

# 在 Si 衬底上用分子束外延低温 生长 Ge 薄膜\*

周国良 陈可明  
(复旦大学表面物理实验室)

田 亮 光  
(上海交通大学应用物理系)  
1988 年 1 月 22 日收到

本文报道了室温下淀积的薄层 Ge 在 Si 衬底表面上通过加热形成结晶的 Ge 岛, 然后在此“带结构”的衬底表面上用分子束外延 (MBE) 方法生长 Ge 薄膜的反射式高能电子衍射 (RHEED), 俄歇电子能谱 (AES) 研究结果. X 射线双晶衍射的测试结果表明, 衬底表面的 Ge 岛有助于释放外延层的失配应力, 提高外延层的晶体质量.

## 一、引 言

Ge/Si 异质结构是最简单而又最具有典型意义的异质系统, 自 Ge 和 Si 半导体的发展初期即已受到人们的重视. 近年来, 随着光电器件和光集成电路的迅速发展, 迫切要求能够集成 GaAs 材料和 Si 材料于一体. 由于 Ge 和 GaAs 具有良好的匹配, 利用 Ge/Si 异质结构作为衬底, 然后在上面生长优质的 GaAs 材料, 便能有效地达到上述目的<sup>[1-7]</sup>. 然而, Ge 和 Si 这两种材料的热膨胀系数和晶格常数具有较大的失配 (分别为 55 和 4%), 所以从器件制造的角度出发, 如何在较低温度下生长出较高质量的 Ge/Si 异质结构是人们多年来一直感兴趣的问题之一.

Luryi 和 Suhir<sup>[8]</sup> 通过理论计算提出, 当衬底表面在生长前先形成满足一定条件的凹凸结构, 然后在此“带结构”的表面上进行大失配材料的生长时, 可以消除由失配应力而产生的位错, 获得高质量的外延晶体. 作为一个例子, 他们讨论了将多孔 Si 衬底表面作为一个“带结构”的表面, 在此表面上无位错生长大晶格失配材料的可能性.

我们在实验过程中发现, 在 Si 衬底上室温淀积几十埃 Ge 以后, 经过较低温度的加热处理就会在表面形成 Ge 岛. 由此我们设想, 这种存在 Ge 岛的 Si 衬底表面也可能成为除了多孔 Si 以外的另一种“带结构”的表面, 在此表面上进行 Ge 的 MBE 生长, 有可能减少失配位错, 提高外延层的质量.

本实验通过 RHEED 和 AES 初步观察和研究了薄层 Ge 在 Si 衬底表面形成 Ge 岛

\* 国家自然科学基金资助的课题.

的过程,并且在此形成 Ge 岛的 Si 表面上用 MBE 方法生长了不同厚度的 Ge。用 X 射线双晶衍射迴摆曲线峰的半高宽 (FWHM) 衡量了外延膜的晶体质量,并与直接在 Si 清洁再构表面上用 MBE 方法生长的 Ge 膜的质量作了比较。结果表明,衬底表面的 Ge 岛有助于释放外延层的失配应力,提高外延层的晶体质量。

## 二、实 验

实验所用的外延衬底分别为直径 35—40mm, 电阻率  $6\Omega \cdot \text{cm}$  的 Si(100) 和电阻率  $3\Omega \cdot \text{cm}$  的 Si(111) n 型抛光单晶片。样品先依次经过三氯乙烯、丙酮和无水乙醇超声去蜡,然后经由氨水、双氧水和水组成的混合溶液清洗,再由硝酸、氢氟酸依次氧化腐蚀反复多次,最后在由盐酸、双氧水和水组成的混合溶液中形成一薄层易挥发的氧化硅,送入超高真空系统加热至 800—850°C 的范围内去除氧化层获得清洁的带再构的衬底表面<sup>[9]</sup>。

外延生长装置是 Riber 生产的带有两个电子束蒸发器的 Si MBE 系统。在 Ge 淀积之前,生长室的背景真空度由离子泵抽至  $5 \times 10^{-11}$ Torr。纯度为 99.999% 的 Ge 源从水冷的 Cu 坩埚内被蒸发出来。在蒸发过程中,衬底以每分钟 30 转的速率旋转。生长室的腔壁和坩埚上方的冷屏由液氮冷却,使生长时背景真空度优于  $1 \times 10^{-9}$ Torr。Ge 的蒸发速率固定在 1—2 Å/s 之间。

Ge 在 Si 衬底表面成岛和结晶的情况由 AES 和 RHEED 检测。AES 电子束的初始能量为 3keV, RHEED 电子束的初始能量为 10keV。样品通过带状加热器从背面进行辐射加热,加热温度由 NiCr-NiAl 热电偶检测,并可通过手动调节加热电流对加热器进行手动控制或通过控温仪进行自动控制。

X 射线双晶衍射用  $\text{CuK}\alpha_1$  辐射 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), X 射线管功率为 35kV  $\times$  30mA。对应于 Ge/Si(100) 和 Ge/Si(111) 样品,分别用 Si(100) 和 Si(111) 作为双晶衍射的第一入射晶体。

## 三、结果与讨论

### 1. 在 Si 衬底上室温淀积薄层 Ge 和退火后的 RHEED, AES 观察

图 1(a) (见图版 I) 给出了 Si(111) 衬底在超高真空中经 850°C 退火 10min 后获得的清洁表面的 RHEED 衍射图样。在室温下,随着 Ge 的淀积厚度的增加,表面再构图样逐渐趋于模糊,衍射条纹的间距不变。即薄层 Ge 仍然是有序的,但其有序性随着 Ge 厚度的增加而变差,其晶格相对于 Si 衬底有一定的形变(平面晶格间距与 Si 衬底的相同)。当 Ge 淀积厚度达 50 Å 时,通过调节 RHEED 的入射电子束使之与样品表面有较小的人射角,可观察到在荧光屏阴影部分的边缘有一个对应于无序结构的半圆形光晕,这表明 Ge 在 Si(111) 表面已经集结成岛,上述光晕就是由入射电子束透过非晶的 Ge 岛而形成的<sup>[10]</sup>。

对在 Si(111) 衬底上经室温淀积不同厚度 Ge 的样品(厚度范围为 30—50 Å),从室温起逐渐升温进行加热,观察 RHEED 图样的变化。当衬底温度达到 190°C 时,从

RHEED 图样中可以看到明显的三维衍射斑点。进一步观察可发现衍射斑点的间距与原先衬底的间距不一致。计算得到,其所对应的晶格常数与体 Ge 的一致 ( $5.65 \text{ \AA}$ )。由此可见,此时表面的 Ge 原子已经集结成结晶的 Ge 岛。图 2 (见图版 I) 为电子束透过结晶的 Ge 岛而产生的 RHEED 图样。实际上图 2 是由两套衍射斑点套构而成,即它们分别是以  $(111)_{\text{Ge}} // (111)_{\text{Si}}$ ,  $[110]_{\text{Ge}} // [110]_{\text{Si}}$  形式生长的 Ge 岛和以  $(111)_{\text{Ge}} // (111)_{\text{Si}}$ ,  $[110]_{\text{Ge}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}}$  形式生长的 Ge 岛所产生的衍射图样的迭加。也就是说,表面有孪晶的生成。这一结果完全不同于文献[10]的结果。

为了进一步验证 Ge 岛的形成,对室温下淀积的 Ge( $50 \text{ \AA}$ )/Si(111) 样品在加热观察 RHEED 图样变化的同时,用 AES 检测衬底 Si 俄歇峰的强度变化。图 3 分别给出了清洁 Si 衬底表面、室温淀积了  $50 \text{ \AA}$  后以及加热至  $220^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$  退火后的 AES 谱图。样品从室温起逐步加热至  $200^\circ\text{C}$ , AES 谱与图 3 中 b 的情况一样,表面探测不到衬底 Si 的信号,而这时从 RHEED 图样中已可看到较强的三维衍射斑点(衍射点的间距与体 Ge 单晶的晶格间距相对应)。当样品温度升至  $225^\circ\text{C}$ ,退火 10min 后,发现 Si 峰陡然出现(Si LVV 峰和 KLL 峰同时被看到,见图 3 中 c)。这种现象对应于三种可能发生的情况,即(1)衬底 Si 原子在 Ge 薄膜表面产生偏析;(2)薄层 Ge 与衬底 Si 发生反应变成  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金层;(3) Ge 收缩成岛而使局部 Si 衬底暴露出表面(见图 4)。由于俄歇电子探测到的是元素在逃逸深度范围内的平均浓度,考虑到高能俄歇电子和低能俄歇电子在逃逸深度上的差别(对 Ge 和 Si 来说,前者为几十埃而后者为几埃),所以低能俄歇峰反映的是元素在近表面几埃范围内的平均浓度,而高能俄歇峰反映的则是元素在表面以下几十埃范围内的平均浓度。因此,如果上述第一种情况存在,根据低能俄歇峰得到的 Si 原子浓度应该比由高能俄歇峰得到的浓度大(一般俄歇电子穿透深度小于  $40 \text{ \AA}$ ,故衬底 Si 不可能被探测到)。然而根据  $225^\circ\text{C}$  退火后的 AES 谱(图 3 中 c),计入相对灵敏度因子,估算 Ge 和 Si 的平均浓度。由低能俄歇峰的峰高估算得到 Si 原子占 18% 而 Ge 原子占 82%;由高能俄歇峰的峰高估算得到 Si 原子占 63% 而 Ge 原子占 37%。显然上述第一种可能性是不存在的。对于表面形成  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金层的情况来说,由俄歇电子的逃逸深度之差所引起的原子的平均浓度的差别应该还是比较小的,况且根据 Prokes 和 Spaepen 的结果,在  $T \leq 550\text{K}$  的温度下,Ge 和 Si 的互扩散非常缓慢<sup>[11]</sup>。所以我们认为上述第二种可能性也不存在。而对于第三种情况(图 4(c)),Ge 原子聚集成岛致使部分 Si 衬底表面对于高能俄歇电子来说是完全裸露的,而对低能俄歇电子来说又不一定完全裸露,又由于能量对应于高能 Si 俄歇峰的电子,其逃逸深度要比能量对应于高能 Ge 俄歇峰处的电子的逃逸深度来得大,因此从低能俄歇峰看到的大部分是 Ge,

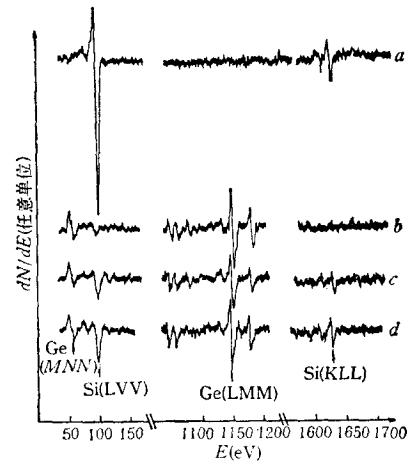
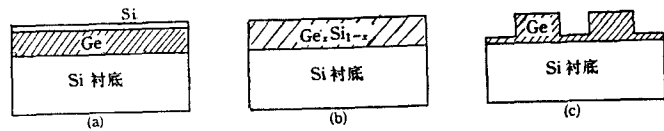


图 3 样品退火前后的俄歇谱  
谱线 a 为 Si(111) 衬底经超高真空  $850^\circ\text{C}$  退火 10min 后的俄歇谱; 谱线 b 为室温淀积  $50 \text{ \AA}$  Ge 后的俄歇谱; 谱线 c 为加热至  $225^\circ\text{C}$  退火 10min 后的俄歇谱; 谱线 d 为加热至  $300^\circ\text{C}$  退火 10min 后的俄歇谱



(a) 衬底 Si 原子的表面偏析 (b) 形成  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金层 (c) Ge 聚集成岛

图 4 对于图 3 中 c 和 d 所示俄歇谱的三种可能解释

从高能俄歇峰看到的大部分是 Si.

继续升高样品温度至  $300^\circ\text{C}$ , RHEED 看到三维衍射斑点增多, 强度增加并有连成线的趋势, 表明 Ge 岛的结晶性进一步变好. 在  $[112]$  入射方向可看到呈尖状的衍射斑点, 可能是出现了某种小面结构. 而 AES 谱则与  $225^\circ\text{C}$  时的情况基本相同(见图 3 中 d), 根据低能俄歇峰和高能俄歇峰的峰高, 估算得 Si 的相对含量分别为 20% 和 65%.

图 1(b) (见图版 I) 是 Si(100) 衬底在超高真空中经  $800^\circ\text{C}$  退火 10min 后获得的表面  $(2 \times 1)$  再构图样. 线状的衍射条纹反映出表面平整性很好. 室温下淀积了十几个单层的 Ge 后, RHEED 仍可观察到对比度较弱的  $(2 \times 1)$  再构. 当 Ge 厚度大于  $30 \text{ \AA}$  时, 表面为无序. 随后对样品进行类似于 Si(111) 衬底的退火处理, 在衬底温度达到  $150^\circ\text{C}$  时, RHEED 图样就显出明亮的三维衍射斑点, 其间距对应于体 Ge 的晶格间距. 然而随着温度的上升, 始终看不到类似于 Si(111) 衬底的孪晶生成现象.

## 2. 在形成 Ge 岛的 Si 衬底表面上 MBE 生长 Ge

Si(111) 衬底在室温淀积  $30 \text{ \AA}$  Ge 后加热至  $300^\circ\text{C}$  退火 10min, 通过 RHEED 可看到明亮的三维衍射斑点, 表明表面已成岛, 并伴有孪晶的生成. 随后在此温度下开始 Ge 的外延生长. 当淀积厚度达  $30 \text{ \AA}$  时, RHEED 看到的仍为点状衍射图样, 但这时已看不到孪晶结构. Ge 厚度为  $500 \text{ \AA}$  时, 表面已显出  $(2 \times 2)$  再构, 表明表面已逐渐趋于平整. 当淀积厚度达  $1000 \text{ \AA}$  时, RHEED 图样显出了完全线状的  $(2 \times 2)$  再构, 这时表面已经完全平整. 最后当外延层厚度达  $1 \mu\text{m}$  时, 看到的是清晰明亮的  $(2 \times 8)$  再构.

同 Si(111) 衬底的情况相类似, 在 Si(100) 衬底上先淀积  $30 \text{ \AA}$  Ge 加热至  $300^\circ\text{C}$  退火 10min 后开始 Ge 的外延生长. 当生长厚度为  $500 \text{ \AA}$  时, RHEED 看到的是略呈点状的  $(2 \times 1)$  再构. 而当生长厚度达  $1000 \text{ \AA}$  时, 表面已完全平整 (RHEED 呈现出明亮的线状  $(2 \times 1)$  再构图样). 直至外延厚度达到  $1 \mu\text{m}$ , 表面仍为  $(2 \times 1)$  再构. Si(111) 和 Si(100) 衬底外延过程中 RHEED 图样的变化如图 5 (见图版 II) 所示.

表 1 列出了几个样品的外延生长参数和 X 射线双晶衍射回摆曲线峰的半高宽值. 其中样品 4#, 5#, 6# 是通过常规外延方法(即通过直接在加热的 Si 衬底上淀积 Ge 的方法)而得到的样品. 从表 1 中看到, 利用在室温下先淀积薄层 Ge, 加热形成 Ge 岛, 然后再进行外延生长的办法, 能有效地提高外延晶体的质量. 我们认为在这里起关键作用的是衬底表面的 Ge 岛, 由于它们的存在而释放了部分失配应力, 从而可以有效地减少外延晶体中的位错以及其它与此相关的缺陷的密度. 然而它们释放应力的能力与它们本身的几何尺寸以及密度有很大的关系. 从理论上说<sup>[8]</sup>, 当岛足够高, 岛的横向宽度  $l \lesssim 200 \text{ \AA}$ , 并且岛与岛之间的距离大于  $l/2\pi$  时, 能够完全释放由失配而造成的应力, 实现 Ge 单晶的无

表 1 在 Si(111) 和 Si(100) 衬底上经不同条件生长的 Ge 的表面形貌和 X 射线双晶衍射 ((111)衍射和(400)衍射)峰的半高宽

样品编号	衬底类型	室温淀积层		外延生长层		表面形貌 (RHEED)	X 射线双晶衍射 FWHM (s)
		厚度 (Å)	退火温度 (°C)	厚度 (Å)	生长温度 (°C)		
1#	Si(111)	30	300	10000	300	1.0k Å 后为(2×2)线状再构, 1.0μm 为(2×8)再构	484
2#	Si(100)	30	300	10000	300	1.0k Å 后为(2×1)线状再构	390
3#	Si(100)	30	220	1000	220	500 Å 后为(2×1)线状再构	
4#	Si(111)			2000	475	(7×7)再构	
5#	Si(100)			3300	360	(2×1)线状再构	830
6#	Si(100)			10000	300	1.0k Å 后为(2×1)线状再构	537

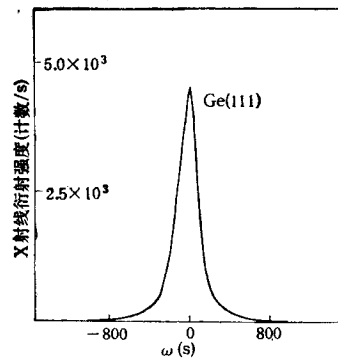


图 6 Ge(1μm)/Si(111) 样品 X 射线双晶衍射((111)衍射)迴摆曲线

位错生长。这个条件对于实际的生长工艺来说是非常苛刻的。在我们的实验中,无法确定 Ge 岛的几何尺寸,但是作为一个粗略的估计,可以从图 3d 中 Ge 和 Si 的低能俄歇峰高大致估算出 Ge 岛的间距和其本身的宽度之比大于  $1/2\pi$ , 满足上述条件。倘若能够通过控制室温淀积层的厚度和退火温度的高低来改变 Ge 岛的大小和密度,则有可能进一步提高外延层的质量。这有待于进一步的实验研究。

从表 1 的结果也可看到,当外延层厚度较大时,晶体质量也比较好。这也说明了由失配应力而产生的位错等缺陷主要产生在外延层与衬底的界面附近,随着外延层厚度的增加,晶格逐渐趋于完整。因此,要获得具有一定完整性的外延晶体,必须保证具有一定的生长厚度。同时我们也注意到,当生长温度较低时,外延层表面比较容易趋于平整。一般来说,生长温度较高,对淀积原子的结晶比较有利,但由热应力而造成的失配也相应较大,表面也不容易平整。作为一个尝试,我们在 Si(111) 衬底上先经室温淀积 50 Å Ge,在加热至 300°C 退火 10min 后生长 2000 Å Ge,这时表面呈现出线状的(2×2)再构。再加热至 650°C 退火 10min,进一步释放失配应力,最后在 550°C 生长 8000 Å Ge (表面为(2×8)再构),获得了表面相当平整的高质量的外延膜。图 6 为外延晶体的 X 射线双晶衍射((111)衍射)迴摆曲线,半高宽为 286''。

## 四、结 论

在 Si 衬底上室温淀积薄层 Ge, 经较低温度的加热退火后, 能够聚集成结晶的 Ge 岛, 从而形成了“带结构的”衬底表面, 在此表面上进行 Ge 的分子束外延生长, 能有效地释放失配应力, 在较低的生长温度下, 获得了表面平整、晶体质量较好的外延薄膜, 为日后外延生长高质量的 GaAs 打下了基础, 同时也为其它大失配体系的分子束外延开辟了一条新的途径。

感谢王迅老师、张翔九老师和盛饒老师在本文完成期间给予的热情关怀和具体指导; 感谢樊永良在实验过程中给予的帮助。

- [ 1 ] Y. Ohmachi, T. Nishioka and Y. Shinoda, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 5466.
- [ 2 ] B. Y. Tsaur, M. W. Geis, J. C. C. Fan and R. P. Gale, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 779.
- [ 3 ] B. Y. Tsaur, J. C. C. Fan, J. P. Salerno, C. H. Anderson, Jr., R. P. Gale and F. M. Davis, *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1981), 1947.
- [ 4 ] B. Y. Tsaur, J. C. C. Fan and R. P. Gale, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 176.
- [ 5 ] T. F. Kuech, M. Mäenpää and N. S. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 245.
- [ 6 ] G. Bajor, K. C. Cadien, M. A. Ray and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.*, **40**(1982), 696.
- [ 7 ] M. Mäenpää, T. F. Kuech and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 53.
- [ 8 ] S. Luryi and E. Suhir, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 140.
- [ 9 ] 陈可明、蒋维栋、盛 饒、周国良、张翔九, 半导体学报, 待发表.
- [ 10 ] T. Lchikawa and S. Ino, *Surface Sci.*, **136**(1984), 267.
- [ 11 ] S. M. Prokes and F. Spaepen, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 234.

## LOW TEMPERATURE GROWTH OF THIN Ge FILM ON Si SUBSTRATES BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

ZHOU GUO-LIANG CHEN KE-MING

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai*)

TIAN LIANG-GUANG

(*Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University*)

### ABSTRACT

In this paper, we report the results of RHEED, AES studies of thin Ge film grown on the patterned Si substrates which are formed by room temperature Ge deposition followed with thermal annealing to cluster the deposited Ge into islands. Double crystal X-ray diffraction measurements show that the existence of Ge islands on Si substrate surfaces is effective for releasing the mismatch strain and improving the crystalline qualities of the epilayers then deposited on it.