

学校编码: 10384  
学号: 18120051301665

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Si 衬底上 Ge/Si 岛的有序可控生长与表征

Growth and characterization of ordered Ge/Si islands on Si  
substrate

周志玉

指导教师姓名: 赖 虹 凯 副教授

专 业 名 称: 光 学

论文提交日期: 2008 年 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_

评阅人: \_\_

2008 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

本论文采用全息光刻法制作二维图形衬底，利用超高真空化学气相淀积系统（UHV/CVD）在图形衬底上生长有序的 Ge/Si 岛。系统研究了图形在高温脱氧时产生的变化，分析了图形衬底、淀积条件等对 Ge/Si 岛生长的影响。利用 UHV/CVD 系统在平面衬底上生长多层 Ge/Si 岛，研究不同厚度的 Si 间隔层对多层 Ge/Si 岛性质的影响。

全息光刻法主要包括曝光和刻蚀。曝光采用三束光同时入射到记录介质中经过一次曝光，从而得到二维图案；刻蚀采用感应耦合等离子刻蚀（ICP）。刻蚀后图形衬底又进行氧化和腐蚀处理，以降低由 ICP 刻蚀引起的表面粗糙。获得图形衬底的周期为  $1.2\mu\text{m}$ ，深度为  $110\sim 120\text{nm}$ 。

利用 UHV/CVD 系统在图形衬底上自组装生长 Ge/Si 岛。发现在高温脱氧时图形衬底的深度变浅，并在台面的边上形成有序分布的环形纳米 Si 岛，经实验证实这主要是由脱氧过程中的热分解反应导致的 Si 迁移增强引起的。在图形衬底上生长 Ge，发现 Ge 岛的分布主要受温度的影响：在高温趋向成核在台面及侧壁上，部分直接淀积在 Si 岛上；在低温则随机分布在图形衬底上。与平面衬底相比，图形衬底具有释放应力的作用，导致 Ge 岛推迟产生。

利用 UHV/CVD 系统在平面衬底上生长不同 Si 间隔层厚度的多层 Ge/Si 岛，通过 X 射线双晶衍射（XRD）、光致发光谱（PL）、Raman 谱等进行了表征。XRD 结果表明，Si 间隔层越厚，对应多层结构的界面越好，在衍射谱中观察到分别来自浸润层和 Ge 岛的两套卫星峰；PL 谱结果显示 Si 间隔层越薄，越容易形成位错，最厚的 Si 间隔层对应的多层 Ge 岛的 PL 峰可以持续到 175K；通过 Raman 谱测试，发现多层 Ge/Si 岛的平均组分都在 0.4 附近，说明 Ge、Si 间扩散很严重，对应越薄的 Si 间隔层，应力释放也越大。

**关键词：**UHV/CVD 系统；图形衬底；自组装生长

## Abstract

In this thesis, 2D period patterns have been fabricated on Si substrate by holographic lithography and Ge/Si islands are grown on it through ultra-high vacuum chemical vapor deposition (UHV/CVD). The change of the pattern in the substrate with thermal cleaning in ultra high vacuum, and effect of the growth conditions on Ge islands are systematically studied. The difference of the growth of Ge islands on patterned substrate compared to that on flat substrate is showed. Moreover, the effect of thickness of Si space layer on the multilayer Ge/Si islands grown by UHV/CVD is investigated.

Holographic lithography consists of exposal and etching. 2D period pattern is achieved through once exposal when three lights irradiate on photoresist simultaneously. Pattern is transferred to substrate by ICP etching. Then the patterned substrate is oxidized and wet etched to reduce the roughness produced from ICP. The period and depth of pattern are 1.2 $\mu\text{m}$  and 110~120nm, respectively.

The Ge/Si islands are grown on the patterned substrate by S-K growth model. During desorption of native SiO<sub>2</sub> at high temperature in ultra-high vacuum, the depth of pattern become shallow and ordered Si islands are formed on the edge of mesas. These changes are attributed to the Si monomer diffusion resulting from oxide thermal desorption. The distribution of Ge islands on patterned substrate is affected by temperature significantly. Ge islands prefer to nucleate on ridges of pattern at higher temperature. Some are nucleating on Si islands, so the volume of Si islands become larger. However, Ge islands nucleate random on patterned substrate at lower temperature. Comparing to those on flat substrates, Ge islands are formed later for the releasing of strain through patterned substrate.

Multilayer Ge/Si islands of different thickness in Si space layer are grown through UHV/CVD. The Ge islands are characterized by X-ray diffraction(XRD)、photoluminescence(PL)、Raman and so on. The results of XRD indicate that the interface in multilayer changes to well with the increasing of thickness of Si space layer. In diffraction curves, two series satellite peaks produced from wetting layer

and Ge islands each are found. It is easy to form dislocation in thinner Si space layer according to the results of PL. The PL arising from Ge islands in sample whose Si space layer is most thick can persist to 175k. The average Ge content in multilayer is around 0.4 from Raman spectra, showing that the interdiffusion between Ge and Si is enhanced. The results reveal that the strain in multilayer is released more in sample of thinner Si space layer.

**Key words:** UHV/CVD system; patterned substrate; self-assembled growth

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目 录

第一章 绪 论 .....	1
1.1 低维量子结构材料 .....	1
1.2 图形衬底上 Ge 岛生长的研究进展 .....	4
1.3 本论文的主要工作 .....	7
第二章 Si 基 Ge 岛生长的理论研究 .....	11
2.1 平面衬底上多层 Ge/Si 岛生长机理研究 .....	11
2.2 图形衬底上 Ge 岛生长机理研究 .....	13
2.3 本章小结 .....	16
第三章 UHV/CVD 系统在图形衬底上生长 Ge/Si 岛及其表征 .	19
3.1 UHV/CVD 系统及原子力显微镜简介 .....	20
3.2 图形衬底上 Ge/Si 岛的生长 .....	21
3.3 实验结果与讨论 .....	23
3.4 本章小结 .....	31
第四章 多层 Ge/Si 岛的生长及其表征 .....	33
4.1 表征方法简介 .....	33
4.2 多层 Ge/Si 岛的生长及表征结果 .....	36
4.3 本章小结 .....	42
第五章 结 语 .....	44
附录：论文发表情况 .....	46
致 谢 .....	47

**CONTENT**

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
1.1 Semiconductor quantum material .....	2
1.2 Progress of Ge islands grown on patterned substrate .....	4
1.3 Main work of the thesis .....	7
<b>Chapter 2 Growth theory of Ge islands on Si substrate</b> .....	<b>11</b>
2.1 Growth mechanism of multilayer Ge/Si islands .....	11
2.2 Growth mechanism of Ge islands on patterned substrate .....	13
2.3 Summary .....	16
<b>Chapter 3 Growth and characterization of Ge islands on patterned substrate by UHV/CVD</b> .....	<b>19</b>
3.1 Introduction of UHV/CVD system and AFM .....	20
3.2 Growth of Ge islands on patterned substrate .....	21
3.3 Experiments results and discussions .....	23
3.4 Summary .....	31
<b>Chapter 4 Growth and characterization of multilayer Ge/Si islands by UHV/CVD</b> .....	<b>33</b>
4.1 Introduction of characterization technique .....	33
4.2 Growth and results of multilayer Ge/Si islands .....	36
4.3 Summary .....	42
<b>Chapter 5 Conclusions</b> .....	<b>44</b>
<b>Appendix</b> .....	<b>46</b>
<b>Acknowledgement</b> .....	<b>47</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

近半个世纪以来，Si 基微电子产业迅速发展，已成为当今信息产业的主导。Si 作为微电子的基质材料，也发挥了巨大的作用。微电子技术是用电子作为信息载体来传输信号的。随着微电子器件尺寸的缩小，器件的一些工作方式会受到影响，会出现由于回路分布参数的延迟而导致的瓶颈效应等，从而限制了微电子系统响应速度的提高，因此面对未来高度信息化社会的需求，微电子技术已呈现出一定的局限性。如果用光子作为信息载体来传输信号就可以突破上述局限。光子比电子有更大的带宽，不带电荷，互不干扰，又能波长复用，且更容易体现波粒二重性，因而从本质上来看，光子在扩充传输信息容量、提高系统响应速率，处理速度和交叉互连密度等方面都具有很大的潜力。因此发展 Si 基光子学具有极为深远的意义<sup>[1,2]</sup>。

Si基光子学的发展首先要研制出所需的各种光电子器件，如激光器、探测器、放大器、调制器、光开关等，然后再将它们通过光波导互连优化集成在一起。目前已经成功研制的Si基光电子器件<sup>[3]</sup>，像Si的光电探测器和Si的太阳能电池等已有广泛的应用。但是光电子器件中的发光器件因受到Si材料的固有特性的局限，所以发展很缓慢。Si材料是间接带隙材料，只能通过声子的辅助，才能发射很微弱的近红外光，光学效率很低，仅为 $10^{-6}$ 左右，因此很难满足实际发光器件的要求。而目前大部分的发光器件是基于III-V族材料制作的，但是它们不能与十分成熟的Si基集成电路技术相匹配，也就无法将它们与Si基电路相集成。1990年，英国科学家Canham<sup>[4]</sup>发现了室温下多孔Si的高效率发光，使得人们又开始寄希望于Si基材料。多孔Si的发光机理中，有一种是通过量子尺寸效应解释，人们开始想通过能带改性<sup>[5]</sup>的方法来突破Si材料本身的局限，以实现高效率的发光。因此，对Si基低维量子结构材料的研究引起极大的兴趣。

### 1.1 低维量子结构材料

1970年，江崎和朱兆祥<sup>[6]</sup>从理论上首次提出了超晶格的概念。超晶格是指由两种不同带隙的超薄层材料交替生长形成的多周期结构。由于材料很薄，此时相

邻阱中的电子波函数会交叠构成子能带，使隧穿几率变大。一年后，卓以和<sup>[7]</sup>首先利用分子束外延 (MBE) 技术，生长出 AlGaAs/GaAs 超晶格多周期结构。1974 年，Bell 实验室的 Dingle 等人在超晶格中观察到量子阱内电子的隧道共振行为以及光吸收谱中的量子尺寸效应，从而开辟了超晶格结构材料在光电子器件中的应用。超晶格材料生长的实现以及量子尺寸效应的发现，使得人们开始往更低维度的量子结构去研究，其中包括一维限制的量子线结构和零维限制的量子点结构。对不同维度的半导体材料，由于能量分布的不同，所显示的电子态密度函数也是不同的。图 1.1 显示了体材料和三种维度的半导体材料及其对应的电子态密度函数。可以看出，随着维度的减小，电子态密度函数显示了不同的特征。对于量子点结构，载流子的运动在空间三个方向上都受到限制，此时电子态密度呈现  $\delta$  函数，使得它表现出许多独特的性质，如量子限制效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应、量子干涉效应<sup>[8]</sup>等，而这些效应为制作光电子器件<sup>[9]</sup>提供了基础，基于量子隧穿效应的共振隧穿二极管以及基于库仑阻塞效应的单电子器件等将在大规模集成电路上有着重要的应用前景。

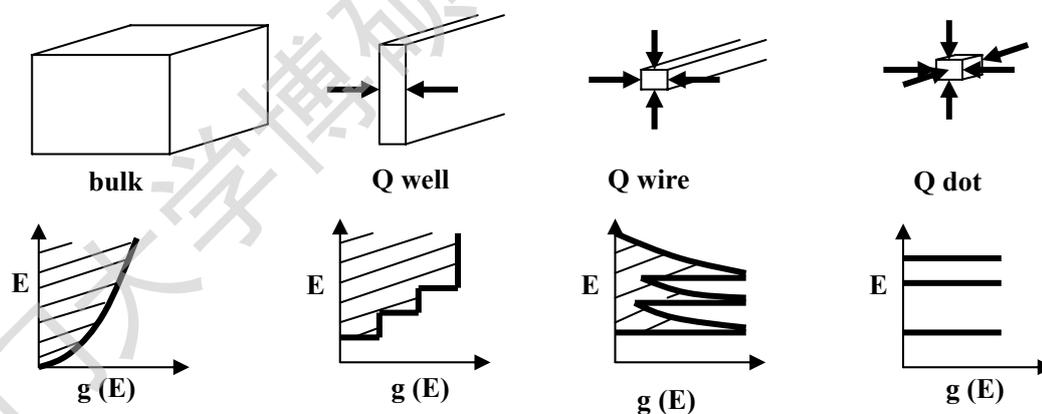


图 1.1 体材料和量子阱、量子线、量子点对应的电子态密度函数

低维量子结构材料的制备可分为“自上而下”和“自下而上”以及两者相结合三种技术。所谓的“自上而下”技术，是指以分子束外延、金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 等薄膜材料生长技术和高空间分辨的刻蚀工艺相结合的技术。

利用这种技术,可以制成具有二维和三维约束效应的量子线和量子点及其阵列。这种方法的优点是图形的几何形状和密度可以控制,但是由于加工带来的边缘损伤和杂质污染等,会导致器件的性能变差。为了制备无缺陷的量子点、量子线材料,又发展起“自下而上”的生长技术。这种技术主要是在异质结外延生长过程中,由于异质结材料体系的晶格失配度较大,而界面能较小形成的 Stranski-Krastanow (S-K) 生长模式。这种应变自组装生长模式的初始阶段是二维平面生长,通常只有几个原子层厚,称之为浸润层;当浸润层厚度达到某一个临界厚度时,外延生长就向三维岛状生长过渡。这种方法的缺点是由于量子岛在浸润层上的成核是无序的,所以岛的形状、尺寸、分布等都难以控制。第三种技术就是前两者技术的结合。随着超精细原子加工和电子束光刻技术等的不断发展,使得“自上而下”的技术又开始兴起,并与“自下而上”的技术相结合,以弥补前两种技术中的一些缺点<sup>[10]</sup>。

Ge 与 Si 同属 IV 族材料,具有相同的共价键结构,并且能够完全互溶。但 Ge 与 Si 之间存在 4.2% 的晶格失配,而且 Ge 的表面能比 Si 的低,刚开始生长时,Ge 是浸润在 Si 上,当浸润层超过临界厚度后,就开始形成三维 Ge 岛以释放应变。因此,Ge/Si 岛的形成可以通过 S-K 生长模式获得。三维 Ge/Si 岛最初是由 Eaglesham 和 Cerullo<sup>[11]</sup>在 1990 年发现的,他们通过隧道电子显微镜(TEM)证实这种岛是无位错的(图 1.2 所示)。随后的十几年时间,人们对 Ge/Si 岛做了大量研究,图 1.3 显示了人们对 Ge/Si 岛的一个大概研究历程。由于 Ge/Si 岛在结构上的三维特点,在光学和电学上表现出许多特性,人们希望能够利用这些性质来制作新的功能器件,以在 Si 基光电子应用中发挥作用,所以备受人们关注。与 III-V 族三维量子结构相比,如 InGaAs/GaAs, InAs/GaAs, GaSb/GaAs 等,Ge/Si 量子结构材料是简单的二元体系,因此对三维岛的形成机制、演化情况等更容易着手研究;另一方面,Ge/Si 量子结构材料可以和 Si 基集成电路的成熟工艺相匹配,便于集成,所以引起人们极大的研究兴趣。2004 年,中科院半导体所 Si 基小组的李传波<sup>[12]</sup>等采用自组装的三维 Ge/Si 岛材料成功制备了 1.55 $\mu\text{m}$  的探测器。而以 Ge/Si 岛为有源区的 PIN 结构的发光二极管<sup>[13-15]</sup>的电致发光可以持续到 225K。

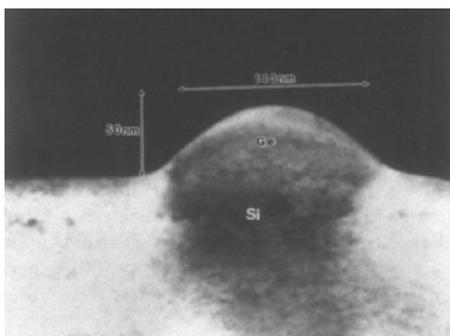
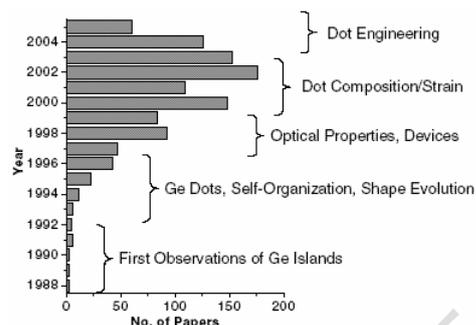
图 1.2 最初发现的 Ge 岛的 TEM 图像<sup>[11]</sup>

图 1.3 不同年份对应的 Ge/Si 岛研究

论文的统计图<sup>[16]</sup>

Ge/Si 岛一般采用 MBE 系统或者超高真空化学气相淀积系统(UHV/CVD), 通过自组装形成。虽然这种方法比较简便, 但是由此形成的 Ge/Si 岛具有随机分布、尺寸不一致的特点, 而一些器件要求精确地控制 Ge 岛的位置, 如单电子晶体管等, 因此 Ge 岛的有序性还要提高。另外, 通过自组装形成的 Ge 岛尺寸一般都大于 50nm, 无法达到纳米级的要求, 这使得 Ge 岛的一些特性, 如量子限制效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应等就很难表现出来, 也就不能应用于实际的器件中。因此, 为了使 Ge/Si 量子结构材料更好地应用于实际中, 需要解决两个问题: 一方面是精确控制 Ge 岛的位置和尺寸, 另一方面就是进一步减小 Ge 岛的尺寸到纳米级范围。

## 1.2 图形衬底上 Ge 岛生长的研究进展

自组装形成的 Ge 岛具有随机分布、尺寸分布宽的特点, 为了提高 Ge 岛空间分布的有序性和尺寸的一致性, 以更好地达到器件制作的要求, 人们也提出了一些方法。最开始, 人们采用多层的 Ge/Si 结构<sup>[17-19]</sup>, 主要是利用 Si 间隔层受到底部 Ge 岛的应力作用, 使得上层的 Ge 岛有选择地长在埋层 Ge 岛的上方。多层结构使 Ge 岛的空间分布得到了一定的提高, 但还是有一定的随机性。S.Yu.Shiryaev 等<sup>[20]</sup>在弛豫的 SiGe 膜产生的位错网上再进一步生长 Ge 岛, 发现 Ge 岛会成核在位错网格上。但这种方法会引入位错, 不利于在发光二极管中的应用。随着光刻技术的不断提高, 开始采用图形衬底的方法来控制 Ge 岛的成核位置。从一些小组已有实验的结果, 表明图形衬底可以产生有序的 Ge 岛分

布。目前，图形衬底的制作方法有很多种，主要有以下几种：（1）以  $\text{SiO}_2$  为掩模，刻蚀出 Si 的周期图形<sup>[21-23]</sup>；（2）通过全息光刻获得周期性的图形<sup>[24-26]</sup>；（3）通过电子束光刻获得周期性的图形<sup>[27]</sup>；（4）通过聚焦离子束（FIB）光刻获得周期性的图形<sup>[28-29]</sup>。

第一种方法也就是选择外延生长（SEG）。Lam.H<sup>[30]</sup>等利用 SEG 方法在以  $\text{SiO}_2$  为窗口的 Si 上生长了 Ge 岛。先是在 Si (001) 衬底上热氧化一层 300nm 厚的  $\text{SiO}_2$ ，再通过电子束光刻得到图形，接着放在 UHV/CVD 系统中生长，先淀积 130nm 厚的 Si 缓冲层，进而再淀积 Ge。图 1.4 (a) 是只生长 Si 缓冲层并将  $\text{SiO}_2$  腐蚀掉测得的原子力显微镜（AFM）图片，图 1.4 (b) 是长完 Ge 岛之后测得的图片。可看到 Ge 岛都生长在 Si 的顶部。

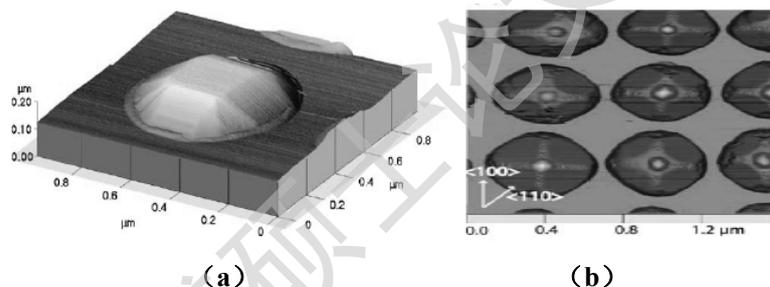


图 1.4 (a) 在图形上只生长 Si 缓冲层并将  $\text{SiO}_2$  腐蚀掉后的 AFM 图像

(b) 在图形上长完 Si 缓冲层和 Ge 岛并将  $\text{SiO}_2$  腐蚀掉后的 AFM 图像

后三种方法都是将图形直接做在 Si 上，只是采用不同的刻蚀方法，获得的图形尺寸和形状不一样。Z. Zhong<sup>[31]</sup>等在全息光刻获得的图形衬底上生长了一系列 Ge 岛样品。生长系统为 MBE，淀积 Si 缓冲层时采用从低温渐变到高温的生长方式，以消除在 RIE 中引起的表面缺陷。图 1.5 (a) 就是在 650°C 温度下一维图形衬底上生长 Ge 岛之后的 AFM 图像。X2、X7、X1、X6 对应的周期分别为 670nm, 600nm, 500nm, 400nm。可看出 Ge 岛大部分都成核在凹处靠边缘的地方，对周期最小的 X6 样品，Ge 岛成核在凹处，且分布有序。他们发现在更低温度 600°C 下生长时，Ge 岛是随机分布的，如图 5 (b) 所示。因此，生长条件对图形衬底上 Ge 岛的生长有一定的影响。

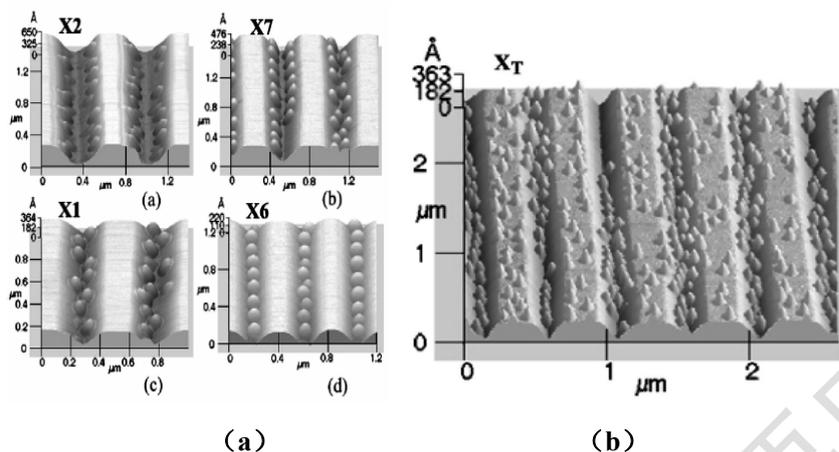


图 1.5 (a) 四种不同周期的一维图形衬底上 Ge 岛的生长情况  
(b) 在低温 600°C 下一维图形衬底上 Ge 岛的生长情况

用电子束和离子束光刻获得的图形衬底的周期可以达到更小的尺度，因此对后面 Ge 岛的生长更有利。P.D. Szkutnik<sup>[32]</sup>等采用 FIB 光刻获得了周期 780nm，深度 30nm，直径 150nm 的坑的图形，发现 Ge 岛大部分都长在坑的边上，随淀积量的增加（图 1.6 所示），逐渐将整个坑覆盖掉。可见，如果调节坑的密度，就可以控制 Ge 岛的密度。

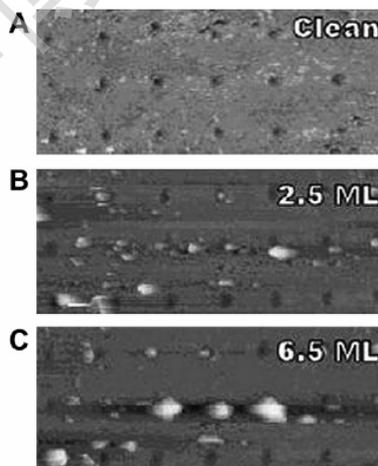


图 1.6 在不同淀积量下 Ge 岛的生长情况

除了上述小组的工作外，还有另外一些方法用以形成有序的 Ge 岛，如利用紫外线干涉光刻技术可以获得纳米级的图形衬底<sup>[33]</sup>，或通过离子注入的方法在 Si 衬底上产生一定的应力，进而再生长 Ge 岛<sup>[34]</sup>等等。可见，目前制作图形

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