

Ge(001) 衬底上分子束外延生长高质量的 Ge_{1-x}Sn_x 合金*

苏少坚¹⁾ 张东亮²⁾ 张广泽²⁾ 薛春来²⁾ 成步文^{2)†} 王启明²⁾

1) (华侨大学信息科学与工程学院, 厦门 361021)

2) (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 9 月 4 日收到; 2012 年 10 月 11 日收到修改稿)

Ge_{1-x}Sn_x 是一种新型 IV 族合金材料, 在光子学和微电子器件研制中具有重要应用前景. 本文使用低温分子束外延 (MBE) 法, 在 Ge(001) 衬底上生长高质量的 Ge_{1-x}Sn_x 合金, 组分 x 分别为 1.5%, 2.4%, 2.8%, 5.3% 和 14%, 采用高分辨 X 射线衍射 (HR-XRD)、卢瑟福背散射谱 (RBS) 和透射电子显微镜 (TEM) 等方法表征 Ge_{1-x}Sn_x 合金的材料质量. 对于低 Sn 组分 ($x \leq 5.3\%$) 的样品, Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶体质量非常好, RBS 的沟道/随机产额比 (χ_{\min}) 只有 5.0%, HR-XRD 曲线中 Ge_{1-x}Sn_x 衍射峰的半高全宽 (FWHM) 仅 100'' 左右. 对于 $x = 14\%$ 的样品, Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶体质量相对差一些, FWHM = 264.6''.

关键词: 锗锡合金, 锗, 分子束外延

PACS: 81.05.Bx, 81.15.Hi

DOI: 10.7498/aps.62.058101

1 引言

锗锡 (Ge_{1-x}Sn_x) 合金是近年来最受关注的一种 IV 族半导体材料. 它是唯一具有直接带隙的 IV 族二元合金半导体, 所以在硅 (Si) 光子学^[1,2], 尤其是 Si 基高效发光光源^[3-6] 中具有非常重要的研究意义; 它还是一种窄带隙材料, 带隙在 0 至 0.66 eV 之间连续可调, 因此在红外光电子学中具有重要的应用前景^[7,8]. 此外, Ge_{1-x}Sn_x 合金具有较大的电子和空穴迁移率^[9,10], 所以可以用来制作高性能微电子器件^[11,12]. 然而, 高质量 Ge_{1-x}Sn_x 合金的生长存在着诸多难点^[13-20]. 首先, Sn 在 Ge 中的平衡固溶度小于 1%, 并且 Sn 的表面自由能比 Ge 的小, 从而使得 Sn 非常容易分凝到表面. 其次, 当温度高于 13.2 °C 时, Sn 将发生相变, 从金刚石结构的 α -Sn 转变为体心四方结构的 β -Sn. 再次, Ge 和 α -Sn 的

晶格失配度高达 14.7%, 也不利于 Ge_{1-x}Sn_x 合金的生长. 尽管如此, 人们利用分子束外延 (MBE)^[13-18] 和化学气相沉积 (CVD)^[19,20] 等手段开展了大量 Ge_{1-x}Sn_x 合金薄膜的外延生长研究.

高质量材料的获得是进一步研究其基本性质和器件应用的基础. 作者在文献 [13, 14] 中已经报道了, 在 Si 衬底上以高质量的 Ge 薄膜作为缓冲层, 采用 MBE 生长 Ge_{1-x}Sn_x 合金的方法. 在此基础上, 研究了 Ge_{1-x}Sn_x 合金的晶格常数^[21] 和拉曼光谱^[22] 等基本性质, 还制作出了具有高响应度的 Si 基红外光电探测器^[7]. 尽管如此, 在硅衬底上外延生长的 GeSn 合金材料还存在大量位错, 远未达到完美的程度. 为了获得晶体质量更好的 GeSn 合金材料, 本文介绍在 Ge 衬底上直接生长高质量 Ge_{1-x}Sn_x 合金的方法. 与在 Si 基 Ge 缓冲层上生长的材料相比, 该方法得到的 Ge_{1-x}Sn_x 合金的材料质量具有显著的提高.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61036003, 61176013, 60906035, 61177038) 和华侨大学科研基金 (批准号: 12BS221) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cbw@semi.ac.cn

2 实验

材料生长是在一台自主研发的超高真空化学气相沉积 (UHV/CVD) 系统^[13]中进行的. 该系统的本底真空度高达 3.0×10^{-8} Pa. 因为其生长室中装备了 MBE 源炉, 所以它除了具有 UHV/CVD 功能外, 还具备 MBE 功能. 本文中的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金采用 MBE 法生长. Ge 和 Sn 的原料的纯度都是 99.9999%, 沉积速率都是通过调节源炉温度来控制的. 材料外延生长过程中使用原位 (in situ) 反射高

能电子衍射仪 (RHEED) 实时观测样品表面的变化情况.

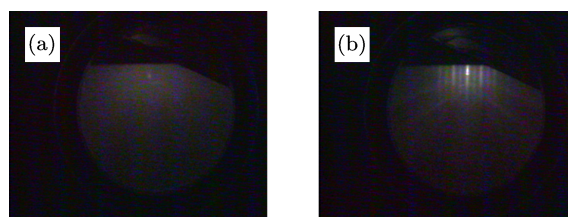


图1 Ge(001) 衬底的 RHEED 图样 (a) 脱氧前; (b) 脱氧后

表1 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品的一些生长参数与测试结果

样品	$x/\%$	h/nm	$T_s/^\circ\text{C}$	FWHM/ $''$	$\chi_{\text{min}}/\%$	rms/nm
A	1.5	375	200	61.2	—	1.27
B	2.4	248	200	66.6	5.4	1.06
C	2.8	190	180	89.6	4.9	1.51
D	5.3	132	180	128.4	5.2	1.42
E	14.0	125	150	264.6	—	3.37

注: x 是 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的组分, h 为厚度, T_s 为生长温度, FWHM 是 HR-XRD 衍射峰的半高全宽, χ_{min} 是 RBS 的沟道/随机产额比, rms 表示表面均方根粗糙度.

实验使用 4 英寸单晶 Ge(001) 衬底. 在材料开始生长之前, 先对衬底进行清洗、除气和脱氧等处理, 以获得洁净的表面. 首先采用去离子水和稀氢氟酸溶液 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:25$) 循环清洗衬底 5 遍, 然后将衬底传入预处理室在 300°C 下除气 2 h. 接着将衬底传入生长室, 在 450°C 下脱氧 10 min. 图 1(a) 和 (b) 分别是典型的脱氧前和脱氧后衬底表面的 RHEED 图样. 图 1(b) 显示清晰的“ 2×1 ”线条, 且伴有菊池线, 这表明衬底经处理后, 表面非常洁净和平整. 此时, 将衬底温度降到合适的生长温度, 开始沉积 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金. 共设计了 5 个不同组分的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品, 具体的生长温度 (T_s)、厚度 (h) 和组分 (x) 等生长参数请见表 1.

为了获得 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的组分、厚度和材料质量等信息和特性, 对上述样品进行了一系列的测试和分析, 包括原位 RHEED、高分辨 X 射线衍射 (HR-XRD)、卢瑟福背散射谱 (RBS)、透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 等等. 其中 RHEED 电子枪的高压设定为 21 kV; X 射线衍射仪的型号为 Bede D1, X 射线波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu

$K_{\alpha 1}$); RBS 采用 He^+ 离子束, 能量为 2.0 MeV; TEM 型号为 Tecnai G2 F20 S-Twin; AFM 型号为 Seiko S II E-SWEEP, 采用接触模式.

3 结果与讨论

虽然 $\alpha\text{-Sn}$ 和 Ge 的晶格失配度高达 14.7%, 但是由于样品 A—D 中 Sn 的组分比较小 ($x \leq 5.3\%$), 所以 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 外延层与 Ge(001) 衬底之间的晶格失配度也比较小 ($\leq 0.78\%$). 这非常有利于获得高质量的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金. 当晶格失配比较大时, 外延层往往会通过形成失配位错释放应力. 由于失配位错的存在材料质量会受到一定程度的限制. 而当晶格适配比较小时, 外延层共格生长, 理论上可以获得无位错的高质量材料. 所谓共格, 就是外延层在平行生长平面的方向上保持与衬底相同的晶格常数, 而在垂直方向受到拉伸或者压缩 (对 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 而言是拉伸). 图 2 给出了样品 D ($x = 0.053$) 典型的截面 TEM 测试结果. TEM 照片中很难观察到缺陷和位错, 所以 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金应

具很好的晶体质量. 界面处的 HR-TEM 照片 (图 2(b)) 可以观察到 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 界面处原子整齐排列, 而表面处的 HR-TEM 照片 (图 2(c)) 没有发现到 Sn 的分凝. 通过测试样品 D 的 (004) 面和 (224) 面 HR-XRD 曲线, 计算表明 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 是完全应变的 [13,14,21]. Bratland^[15] 和 Gurdal^[18] 等人也发现在 Ge 衬底上生长的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 是完全应变的. 正是由于 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 是共格生长的, 所以 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 层完全应变, 材料质量非常好, TEM 照片 (图 2(b)) 中没有观察到失配位错. 另外, AFM 测试表明, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金表面较为平整, 均方根粗糙度 (rms) 都比较小 (见表 1).

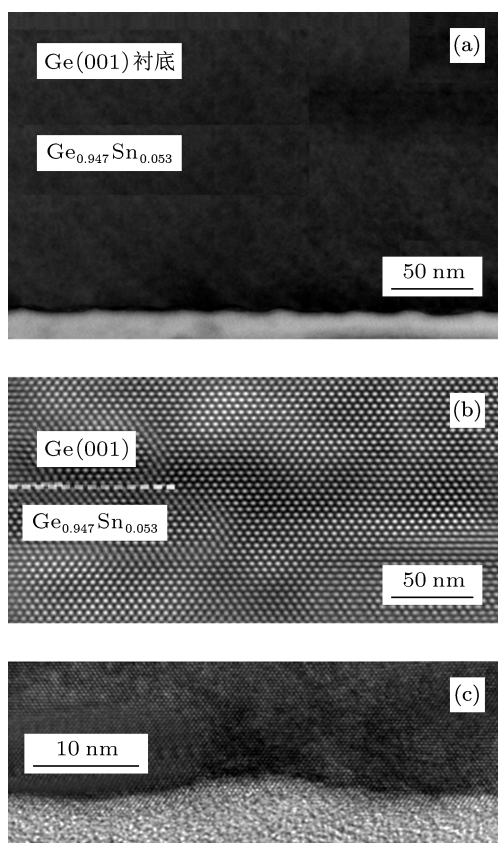


图 2 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品 (样品 D, $x = 5.3\%$) 典型的 (a) 截面 TEM 照片; (b) 界面处的 HR-TEM 照片和 (c) 表面处的 HR-TEM 照片. (b) 中的虚线表示 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 界面的位置

对样品 A—D 进行 RBS 和 HR-XRD 测试, 进一步分析 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的材料质量. 图 3 是样品典型的 RBS 沟道谱与随机谱. 不管是沟道谱, 还是随机谱, Ge 和 Sn 产额曲线都比较平滑, 可见材料比较均匀. 另外, Ge 和 Sn 的沟道/随机产额比 χ_{\min}

相同, 说明 Sn 处于 Ge 金刚石晶格结构的替代位上, 这也表明了材料中并没有发生 Sn 的偏析或者表面分凝. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的 χ_{\min} 值都很小, 只有 5%, 可见 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金具有很高的晶体质量. 图 4 给出了样品 A—D 的 HR-XRD 测试结果. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 外延层的衍射峰既尖锐又对称, 并且具有很窄的半高全宽 (FWHM). 其中样品 A—C 的 FWHM 小于 $100''$, 样品 D 的也只有 $130''$. 从图中还可以看到, 在 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 衍射峰的两侧出现了一系列间距相同的次极大峰. 这就是 Pendellosung 条纹, 也称厚度干涉条纹. 样品 B 甚至可以观察到 ± 7 级, 共 14 级的 Pendellosung 条纹. 这些 HR-XRD 结果进一步表明, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金材料均匀, 具有很高的晶体质量.

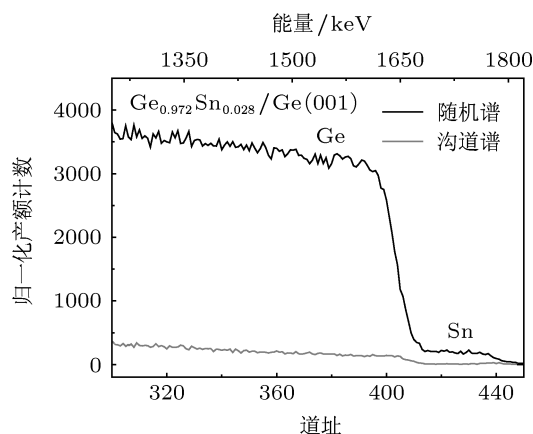


图 3 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品 (样品 C, $x = 2.8\%$) 的卢瑟福背散射沟道谱与随机谱

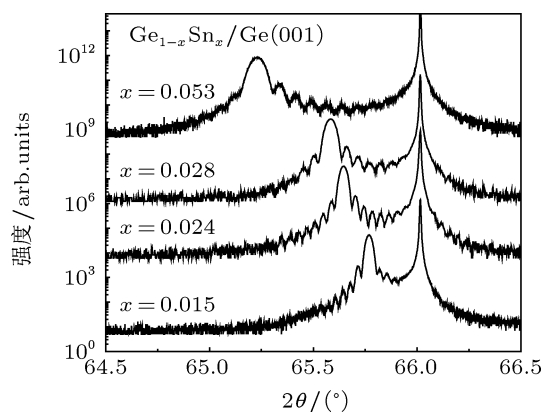


图 4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}(001)$ 样品 (004) 面 HR-XRD 曲线

作者在文献 [13] 中报道了在 Si 基 Ge 缓冲层上生长的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金. 通过比较, 可以发现样品 A—D 的 χ_{\min} 和 FWHM 值 (请见表 1) 明显比

文献 [13] 中的小. 比如, 文献 [13] 中 $x = 5.2\%$ 时, $\chi_{\min} = 8.6\%$, $\text{FWHM} = 221.4''$; 而本文 $x = 5.3\%$ 时, $\chi_{\min} = 5.2\%$, $\text{FWHM} = 128.4''$. 所以, 在 Ge 衬底上直接生长的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶体质量比在 Ge 缓冲层上生长的具有显著的提高. 此外, 作者利用在 Ge 衬底上生长的高质量 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金, 与新加坡国立大学合作, 还先后研制出了国际上首例 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 沟道 p 型金属 - 氧化物 - 半导体场效应晶体管 (p-MOSFET)^[11] 和首例 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 沟道 n-MOSFET^[12] 等微电子器件. 这些器件具有优异的性能, 也表明了 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 具有很好的质量.

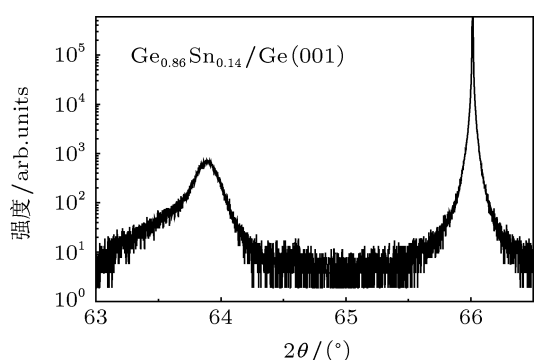


图 5 样品 E ($x=14\%$) 的 (004) 面 HR-XRD 曲线

样品 E 中 Sn 组分比较大, $x = 14\%$. 为了抑制 Sn 的表面分凝, 将其生长温度降到 150°C . 图 5 是其 (004) 面 HR-XRD 曲线. 在 $2\theta = 63.89^\circ$ 处可以观察到一个尖锐的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 衍射峰. 但是, 该峰并不对称, 左侧有一个明显的“肩膀”, 这说

明材料具有一定的不均匀性. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 衍射峰的 $\text{FWHM} = 264.6''$, 大至为样品 A—D 的一半, 说明材料质量相对较差. 用 RHEED 原位监测样品表面变化的过程中, 虽然没有观察到 Sn 的分凝, 也没有观察到非晶相的出现, 但是却观察到了 {111} 堆垛位错的出现. 这种现象在一些文献^[15,18] 中也有过报道. 由于晶格失配度、表面动力学粗糙化^[13-18] 以及 Sn 表面分凝等, 随 Sn 组分的提高都会加剧, 所以 Sn 组分比较大 ($x > 10\%$) 的高质量 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的生长相对比较困难.

4 结论

采用低温 MBE 法, 在 Ge(001) 衬底上生长了 x 分别为 1.5%, 2.4%, 2.8%, 5.3% 和 14% 的五个 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金样品. 当 Sn 组分比较小 ($x \leq 5.3\%$) 时, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金材料均匀, 质量非常好, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的沟道/随机产额比 χ_{\min} 只有 5.0%, XRD 衍射峰的半高全宽 (FWHM) 仅 $100''$ 左右. 当 Sn 组分提高到 14% 时, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的晶体质量明显下降, $\text{FWHM} = 264.6''$. 与 Si 基 Ge 缓冲层上生长的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金相比, 在 Ge 衬底上生长的质量具有显著的提高, 并已被用于制作高迁移率场效应晶体管

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] Soref R A, Friedman L 1993 *Superlattice Microst* **14** 189
- [2] Kouvetakis J, Menendez J, Chizmeshya A V G 2006 *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** 497
- [3] Chen R, Lin H, Huo Y, Hitzman C, Kamins T I, Harris J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 181125
- [4] Sun G, Soref R A, Cheng H H 2010 *Opt. Express* **18** 19957
- [5] Roucka R, Mathews J, Beeler R T, Toll J, Kouvetakis J, Menendez J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 061109
- [6] Mathews J, Beeler R T, Toll J, Xu C, Roucka R, Kouvetakis J, Menendez J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **97** 221912
- [7] Su S, Cheng B, Xue C, Wang W, Cao Q, Xue H, Hu W, Zhang G, Zuo Y, Wang Q 2011 *Opt. Express* **19** 6400
- [8] Sun G, Soref R A, Cheng H H 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 033107
- [9] Sau J D, Cohen M L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045208
- [10] Nakatsuka O, Tsutsui N, Shimura Y, Takeuchi S, Sakai A, Zaima S

2010 *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 04DA10

- [11] Han G, Su S, Zhan C L, Zhou Q, Yang Y, Wang L, Guo P, Wang W, Wong C P, Shen Z X, Cheng B, Yeo Y -C 2011 *IEEE International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 5-7, 2011 p402
- [12] Han G, Su S, Wang L, Wang W, Gong X, Yang Y, Ivana, Guo P, Guo C, Zhang G, Pan J, Zhang Z, Xue C, Cheng B, Yeo Y -C 2012 *Symposia on VLSI Technology*, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, June 12-14, 2012 p97
- [13] Su S, Wang W, Cheng B, Zhang G, Hu W, Xue C, Zuo Y, Wang Q 2011 *J. Cryst. Growth* **317** 43
- [14] 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]

- [15] Bratland K A, Foo Y L, Spila T, Seo H S, Haasch R T, Desjardins P, Greene J E 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 044904
- [16] Kasper E, Werner J, Oehme M, Escoubas S, Burle N, Schulze J 2012 *Thin Solid Films* **520** 3195
- [17] Lin H, Chen R, Huo Y, Kamins T I, Harris J S 2012 *Thin Solid Films* **520** 3927
- [18] 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
- [19] 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
- [20] Vincent B, Gencarelli F, Bender H, Merckling C, Douhard B, Petersen D H, Hansen O, Henrichsen H H, Meersschant J, Vandervorst W, Heyns M, Loo R, Caymax M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 152103
- [21] Su S J, Cheng B W, Xue C L, Zhang D L, Zhang G Z, Wang Q M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 176104 (in Chinese) [苏少坚, 成步文, 薛春来, 张东亮, 张广泽, 王启明 2012 物理学报 **61** 176104]
- [22] Su S, Wang W, Cheng B, Hu W, Zhang G, Xue C, Zuo Y, Wang Q 2011 *Solid State Commun.* **151** 647

High-quality $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys grown on Ge(001) substrates by molecular beam epitaxy*

Su Shao-Jian¹⁾ Zhang Dong-Liang²⁾ Zhang Guang-Ze²⁾ Xue Chun-Lai²⁾
Cheng Bu-Wen^{2)†} Wang Qi-Ming²⁾

1) (College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

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

(Received 4 September 2012; revised manuscript received 11 October 2012)

Abstract

As a new group-IV semiconductor alloy, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ is a very promising material for applications in photonic and microelectronic devices. In this work, high-quality germanium-tin ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$) alloys are grown on Ge(001) substrates by molecular beam epitaxy, with $x = 1.5\%$, 2.4% , 2.8% , 5.3% , and 14% . The $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys are characterized by high resolution X-ray diffraction (HR-XRD), Rutherford backscattering spectra (RBS), and transmission electron micrograph (TEM). For the samples with Sn composition $x \leq 5.3\%$, the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys each exhibit a very high crystalline quality. The ratio of channel yield to random yield (χ_{\min}) in the RBS spectrum is only about 5%, and the full width at half maximum (FWHM) of the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ peak in HR-XRD curve is $100''$. For the sample with $x = 14\%$, the crystalline quality of the alloy is degraded and FWHM is $264.6''$.

Keywords: germanium-tin ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$) alloy, germanium (Ge), molecular beam epitaxy (MBE)

PACS: 81.05.Bx, 81.15.Hi

DOI: 10.7498/aps.62.058101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003, 61176013, 60906035, 61177038), and the Science Foundation of Huaqiao University (Grant No. 12BS221).

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