统装有 MBE 源炉, 从而使得该设备不仅具有 UHV/CVD 的功能, 还具有 MBE 的功能. 我们采用高纯的 (99.9999%) 固体 Ge 和固体 Sn 作为源材料. Ge 和 Sn 的沉积速率都是通过调节源炉的温度控制的. 设定 Ge 的沉积速率约为 0.22 Å/s (1 Å = 0.1 nm). 生长室的本底真空为 3.0×10^{-8} Pa, 而外延生长过程中的最高气压不超过 5.0×10^{-7} Pa. 整个外延生长过程由反射高能电子衍射仪 (RHEED) 进行原位实

^{*} 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, 60906035, 51072194) 和中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 (批准号: ISCAS2009T01) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cbw@red.semi.ac.cn

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—4 $\Omega \cdot \text{cm}$. 先用RCA方法清洗衬底,再通过高速旋转将其甩干,然后传入分析室中,并在400 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中进行除气. 接着,将衬底加热至930 $^{\circ}\text{C}$ 进行脱氧. 最后,衬底降温,准备生长. 先在衬底上沉积一层高质量的Ge薄膜(LH-Ge)作为缓冲层,然后再生长 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金. LH-Ge的生长过程分为两步:先在200 $^{\circ}\text{C}$ 下生长一层厚为40 nm的Ge,然后在500 $^{\circ}\text{C}$ 下再生长一层200 nm的Ge. 最后,分别在100 $^{\circ}\text{C}$ (样品A), 180 $^{\circ}\text{C}$ (样品B)和220 $^{\circ}\text{C}$ (样品C)下生长了厚度为240 nm的 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜.

除在外延生长过程中利用RHEED进行原位实时观测外,还用接触模式的原子力显微镜(AFM,型号为Seiko S II E-SWEEP)、卢瑟福背散射谱(RBS,采用2022 keV的 He^+ 离子束)和X射线双晶衍射(DCXR, X射线源为 $\text{Cu K}_{\alpha 1}$)等对上述样品进行了测试和分析.

3. 结果与讨论

虽然Ge和Si具有较大的晶格失配(4.2%),但是利用UHV/CVD,使用低、高温两步法可以在Si衬底上直接外延生长出高质量的Ge薄膜^[9-11]. 在这里,我们采用MBE法,借鉴低、高温两步法,同样成功地外延生长出了高质量的Ge薄膜(LH-Ge). 图1(a)是LH-Ge/Si(001)的DCXR扫描曲线. 图中Ge峰位于 66.015° ,半高宽为 0.103° ,表明LH-Ge是完全应变弛豫的,并且具有很好的晶体质量. 图1(b), (c)分别是LH-Ge在低温和高温生长结束后的RHEED衍射图样. 二者都是 2×1 衍射条纹. 可见,薄膜在200 $^{\circ}\text{C}$ 的低温下呈二维层状生长. 当生长温度提高至500 $^{\circ}\text{C}$ 后,依然保持层状生长. 图1(d)是样品的表面AFM照片. 它表明LH-Ge的表面非常平整,均方根(RMS)粗糙度仅为1.02 nm.

使用LH-Ge作为缓冲层,我们在Si(001)衬底上外延生长出了高质量的 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜. 图2是 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜的DCXR测试结果. 样品A, B和C的GeSn峰的半峰全宽分别为 0.133° , 0.127° 和 0.115° . 可见, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜具有很好的晶体质量,并且随着生长温度的提高(100—220 $^{\circ}\text{C}$),晶体质量将变好. 此外,GeSn峰都非常对

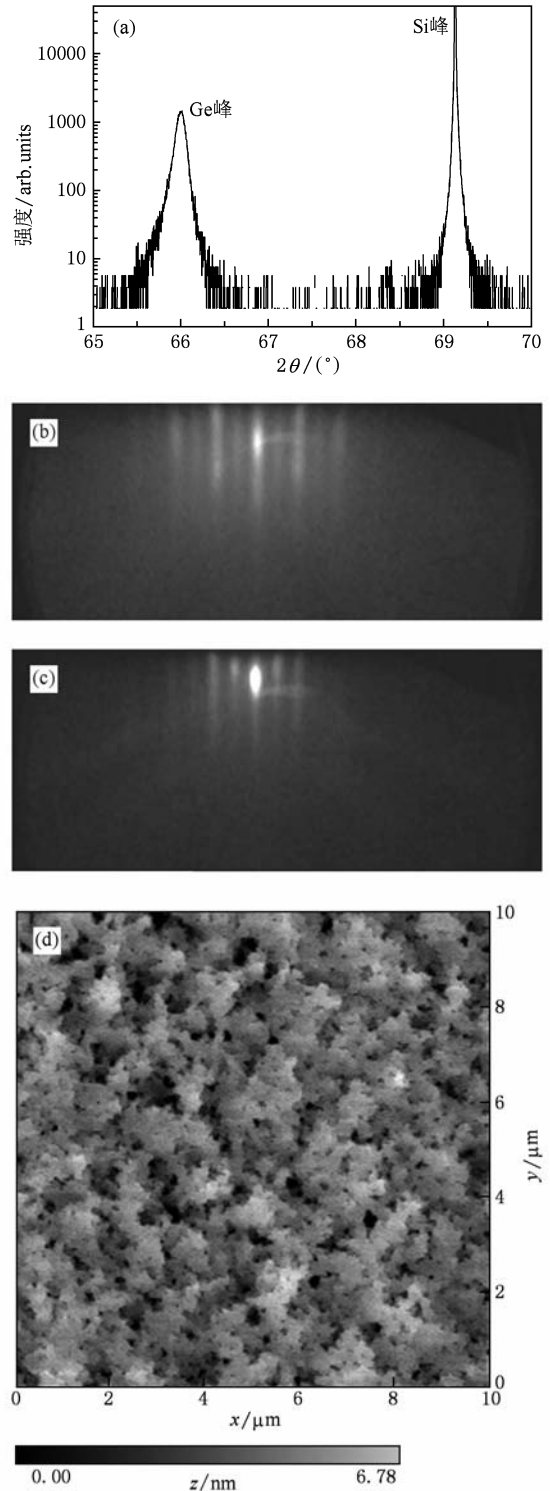
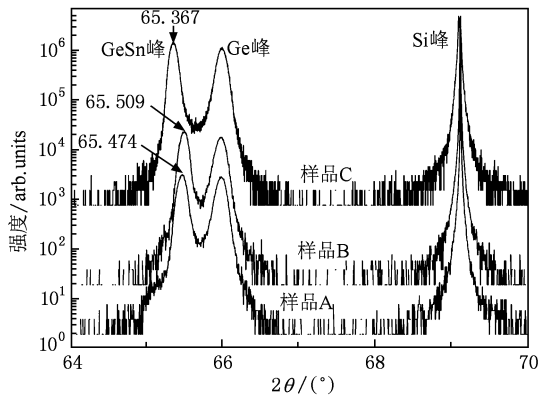


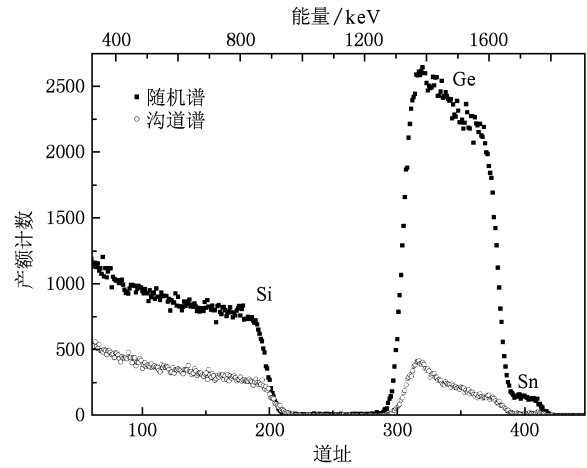
图1 Si(001)衬底上分子束外延生长的Ge薄膜DCXR, RHEED图和AFM表面形貌图 (a)DCXR图, (b)低温生长结束后的RHEED图, (c)高温生长结束后的RHEED图, (d)AFM表面形貌图

称,说明材料组分比较均匀. 不过,样品C的GeSn峰位相对另外两个样品偏左,这可能是由于源炉温

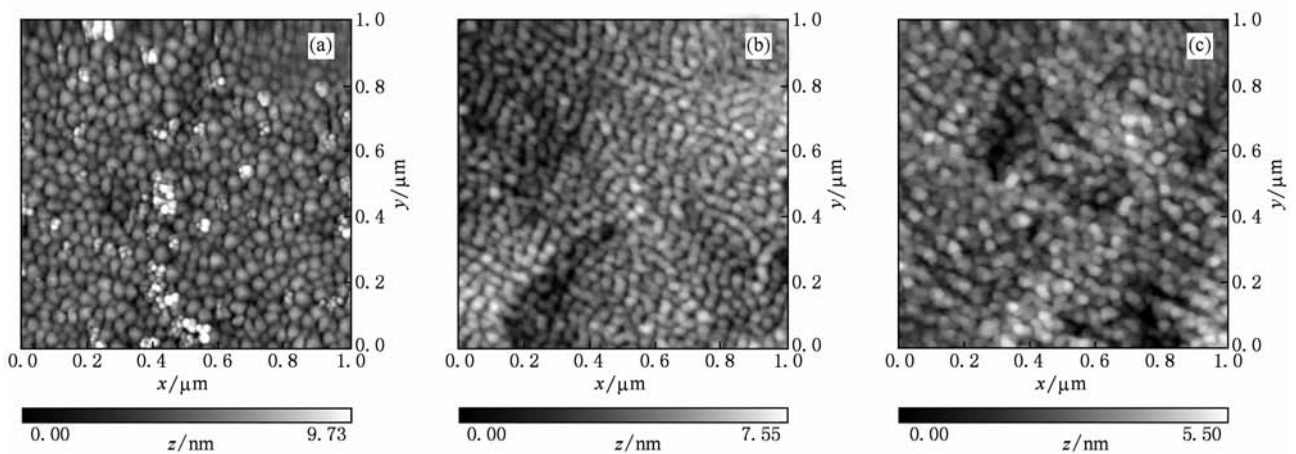
图2 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜的 DCXRD 图

度的漂移,样品 C 中 Sn 的含量比其他两个样品略大. 图 3 是 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜(样品 B)的 RBS 随机谱和沟道谱. 其中 Sn 谱线比较平直,说明没有发生 Sn 表面分凝. $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 层中 Ge 和 Sn 的 $\chi_{\min}$ 值(背散射沟道谱和随机谱的积分比值)相同,均为 7.1%,这表明 Sn 原子位于替代格位上. 按照 Vegard 定律, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 和 Ge 之间具有 0.37% 的晶格失配度,因此在 LH-Ge 缓冲层上生长的 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜存在着失配应变. 通过 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的 (004) 晶向和 (224) 晶向的 DCXRD 测试,可以计算出它的组分和应变弛豫度. 测试表明,样品 B 在 (004) 晶向和 (224) 晶向都具有尖锐的 GeSn 衍射峰,峰位分别为 65.509° 和 83.243° . 经过计算得到

样品 B 中的 Sn 含量为 2.5%,这与 RBS 测试的结果完全一致. 另外, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜的应变弛豫度 $R \approx 0$,表明它是完全应变的.

图3 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜(样品 B)的 RBS 随机谱和沟道谱

在 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 生长过程中, RHEED 衍射图样发生了从条纹状到点状的演变,这是由于生长温度比较低,薄膜表面发生了动力学粗糙化^[4]. 生长结束后, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金的表面呈岛状形貌(见图 4),这与 RHEED 点状衍射图相符合. 随着生长温度的提高,表面动力学粗糙化将会减弱,从而 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金的表面将会变平. AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) 测试表明,样品 A, B 和 C 的表面 RMS 粗糙度分别为 1.95, 1.58 和 1.12 nm.

图4 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜的 AFM 表面形貌图($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) (a) 样品 A, (b) 样品 B, (c) 样品 C

另外, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜具有非常好的热稳定性. 图 5 是样品 B 退火前、后的 DCXRD 扫描结

果. 退火条件是在氮气中 500°C 下退火 1 h. 退火后依然可以观察到尖锐的 GeSn 峰, DCXRD 曲线几

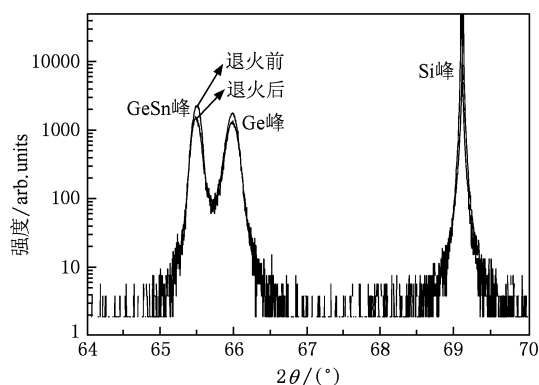


图5 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜(样品B)退火前、后的DCXRD图

乎和退火前的重叠在一起. 虽然退火后 GeSn 峰强度略微降低了, 但是 GeSn 峰和 Ge 峰的强度比和退火前的几乎没有变化, 退火前、后 GeSn 峰的半峰

全宽都是 0.127° .

4. 结 论

采用低、高温两步法, 成功地在 Si(001) 衬底上用 MBE 生长出高质量的 Ge 薄膜(LH-Ge). 然后以此为缓冲层, 采用 MBE 生长出了没有 Sn 分凝的、具有很好晶体质量的 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜. 该 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜是完全应变的. 原位实时的 RHEED 衍射图样表明, 在 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜的生长过程中发生了表面动力学粗糙化. 随着生长温度的提高 ($100\text{--}220^\circ\text{C}$), 表面动力学粗糙化减弱, 表面变平, 同时晶体质量也得到提高. 另外, $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ 合金薄膜具有很好的热稳定性, 有望应用于 Si 基光电器件中.

- [1] D'Costa V R, Cook C S, Birdwell A G, Littler C L, Canonico M, Zollner S, Kouvetakis J, Menendez J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125207
- [2] Gurdal O, Hasan M A, Sardela M R, Greene Jr J E, Radamson H H, Sundgren J E, Hansson G V 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 956
- [3] He G, Atwater H A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 664
- [4] 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
- [5] Kouvetakis J, Menendez J, Chizmeshya A V G 2006 *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** 497
- [6] 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
- [7] D'Costa V R, Fang Y Y, Mathews J, Roucka R, Tolle J, Menendez J, Kouvetakis J 2009 *Semicond. Sci. Technol.* **24** 115006
- [8] Mathews J, Roucka R, Xie J Q, Yu S Q, Menendez J, Kouvetakis J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133506
- [9] Hallwax M, Bouchier D, Yam V, Debarre D, Nguyen L H, Zheng Y, Rosner P, Benamara M, Strunk H P, Clerc C 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 064907
- [10] 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
- [11] Xue H Y, Xue C L, Cheng B W, Yu Y D, Wang Q M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2542

Epitaxial growth of $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ alloy films on $\text{Si}(001)$ substrates by molecular beam epitaxy^{*}

Su Shao-Jian Wang Wei Zhang Guang-Ze Hu Wei-Xuan Bai An-Qi

Xue Chun-Lai Zuo Yu-Hua Cheng Bu-Wen[†] Wang Qi-Ming

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

(Received 8 September 2010; revised manuscript received 10 September 2010)

Abstract

$\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ alloy films have been grown on $\text{Si}(001)$ substrates by molecular beam epitaxy with high-quality Ge films as buffer layers. The alloys have high crystalline quality without Sn surface segregation, determined by double crystal X-ray diffraction and Rutherford backscattering spectra measurement. In addition, the $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ alloy has rather good thermal stability at 500 °C, which makes it possible to be used in Si-based optoelectronic devices.

Keywords: GeSn, Ge, molecular beam epitaxy, epitaxial growth

PACS: 81.05. Bx, 81.15. Hi, 81.05. Cy

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003, 60906035, 51072194) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. ISCAS2009T01).

[†] Corresponding author. E-mail: cbw@red.semi.ac.cn