

Si基外延Ge薄膜及退火对其特性的影响研究

郑元宇, 李成*, 陈阳华, 赖虹凯, 陈松岩

(厦门大学物理系 半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用超高真空化学气相沉积(UHV-CVD)系统, 用低温Ge缓冲层技术在Si衬底上外延了张应变Ge薄膜。扫描电镜(TEM)图表明Si基外延Ge薄膜拥有低的位错密度, 原子力显微镜(AFM)测试Ge层表面粗糙度仅为1.2 nm。对Si基外延Ge薄膜进行了不同温度下的退火, 并用双晶X射线衍射(DCXR)曲线和Raman谱进行表征。结果表明, Si基外延Ge薄膜受到的张应变随退火温度呈线性增加, 当退火温度达到850℃时Si和Ge发生严重的互扩散, 这种互扩散改变了室温PL谱, 影响外延Ge薄膜特性。

关键词: Si基Ge薄膜; 退火; 张应变; 互扩散

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2011)02-0215-04

Ge thin films on Si substrate and thermal annealing effect on their properties

ZHENG Yuan yu, LI Cheng*, CHEN Yang hua, LAI Hong kai, CHEN Song-yan

(Semiconductor Photonics Research Center, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The thermal stability of strained Ge films on Si substrate is critical for applications in electronic and optoelectronic devices. In this paper, the Ge thin films under tensile strain were grown on Si substrate with low temperature Ge buffer layer by ultra high vacuum chemical vapor deposition. The TEM image indicates that there are low threading dislocations in the top high temperature Ge layers. The root mean square surface roughness of the Ge epilayer is about 1.2 nm which was evaluated by atomic force microscopy. The thermal annealing effect on the Ge thin film properties was investigated by double crystal X-ray diffraction (DCXR) and Raman measurement. The tensile strain in the Ge films increases linearly with the annealing temperature increasing from 650℃ to 850℃. When the annealing temperature increases up to 850℃, serious Si-Ge intermixing is inferred from the X-ray diffraction rocking curves and Raman spectra, which modulates the room temperature photoluminescence spectrum significantly and affects the properties of Ge films.

Key words: Ge thin films on Si substrate; thermal annealing; tensile strain; intermixing

1 引言

由于Si是间接带隙材料, 它的应用存在一定局限性。然而, Ge比Si拥有更高的迁移率、更大的辐射复合系数, 与Si工艺兼容, 且Ge是准直接带隙材料, 它的L带和 Γ 带仅差136 meV。近年, Si基外延Ge材料及器件在光子学和光电子学领域受到人们的重视, 成为研究热点^[1,2]的一种材料。由于Si和Ge有着高达4.2%的晶格失配度, 在Si衬底上外延低位错密度的Ge仍然是一个很大的挑战。过去采用各种缓冲层技术在Si衬底上获得好的Ge外延层, 如组分渐变法^[3,4]、SiGe缓冲层法^[5,6]、表面活性剂外延法^[7]、选区外延法^[8]和低温高温两步法^[9,10]等。其中被广泛应用的是低温高温两步法生长, 通过高

温900℃和780℃周期循环退火, 可以进一步降低Ge外延层的位错密度^[9]。的确, 通过退火可以减少位错密度, 且在光电子器件的制造过程中退火是不可避免的。然而在退火过程中, 因不同温度的选取, 将会改变外延Ge薄膜的应变特性及因温度过高引起严重Si和Ge互扩散, 从而影响Ge薄膜其他特性。因此, 有必要研究不同温度下热处理过程中Ge薄膜性质的变化。

本文采用低温高温两步法技术在Si衬底上外延低位错密度、低表面粗糙度和晶体质量较好的Ge薄膜, 并研究了不同退火温度下Ge薄膜特性的变化。双晶X射线衍射(DCXR)曲线和Raman谱测试结果表明, Ge薄膜受到的张应变随温度呈

* E-mail: lich@xmu.edu.cn

收稿日期: 2010-05-31 修订日期: 2010-09-08

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2007CB613404); 教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-07-0724)

线性增加,当温度达到 850 °C后出现严重 Si、Ge 互扩散现象,这种互扩散改变 Ge 的室温 PL 谱,从而影响外延 Ge 薄膜特性。为利用退火减少位错密度提供了温度选取的参考依据。

2 实验

采用超高真空化学气相沉积(UHV-CVD)系统,在电阻率为 0.1~ 1.2 Ω·cm 的 Si 片上外延 Ge 薄膜。Si 片经过标准 RCA 清洗后在 850 °C下脱 O 30 min,在 750 °C下生长 300 nm 的 Si 缓冲层,然后在 330 °C下生长 90 nm 的低温 Ge,最后在 600 °C下生长 450 nm 的高温 Ge。采用透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM,轻巧模式)对生长样品的位错密度和表面形貌进行表征。把生长后的样品切成 3 片,分别在 650、750 和 850 °C的 Ar 中退火 45 min。采用 X 射线双晶衍射仪(X 射线源为 Cu K_α, λ= 0.154 06 nm)、Raman 测试仪(激光波长 λ= 514.5 nm)和 PL 谱测试仪(Ar⁺ 激光器,激光波长 λ= 488 nm,激光功率为 25 mW,采用液 N 冷凝 InGaAs 探测器)对样品进行测试表征,研究了退火对 Si 基 Ge 薄膜特性的影响。

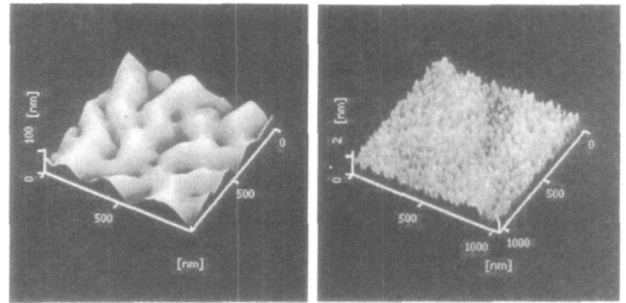
3 结果与分析

3.1 Si 基外延 Ge 薄膜的晶体质量

由图 1 可以看出,大部分的失配位错产生在 Si 和低温 Ge 缓冲层界面处,很少穿出表面形成线位错,Ge 薄膜拥有低的位错密度。由图 2 可见,生长低温 Ge 缓冲层后,表面起伏严重,表面粗糙度(RMS)高达 11.6 nm,这是由于在低温 Ge 在 Si 上形成的量子点长大成岛,岛与岛之间的不完全联合而引起;在低温 Ge 缓冲层上生长高温 Ge 外延层后,表面变得非常平坦,测得不同区域 RMS 为 1.2 nm,满足器件制作的需要。这是因为,生长 90 nm 低温 Ge 缓冲层后低温 Ge 受到压应变得到释放,在生长高温 Ge 外延层时 Ge 原子在表面能驱动作用下向表面积减少位置移动,从而使表面变得更加平整。图 3 是测试的 DCXRD 曲线,原位生长样品的 Ge 峰对称性很好,且半高宽仅为 521.1 arc sec,这说明高温 Ge 具有良好的结晶质量。可见,低温 Ge 缓冲层对生长高质量的 Ge 外延层起重要作用。

3.2 退火对 Si 基 Ge 薄膜应变影响

从图 3 上可以清楚看到 Si 和 Ge 的峰位,原位生长的样品和 3 个在不同温度下退火的样品的 Ge 衍射峰位与体 Ge 样品



(a) RMS=11.6 nm (b) RMS=1.2 nm

图 2 原子力显微镜(扫描范围 1 μm × 1 μm)

- (a) 低温 Ge 缓冲层表面形貌图和
- (b) 高温 Ge 外延层表面形貌图

Fig.2 1 μm × 1 μm AFM images (a) the surface of low temperature Ge buffer layer, and (b) the surface of high temperature Ge epilayer

相比均向低衍射角度移动,表明外延的 Ge 薄膜均受到张应变的作用,应变大小和弛豫度可以通过 Ge 薄膜的衍射峰位与体 Ge 的峰位差计算得到^[10]。

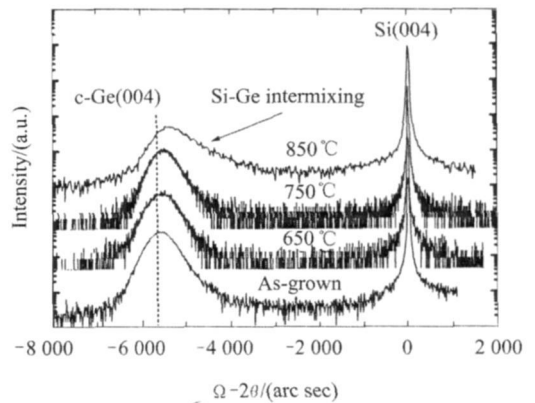


图 3 原位生长的样品和在 650、750 和 850 °C 温度下退火 45 min 样品的双晶 XRD 曲线

Fig 3 (004) DCXRD rocking curves for the as grown sample and the samples annealed at 650 °C, 750 °C and 850 °C for 45 min

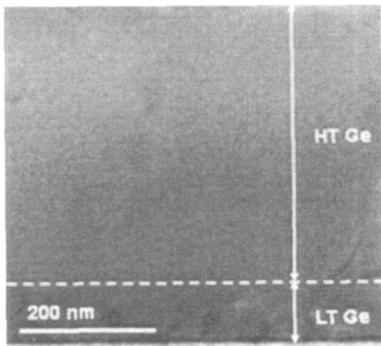


图 1 原位生长 Si 基外延 Ge 薄膜的截面 TEM 图

Fig.1 Cross sectional TEM image of epitaxial Ge films on Si(100) substrate

为了进一步研究应变的变化情况,还采用 Raman 谱测试了应变的变化,如图 4 所示。样品的应变大小值可以通过 Ge-Ge 振动模与体 Ge 样品模的移动,计算公式为^[11]

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \omega_0 - 400\epsilon_{\parallel}$$

其中: ω 是应变 Ge 的 Ge-Ge 模峰位; ω₀ 是体 Ge 的 Ge-Ge 模峰位; ε_∥ 是平行方向的张应变。

表 1 是根据 DCXRD 曲线和 Raman 谱计算的 Ge 薄膜受到张应变和弛豫度以及因热失配引起 Ge 受到的张应变理论值。

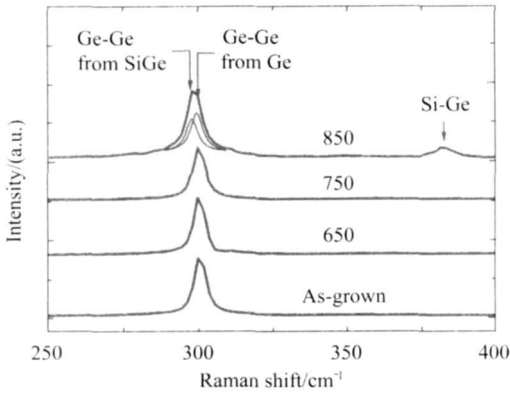


图 4 原位生长的样品和在 650、750 和 850 °C 温度下退火 45 min 样品的 Raman 谱
 Fig. 4 Raman spectra for the as grown sample and the samples annealed at 650 °C, 750 °C and 850 °C for 45 min

由表 1 可见, DCXRD 曲线计算张应变值和 Raman 谱计算张应变值相差不多, 但都比理论值小。这是因为, Si 外延 Ge 薄膜受到的张应变是由于它们之间的晶格失配和热失配共同作用, 而理论值计算只考虑因热失配引起的张应变, 且假设高温时 Ge 薄膜处于完全弛豫状态^[12], 实际上, 高温时的 Ge 薄膜并不是完全处于弛豫状态, 因此实验值会比理论值小。图 5 为用 DCXRD 曲线和 Raman 谱计算出来的 Ge 薄膜的应变值, 我们发现, Ge 薄膜受到的张应变值随退火温度增加呈线性增加趋势。

3.3 退火对 Si、Ge 互扩散的影响

从图 3 的 DCXRD 曲线可以看出, 生长的样品和在 650、750 °C 下退火的样品 Ge 峰位的形状没有发生明显的改变; 而在 850 °C 下退火的样品 Ge 的峰位明显的不对称, Ge 峰位旁边出现 SiGe 包络峰。这是由于 Si 和 Ge 的互扩散形成 SiGe 合金引起的。从图 4 的 Raman 谱也可以看出, 在 850 °C 下退火的样品出现了 Si-Ge 模和 Ge-Ge 模的峰位, 其中 Ge-Ge 模的峰位分别来自 Ge 和 SiGe 合金里。这进一步证明在 850 °C 的退火温度下, 明显的出现 SiGe 互扩散现象。

表 1 原位生长样品和不同退火温度下样品张应变的实验值和理论值

Tab. 1 Theoretical value and experimental result of the tensile strain of the as-grown sample and the samples annealed at different temperature

NO.	Annealing temperature / °C	Tensile strain (by DCXRD) / %	Strain relaxation (by DCXRD) / %	Tensile strain (by Raman) / %	Tensile strain (theoretical) / %
A	600(As grown)	0.08	102.0	0.09	0.21
B	650	0.12	103.0	0.13	0.23
C	750	0.14	103.5	0.15	0.27
D	850	0.26	106.5	0.28	0.32

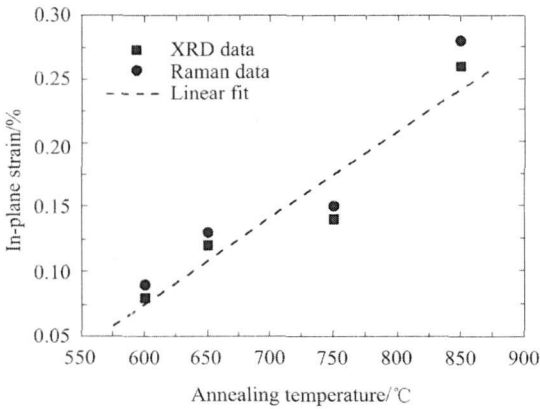


图 5 Si 基外延 Ge 薄膜受到的张应变与退火温度的关系

Fig. 5 Tensile strain in the Ge layer on Si substrate as function of annealing temperature

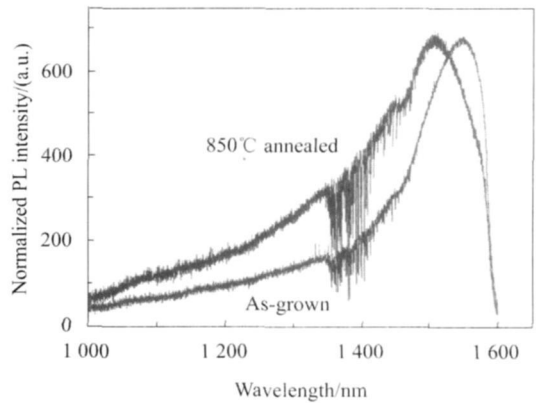


图 6 原位生长的 Si-Ge 薄膜和 850 °C 下退火 45 min 样品的室温 PL 谱

Fig. 6 Room temperature PL spectra of the as grown sample and the sample annealed at 850 °C for 45 min

3.4 互扩散影响室温 PL 谱

从图 6 中看出, 外延 Ge 发光峰位在 1549 nm 处, 和体 Ge 的发光峰(1520 nm) 相比^[13], 出现明显的红移, 该峰位的移动是由于外延 Ge 受到张应变的作用使带隙减小, 这和理论计算的相吻合^[14]。然而我们发现, 在 850 °C 退火样品的发光峰为

1507 nm, 出现明显的蓝移。图 5 表明, 张应变随退火温度而增加, 850 °C 退火的样品外延 Ge 受到更大的张应变, 带隙变的更小, 发光峰位应该红移, 但却出现蓝移, 这显然是由于在 850 °C 退火温度下 Si 和 Ge 发生严重的互扩散现象, Si、Ge 互扩散在

界面处形成 SiGe 合金,使带隙变大,样品的室温 PL 谱受到界面处 SiGe 合金的影响。

4 结 论

采用 UHV-CVD 系统,用低温 Ge 缓冲层技术在 Si 衬底上外延了低位错密度、低粗糙度和晶体质量较好的 Ge 薄膜。研究了不同退火温度下 Ge 薄膜特性的变化,结果发现,外延 Ge 受到的张应变随温度呈线性增加趋势,当退火温度增加到 850 °C 时出现明显的 Si-Ge 互扩散现象,形成 SiGe 合金,改变 Ge 薄膜性质,从而影响发光光谱。因此,采用退火方法减少位错密度时,宜选取温度低于 850 °C,避免因温度过高而出现严重 Si-Ge 互扩散现象,而改变 Ge 薄膜特性。

参考文献:

- [1] Cheng S L, Lu J, Shambat G, et al. Room temperature 1.6 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate [J]. *Optics Express*, 2009, **17**(12): 10019-10024.
- [2] CHEN Li-qun, ZHOU Zhi-wen, LI Cheng, et al. Fabrication and characteristics of Si-based Ge waveguide photodetectors [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2009, **20**(8): 1012-1015.
陈荔群,周志文,李成. Si 基 Ge 波导光电探测器的制备和特性研究 [J]. *光电子·激光*, 2009, **20**(8): 1012-1015.
- [3] Currie M T, Samavedam S B, Langdo T A, et al. Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical mechanical polishing [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(14): 1718-1720.
- [4] Thomas S G, Bharatan S, Jones R E, et al. Structural characterization of thick high quality epitaxial Ge on Si substrates grown by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *J Electron Mater*, 2003, **32**(9): 976-980.
- [5] LIU Jia-lei, LIANG Ren-rong, WANG Jing, et al. Growth of Ge Layer on Relaxed Ge-Rich SiGe by Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **12**(6): 747-751.
- [6] Luo G L, Yang T H, Chang E Y, et al. Growth of High Quality Ge Epitaxial Layers on Si (100) [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2003, **42**(5B): 517-519.
- [7] Wietler T F, Bugiel E, Hofmann K R. Surfactant-mediated epitaxy of relaxed low-doped Ge films on Si(001) with low defect densities [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(18): 182102-1-3.
- [8] Varamu G, Datye A K, Zaidi S H. Heteroepitaxial growth on microscale patterned silicon structures [J]. *J Crystal Growth*, 2005, **280**: 66-74.
- [9] Luan H C, Lim D R, Lee K K, et al. High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(19): 2909-2911.
- [10] Hartmann J M, Damlencourt J F, Bogumilowicz Y, et al. Reduced pressure-chemical vapor deposition of intrinsic and doped Ge layer on Si(100) for microelectronics and optoelectronics purposes [J]. *J Crystal Growth*, 2005, **274**: 90-99.
- [11] Tan P H, Brunner K, Bougeard D, et al. Raman characterization of strain and composition in small-sized self-assembled Si/Ge dots [J]. *Phys Rev B*, 2003, **68**(12): 125302-1-6.
- [12] Carmon D D, Liu J, Ishikawa Y, et al. Tensile strained epitaxial Ge films on Si(100) substrates with potential application in L-band telecommunications [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(6): 906-908.
- [13] CHEN Yang-hua, LI Cheng, ZHOU Zhi-wen, et al. Room temperature photoluminescence of tensile-strained Ge/Si_{0.15}Ge_{0.85} quantum wells grown on silicon-based germanium virtual [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**(14): 141902-1-3.
- [14] Ishikawa Y, Wada K, Liu J, et al. Strain-induced enhancement of near-infrared absorption in Ge epitaxial layers grown on Si substrate [J]. *J Appl Phys*, 2005, **98**(1): 013501-1-9.

作者简介:

李成 (1970-), 男, 河北人, 理学博士, 博士生导师, 主要从事 UHV/CVD 外延生长硅基 SiGe、Ge 量子结构材料及其电子和光电子器件的研究, 主要研究方向是光电子材料与器件和 Si 基集成光电子学。