

学校编码：10384

分类号密级

学号：19820141152974UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# 绝缘衬底上锡诱导锗低温晶化制备锗锡纳米晶薄膜的研究

Study of low-temperature formation of GeSn nanocrystallite thin films by Sn induced Ge crystallization on insulating substrate

陈宁利

指导教师姓名：李成教授

专 业 名 称：微电子学与固体电子学

论文提交日期：2017 年 月

论文答辩时间：2017 年 月

学位授予日期：2017 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

2017年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(硅基光电子材料与器件)课题(组)的研究成果,获得(硅基光电子材料与器件)课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2017年5月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

## 摘 要

由 IV 族元素 Ge、Sn 组成的 GeSn 合金材料近年来受到了广泛关注, 理论研究表明, 当 Sn 组分高于 6.3% 时, GeSn 合金可以转变为直接带隙材料, 而且随着 Sn 组分的改变带隙在 0.66 eV 到 0 eV 范围内连续可调, 这可以拓宽 Si 基材料在红外波段的应用范围。同时 GeSn 合金材料的迁移率远高于传统的 Si、Ge 材料, 可以应用于制备高速 TFT。在绝缘衬底或者柔性衬底上磁控溅射法制备多晶 GeSn 合金, 在低价太阳能电池和柔性薄膜晶体管等方面具有潜在的应用价值。但是在绝缘衬底或者柔性衬底上生长高质量的 GeSn 合金还面临着几个困难。首先, Sn 在 Ge 中低的固溶度较低 (<1.1%), 不易于形成高 Sn 组分的 GeSn 合金。由于 Sn 的表面自由能比 Ge 的低, Sn 容易发生表面偏析。其次, Ge 和 Sn 元素之间有 14.7% 的晶格失配, 增加了生长高质量 GeSn 合金的难度。此外, 处理温度要低于柔性衬底的玻璃转变温度。

针对上述问题, 本文主要研究了在绝缘衬底上采用 Sn 诱导 Ge 结晶低温制备高 Sn 组分的 GeSn 纳米晶薄膜。主要工作和成果如下:

1. 提出了一种在自组装 Sn 纳米岛上低温沉积 Ge 层制备高 Sn 组分 GeSn 纳米晶薄膜的方法。发现当 Ge 沉积温度高于 150 °C, Ge 扩散入 Sn 中, GeSn 结晶析出, Sn 组分可达到 27.3%。后续退火过程中, Sn 组份随着退火温度的升高而降低, 结晶度和空穴迁移率随着退火温度的升高而提高。在 275 °C (适合应用于柔性衬底) 以下退火的 GeSn 薄膜, 其载流子 Hall 迁移率达到了  $14.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。
2. 提出了循环沉积 Sn/Ge 层制备厚 GeSn 纳米晶薄膜的方法。采用循环沉积和退火的技术, 制备出 Sn 组份较高的 GeSn 纳米晶薄膜, 晶粒尺寸随着沉积层数而增大。循环沉积 6 个周期 Sn/Ge 层获得了 Sn 组分为 12.2%, 表面晶粒尺寸约 150 nm 的 GeSn 纳米晶薄膜。在低于 450 °C 的退火温度下, GeSn 薄膜的载流子迁移率最高达到了  $24.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。发现增大 Sn/Ge 层的厚度比, 能够降低 GeSn 薄膜的结晶温度, 获得较大尺寸的 GeSn 晶粒。

3. 在绝缘衬底上制备了 GeSn MSM 光电探测器并测试了器件的性能。循环

沉积 20 个周期 Sn/Ge 层制备了 330 nm 厚的 Sn 组分为 15% 的 GeSn 纳米晶薄膜，表面晶粒尺寸为 1  $\mu\text{m}$  左右。经过后续 300  $^{\circ}\text{C}$  退火 30 分钟，提高了 GeSn 薄膜质量，Sn 组分降低至 6.7%。基于该 GeSn 薄膜的 MSM 探测器在 -1 V 偏压下的暗电流密度为 0.28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，光电响应谱显示，对比 Ge 探测器，GeSn 探测器截止波长红移至接近 2000 nm。

关键词：GeSn 纳米晶；绝缘衬底；低温晶化

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Germanium Tin alloys, being comprised of Group-IV elements, have recently received much attention due to the fact that their directband-transition behavior is predicted when Sn content is greater than 6.3%. Moreover, the bandgap of GeSn alloys can also be readily adjusted from 0 to 0.66 eV by controlling the value of x from 0 to 1. This gives rise to the potential to extend the infrared application of Si-based materials. Meanwhile, GeSn materials can be applied to high-speed TFT for their higher carrier mobility than Si or Ge. Polycrystalline GeSn alloys on insulating or flexible substrates deposited by magnetron sputtering have potential applications in low cost solar cells, or high performance flexible thin film transistors (TFTs), etc. However, toward the target, several challenges have to be faced. Firstly, the low solid solubility of Sn in Ge (<1.1%) hamper the formation of high-Sn alloys. Due to comparatively lower surface energy of Sn with respect to Ge, Sn tends to segregation to surface. Secondly, the high lattice mismatch (14.7%) between Ge and Sn enhances the difficulty of fabricating high quality GeSn alloys. In addition, the processing temperature should be lower than the soft temperature of plastic substrate.

Aiming at aforementioned issues, this thesis focuses on the study of low-temperature formation of GeSn nanocrystallite thin films (NCTFs) by Sn induced Ge crystallization on insulating substrate. The main works and results are as follows:

1. We proposed a method to form GeSn NCTFs with high Sn composition by sputtering Ge on self-assembled Sn nanodots at low temperature. During the sputtering process, Ge atoms diffuse into Sn nanodots and then nanocrystalline GeSn freezes out as temperature is above 150 °C. GeSn NCTFs with high Sn composition of 27.3% are achieved, which decreases with increasing of annealing temperature. The Hall mobility of 14.0 cm<sup>2</sup>/(V·s) is achieved with the process temperature of 275 °C (suitable for flexible electronics).

2. Thick GeSn NCTFs were prepared by depositing Sn/Ge layers in cycles. The

grain size of GeSn thin film increases with the number of cycles. The grain size of GeSn NCTFs with Sn content of 12.2% formed after stacking 6 periods of Sn/Ge layers reaches about 150 nm. The hole mobility of the GeSn NCTFs up to  $24.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  is achieved with the process temperature of less than  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . It is found that the increase of thickness ratio between Sn and Ge layers can lower the crystallization temperature and enlarge grain size of GeSn nanocrystals.

3. GeSn MSM photodetectors were fabricated on insulating substrate by standard photolithography. 330 nm thick GeSn NCTFs with 15% Sn content and about  $1 \mu\text{m}$  surface grain size was obtained by stacking 20 periods of Sn/Ge layers. After annealing at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min, the Sn content of GeSn NCTFs decreases to 6.7% with improved crystal quality. The dark current density of GeSn MSM photodetector is as low as  $0.28 \text{ mA/cm}^2$  at  $-1 \text{ V}$  bias. A redshift of wavelength cutoff to  $\sim 2000 \text{ nm}$  in the response spectrum was observed with respect to Ge photodetector.

Keywords: GeSn nanocrystallite; insulating substrate; low-temperature crystallization.



# 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 研究背景</b> .....	1
1.1.1 GeSn 材料的特点.....	1
1.1.2 外延 GeSn 材料的研究进展.....	4
1.1.3 绝缘衬底上低温制备多晶 GeSn 的意义.....	6
<b>1.2 多晶 GeSn 材料的制备方法及其晶化技术</b> .....	6
1.2.1 分子束外延.....	7
1.2.2 化学气相沉积.....	7
1.2.3 热蒸发.....	7
1.2.4 磁控溅射.....	8
<b>1.3 论文框架</b> .....	9
<b>参考文献</b> .....	11
<b>第二章 绝缘衬底上低温制备 GeSn 纳米晶薄膜及其性质</b> .....	18
2.1 绝缘衬底上 Sn 自组装纳米岛制备条件的优化.....	18
2.2 Sn 自组装纳米岛诱导 Ge 晶化制备 GeSn 纳米晶薄膜及其性质.....	20
2.2.1 样品制备.....	21
2.2.2 GeSn 纳米晶薄膜的性质.....	21
2.3 快速热退火对 GeSn 纳米晶薄膜性质的影响.....	25
2.4 本章小结.....	29
<b>参考文献</b> .....	31
<b>第三章 绝缘衬底上循环沉积 Sn/Ge 层制备厚 GeSn 纳米晶薄膜</b> .....	33
3.1 沉积温度对厚 GeSn 纳米晶薄膜性质的影响.....	33
3.2 原位退火对厚 GeSn 纳米晶薄膜性质的影响.....	39
3.3 Sn/Ge 厚度比对厚 GeSn 纳米晶薄膜性质的影响.....	45

3.4 本章小结.....	50
参考文献.....	52
<b>第四章 绝缘衬底上多晶 GeSn MSM 光电探测器.....</b>	<b>53</b>
4.1 多晶 GeSn MSM 光电探测器设计和制备工艺.....	53
4.1.1 GeSn MSM 探测器材料制备与表征.....	53
4.1.2 GeSn MSM 探测器工艺设计与流程.....	55
4.2 多晶 GeSn MSM 光电探测器性能测试.....	57
4.3 本章小结.....	59
参考文献.....	62
<b>第五章 总结与展望.....</b>	<b>63</b>
<b>附录 硕士期间科研成果.....</b>	<b>64</b>
<b>致谢.....</b>	<b>65</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Table of Contents

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Research background</b> .....	1
1.1.1 Properties of GeSn materials.....	1
1.1.2 Research progress in epitaxial of GeSn materials.....	4
1.1.3 Motivation of depositing polycrystalline GeSn on insulating substrates at low temperature.....	6
<b>1.2 Methods of growth and crystallization methods of poly-GeSn</b> .....	6
1.2.1 Molecular beam epitaxy.....	7
1.2.2 Chemical vapor deposition.....	7
1.2.3 Thermal evaporation.....	7
1.2.4 Magnetron sputtering.....	8
<b>1.3 Outline of the thesis</b> .....	9
<b>References</b> .....	11
<b>Chapter 2 Low-temperature formation and characterization of GeSn nanocrystallite thin flims on insulating substrates</b> .....	18
<b>2.1 Optimization for preparation of self-assembled Sn nano-islands on insulating substrates</b> .....	18
<b>2.2 Formation of GeSn nanocrystallite thin flims on self-assembled Sn nano-islands</b> .....	20
2.2.1 Experimental procedure.....	21
2.2.2 Characterization of GeSn nanocrystallite thin flims.....	21
<b>2.3 Influence of post rapid thermal annealing on properties of GeSn nanocrystallite thin flims</b> .....	25
<b>2.4 Conclusions</b> .....	29
<b>References</b> .....	31

<b>Chapter 3 Formation of thick GeSn nanocrystallite thin films by staking Sn/Ge layers on insulating substrates</b> .....	33
<b>3.1 Influence of deposition temperature on properties of GeSn nanocrystallite thin films</b> .....	33
<b>3.2 Influence of in-stu annealing on properties of GeSn nanocrystallite thin films</b> .....	39
<b>3.3 Influence of thickness ratio between Sn and Ge layers on properties of GeSn nanocrystallite thin films</b> .....	45
<b>3.4 Conclusions</b> .....	50
<b>References</b> .....	52
<b>Chapter 4 GeSn photodetector on insulating substrates</b> .....	53
<b>4.1 Design and fabrication of polycrystallite GeSn MSM photodetector</b> .....	53
4.1.1 Preparation and characterization of GeSn materials for MSM photodetector .....	53
4.1.2 Design and process of polycrystallite GeSn MSM photodetector .....	55
<b>4.2 Characterization of polycrystallite GeSn MSM photodetector</b> .....	57
<b>4.3 Conclusions</b> .....	59
<b>References</b> .....	62
<b>Chapter 5 Summary and future work</b> .....	63
<b>Appendix</b> .....	64
<b>Acknowledgements</b> .....	65

# 第一章 绪论

## 1.1 研究背景

硅基微电子学的发展,长期以来一直遵循摩尔定律即通过不断减小器件尺寸而实现性能和集成度的提高。但是随着器件尺寸进入纳米量级,这种方法逐渐失效。因此,急切需要开发新型半导体材料,包括高迁移率的沟道材料,高介质绝缘层,低电阻的金属半导体接触等[1]。而为了可以与现代硅基微电子相集成,IV族元素是最佳的选择。IV族半导体材料Ge,由于在半导体中材料中空穴迁移率最高和属直接带的性质(直接带比间接带仅高140 meV,可以通过引入应变使Ge转变为直接带材料),近年来在Ge光电子器件方面取得很大进展[2-6]。基于第一性原理和经验赝势的方法,Sau和Cohen等通过计算指出GeSn合金具有比Ge更高的空穴迁移率[7]。且GeSn合金可以成为IV族元素里少数的直接带隙材料。理论计算表明,当Sn组分高于6%~11%时,可以降低GeSn中 $\Gamma$ 能谷和L能谷的差值,完成间接带向直接带特性的转变[8-12]。此外随着Sn组分的变化,GeSn合金的带隙在近红外波段较宽范围内连续可调,这在近红外长波探测方面将有很大应用前景。

### 1.1.1 GeSn 材料的特点

GeSn合金是由IV族元素Ge和Sn形成的化合物。Ge为金刚石结构且具有较强的共价键,晶格大小0.565 nm。Sn,是一种同素异形体。 $\alpha$ -Sn(灰锡),具有金刚石结构,是一种半导体,晶格大小0.649 nm。高于13.2 °C即转变为具有四方结构的金属相的 $\beta$ -Sn(白锡)[13]。 $\alpha$ -Sn在常温下不易获得,其晶格键不是强的共价键,而是处于共价键和金属键之间[14],因此分析它的电子性质及GeSn合金的特性较为困难。直到1981年,Farrow等[15]开发出了采用分子束外延(MBE)

系统在 25 °C 制备  $\alpha$ -Sn 的方法。通过光吸收谱分析了其能带结构[16]。 $\alpha$ -Sn 导带向下弯曲，价带向上弯曲，直接带具有负的带隙值-0.41 eV，间接带能带为 0 eV，而 Ge 直接带为 0.8 eV，间接带为 0.66 eV。Ge、Sn 相关参数见表 1-1。文献[17]指出  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的带隙可以通过公式：

$$E_{g\text{GeSn}} = E_{g\text{Ge}}(1-x) + E_{g\text{Sn}}x - b x(1-x) \quad (1.1)$$

计算。其中  $b$  为弯曲系数。最近的理论模拟结果表明， $x$  为 6%~11%时，GeSn 转变为直接带隙[8-12]，如图 1-1 所示。然而 Jenkins 和 Dows 指出，根据 Vegard 定律，Sn 组分需要达到 20%才可以转变为直接带隙[18]。这么大 Sn 组分的偏差表明 GeSn 合金的弯曲系数  $b$  较大。实验证实，直接带的弯曲系数为 2.8 eV[19][20]，比 SiGe 合金的弯曲系数高了一个量级[21]。对应的转变为直接带隙所需要的 Sn 组分为 6.3%。且随着  $x$  从 0 到 1 改变，GeSn 合金带隙在近红外波段较宽范围连续可调，对应的波长范围可以延伸至红外长波波段。

表 1-1: Ge 和 Sn 的基本物理性质

	锗(Ge)	锡( $\alpha$ -Sn)
晶格常数(nm)	0.5646	0.6489
线性膨胀系数( $10^{-6}/\text{K}$ )	6	9
间接带隙(eV)	0.664	0.09
直接带隙(eV)	0.805	-0.41
电子迁移率( $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )	3600	120000
空穴迁移率( $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )	1800	10000

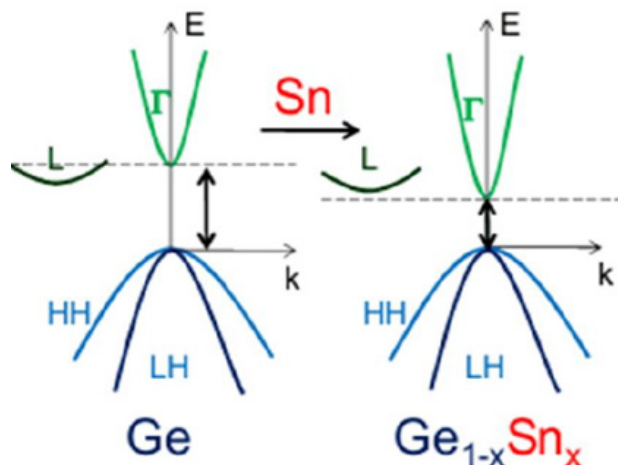


图 1-1 GeSn 能带结构图

但是, 获得高结晶质量的 GeSn 合金面临较多的困难, 首先 Sn 与 Ge 之间有巨大的晶格失配, 它们之间的失配度达到了 14.7%。单晶 GeSn 的生长经常以 Si 为衬底, Sn 与 Si 之间的晶格失配达到了 19.8%。GeSn 在 Si 上以类似 Ge 在 Si 上 (晶格失配 4.2%) 的 S-K 模式生长, 超出一定的厚度时, 表面变粗糙, 外延层转变为非晶相[22]。研究人员通过使用渐变 SiGe 缓冲层[23]及两步温度法[24]等在 Si 上外延得到了高质量的 Ge。可以借鉴此方法, 采用 Ge 缓冲层和两步温度生长 GeSn 外延层。其次, Ge 与 Sn 之间的固溶度非常低, 如图 1-2 所示, Sn 在 Ge 中最大溶解度为 1.1%, 趋于熔点(231.1 °C)时, 溶解度降到 1%以下。在平衡态时, GeSn 合金以两种状态存在, GeSn ( $x_{\text{Sn}} < 1.1\%$ )或者 SnGe ( $x_{\text{Ge}} < 0.6\%$ )。因此, 必须采用非平衡生长方式来得到 Sn 组分超出  $\alpha$ -Sn 在 Ge 中固溶度的 GeSn 合金。另外, 由于 Sn 的表面自由能比 Ge 更小, 在外延生长时容易发生表面偏析。Kasper 等给出了一个线性偏析模型[25]:

$$N_s = \Delta S \times N \quad (1.2)$$

$N_s$  为表面原子数,  $N$  为 Sn 的体浓度,  $\Delta S$  为偏析长度。降低外延温度可以降低 Sn 偏析速度, 提高生长速率可以使表面偏析时间最小化, 从而达到降低 Sn 的表面偏析的目的。因此, 控制好生长条件就可以避免 GeSn 合金中 Sn 的表面偏析[26]。

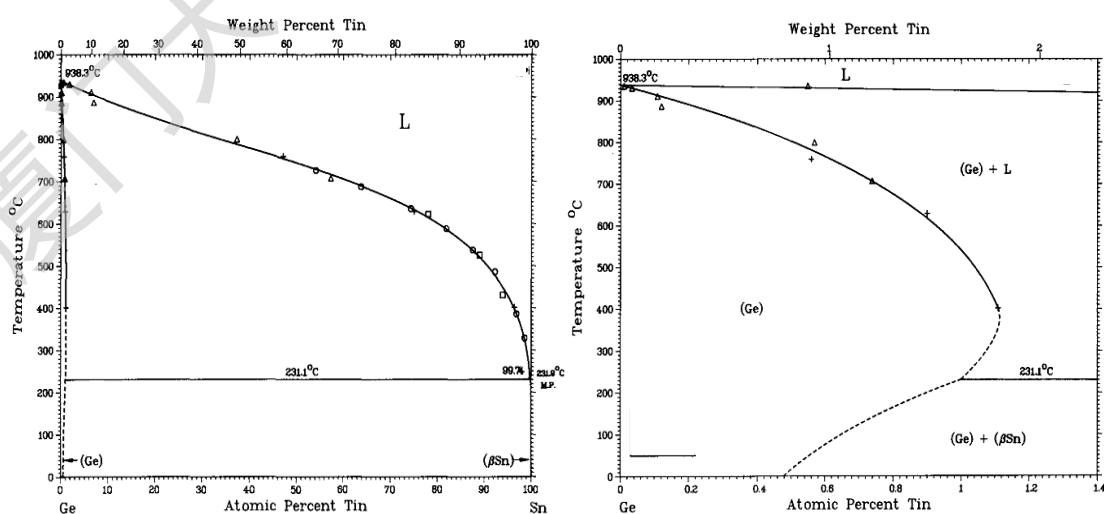


图 1-2 GeSn 平衡相图

### 1.1.2 外延 GeSn 材料的研究进展

早在 1939 年, Stohr 和 Klemm 研究了 Ge-Sn 合金的熔点, 确定了 Ge 在 Sn 中以及 Sn 在 Ge 中的溶解度[27]。二十年后,  $\alpha$ -Sn 被发现并从水银溶液中获得[28], 并且得出其电子迁移率为  $1.44 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [29]。1982 年, 研究人员首次提出了 GeSn 有可能成为直接带隙材料并且具有高的载流子迁移率[30]。但是, 由于  $\alpha$ -Sn 高于  $13.2 \text{ }^\circ\text{C}$  即相变为  $\beta$ -Sn, Sn 在 Ge 中低的固溶度以及 Ge、Sn 之间大的晶格失配等问题, GeSn 合金当时只是一个假想的材料。几乎同时, Farrow 等采用分子束外延的方法在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下在 InSb 和 CdTe 衬底上成功制备了  $\alpha$ -Sn 薄膜[15]。此后的研究表明, 非平衡态下可以得到高 Sn 组分的 GeSn 合金, 到目前为止已经发展了不同的生长方式, 例如: 分子束外延(MBE)[31-38], 固相外延(39-41), 溅射[42][43], 脉冲激光沉积[44], 化学气相沉积(CVD)[45-48]等都被用来制备高质量的 GeSn 外延材料。虽然目前 GeSn 主要外延在 Si 基衬底上, 但是在 1980 年代和 1990 年代时期的研究中, 为了避免晶格失配的问题, 得到稳定的外延层, 研究人员在各种晶格与 GeSn 接近的衬底上外延 Sn 组分低于 0.5 的 GeSn 合金, 如 GaAs[31] ( $a_{\text{GaAs}} = 5.653 \text{ \AA}$ )、InP[34] ( $a_{\text{InP}} = 5.869 \text{ \AA}$ )、ZnSe[49] ( $a_{\text{ZnSe}} = 5.667 \text{ \AA}$ )、Ge[32, 36, 50, 51] ( $a_{\text{Ge}} = 5.658 \text{ \AA}$ )等。为了制备单晶、多晶、非晶 GeSn 材料, 研究人员在生长温度范围从  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ [31]到  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ [52]之间都做了广泛研究。主要成就如图 1-3 所示[79]。在 1983 年, 通过 UV(193 nm/248 nm)激光辐射使在 InP 和 ZnSe 衬底上采用溅射法沉积的  $0.1\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$  厚的  $\text{Ge}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$  结晶, 首次得到了 Sn 组分为 22%的微晶 GeSn[49]。Shah 等在 Ge (100)和 GaAs (100)衬底上采用溅射法制备了单晶 GeSn, Sn 组分最高达到 8%[42]。而接下来的几年, 研究集中于采用 MBE 系统制备高质量单晶和多晶 GeSn。Pukite 等[35]确定了采用 MBE 系统制备 Sn 组分低于 30%的 GeSn 合金的条件( $T < 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d < 200 \text{ nm}$ ), 制备了多晶 GeSn 外延层, 伴随有  $\beta$ -Sn 的偏析, Sn 组分在薄膜内分布不均匀, 通过傅里叶红外光谱(FTIR)来判断其带隙为  $0.4 \text{ eV}$ [51]。当尝试在 Si 上异质外延单晶  $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$  时, 厚度高于  $2 \text{ nm}$ , 即转变为非晶, 这主要是由于低温沉积, 表面粗



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库