

采用低温缓冲层技术在 Si 衬底上生长高质量 Ge 薄膜

周志文^{1*}, 贺敬凯¹, 李成², 余金中³

(1. 深圳信息职业技术学院 电子通信技术系, 广东 深圳 518029; 2. 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005; 3. 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)

摘要: 采用低温缓冲层技术, 在 Si 衬底上生长了质量优良的 Ge 薄膜。利用原子力显微镜 (AFM)、双晶 X 射线衍射 (XRD) 和拉曼散射等研究了薄膜的晶体质量。结果表明, 由于无法抑制三维岛状生长, 低温 Ge 缓冲层的表面是起伏的。然而, Ge 与 Si 间的压应变几乎完全弛豫。当缓冲层足够厚时, 后续高温 Ge 外延层的生长能够使粗糙的表面变得平整。在 90 nm 低温 Ge 缓冲层上生长的 210 nm 高温 Ge 外延层, 表面粗糙度仅为 1.2 nm, 位错密度小于 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, XRD 的峰形对称, 峰值半高宽为 460 arc sec。

关键词: Ge 薄膜; 低温缓冲层技术; 表面形貌; 超高真空化学气相沉积 (UHV-CVD)

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 1005-0086(2011)07-1030-04

Growth of high quality Ge epitaxial films on Si substrate by low temperature buffer technique

ZHOU Zhi wen^{1*}, HE Jing kai¹, LI Cheng², YU Jin zhong³

(1. Department of Electronic Communication Technology, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518029, China; 2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: High quality and thick Ge epitaxial films are grown on Si substrates utilizing the low temperature (LT) buffer technique by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD) and are characterized by atomic force microscope, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy. The results show that the LT Ge buffer is rough due to the three-dimensional islands formations, but the misfit stress is nearly fully relaxed. Fortunately, the rough LT Ge surface is effectively smoothed by subsequent growth at elevated temperature when the LT Ge buffer is thick enough and the compressive strain is largely relaxed. Finally, the 210 nm Ge epitaxial film with smooth surface (root-mean square roughness of 1.2 nm), low threading dislocation density ($5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$), and sharp and symmetric X-ray diffraction peak (full width at half maximum of ~ 460 arc sec) is achieved on LT Ge buffer with thickness of 90 nm.

Key words: Ge epitaxial films, low-temperature buffer technique, surface morphology, ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD)

1 引言

Si 基 Ge 薄膜具有良好的光、电、热等性能, 而且更重要的是能与 Si 微电子工艺兼容, 因而在应变 Ge 沟道高迁移率 MOS 器件^[1]、近红外 1.3~1.55 μm 高速光电探测器^[2-4]、高效发光二极管^[5]和片上集成激光器^[6]等光电子器件中得到广泛应用。然而, 在 Si 衬底上生长 Ge 薄膜面临着晶格失配和热失配带来的挑战。室温下, Ge 和 Si 的晶格失配度高达 4.18%, 热失配高达 50%, 应变 SiGe 外延层的临界厚度随着 Ge 组份的增加急剧下降, 甚至只有几 nm。而外延层厚度超过临界厚度时, 必然

导致应变弛豫。应变弛豫带来大的表面起伏和高的位错密度^[7]。粗糙的表面将增加器件制作工艺的难度, 高密度的位错将降低器件的性能。控制表面粗糙度并降低位错密度, 需要借助缓冲层。为了在 Si 衬底上制备高晶体质量的 Ge 薄膜, 提出了多种缓冲层技术, 包括组份渐变 SiGe 缓冲层^[8,9]、双层 SiGe 缓冲层^[10,11]、选区外延^[12,13]以及低温缓冲层技术^[14,15]等。

目前, 使用最广的是低温缓冲层技术。低温缓冲层技术, 先在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 生长超薄 30~60 nm Ge 缓冲层, 再在 500~850 $^{\circ}\text{C}$ 快速生长高结晶质量的厚 Ge 外延层。低温下, Ge 原子的迁移率低, 通常的 S-K 三维岛状生长模式被抑制^[14]; 而且,

* E-mail: zhouzw@sziit.com.cn

收稿日期: 2010-11-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613404)

低温生长时结晶质量差,外延层中形成许多点缺陷,易于应力的弛豫和位错的湮灭^[16,17]。低温缓冲层技术的Ge缓冲层很薄,并且Ge薄膜的表面平整(粗糙度在0.4~2.0 nm),只是位错密度略为偏高(10^8 cm^{-2} 量级),可以引入高温退火进一步降低^[4]。低温缓冲层技术的难点在于低温Ge缓冲层的生长。本文研究了低温Ge缓冲层的表面形貌及应变演变过程,并在低温Ge缓冲层上生长出高质量的Ge薄膜。

2 实验方法

生长设备为超高真空化学气相沉积(UHV-CVD)系统,生长室的本底真空可达 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。生长气源为高纯的乙硅烷和锗烷,生长过程采用反射高能电子衍射原位监控。10 cm n型Si(100)衬底(电阻率为0.1~1.2 $\Omega \cdot \text{cm}$)经过标准RCA清洗后传入生长室,缓慢加热衬底到850 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤30 min,去除衬底水汽和O、C等杂质原子,形成清洁的生长表面。烘烤过程中,真空保持在 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下。首先,在750 $^{\circ}\text{C}$ 同质外延300 nm Si缓冲层,以消除衬底玷污和晶格不完整对外延层晶体质量的影响。随后开始异质外延Ge薄膜。Ge薄膜的生长,第1步是低温Ge缓冲层的生长,生长温度为330 $^{\circ}\text{C}$,厚度为1~90 nm,厚度根据实验需要进行设计;第2步是低温Ge缓冲层上高温Ge外延层的生长,温度固定为600 $^{\circ}\text{C}$,厚为210 nm。Ge的生长速度在330 $^{\circ}\text{C}$ 左右时为0.5 nm/min,在600 $^{\circ}\text{C}$ 达到1.2 nm/min。生长过程中,一直通入源气体。生长时,生长室内真空约为 10^{-2} Pa 。

对样品的晶体质量进行了多手段表征和分析。采用X射线双晶衍射仪(XRD,英国Bede公司QCI00系统,X射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)和拉曼光谱仪(英国Renishaw UV-1000k型紫外-可见共焦显微拉曼光谱仪, Ar^+ 激光器,波长 $\lambda = 532 \text{ nm}$)分析样品的组份和应变弛豫度;原子力显微镜(AFM,日本SII Nano Technology公司,SPI4000-SPA400,轻敲模式)和光学显微镜观察样品的表面形貌和表面粗糙度;化学腐蚀位错坑的方法检测样品的位错分布和密度。腐蚀溶液为 HF 、 HNO_3 、 CH_3COOH 和 I_2 ^[14],去除表面Ge层的厚度约为100 nm。

3 结果与讨论

如图1(a)所示,当生长Ge层厚为1 nm时,表面出现大量小型的岛,岛的密度为 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,高约为4 nm,基底宽约为25 nm。随着Ge厚度的增加,岛的密度变小,体积增加。如图1(b)所示,Ge层厚为15 nm时,岛的密度降低为 $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$,高约为35 nm,基底宽约为140 nm。如图1(c)所示,继续增加Ge层的厚度,岛与岛间开始侧向连接,表面出现凹陷的孔洞和凸起的山包,表面变得不平整,表面粗糙度高达9.5 nm。如图1(d)所示,当厚为90 nm时,大部份岛已连成一块,表面粗糙度有所下降,为8.5 nm。Ge岛的形貌演化过程与通常生长在高温时的相似^[18]。在我们系统中,由于Ge原子的迁移率过高,S-K三维岛状生长模式未被有效抑制,很难获得表面平整的低温Ge缓冲层。尽管降低生长温度可以降低Ge原子的迁移率,然而当生长温度过低时,生长速率变得非常缓慢。当生长温度低于300 $^{\circ}\text{C}$ 时,即使长达10 h的生长,Ge层的厚仍不足5 nm,不适用于实际情况。

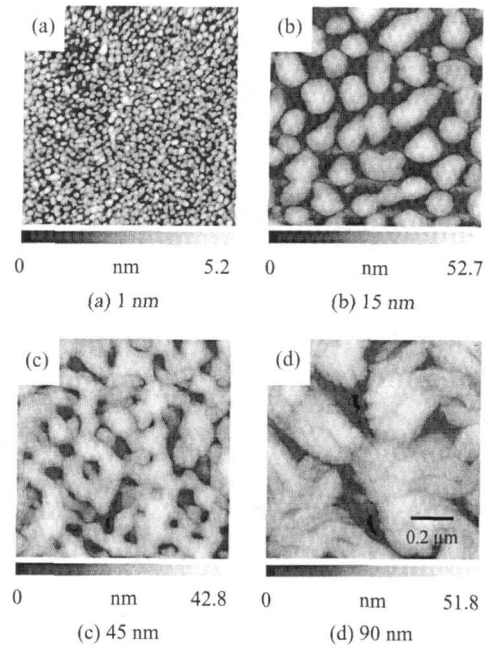


图1 不同厚度低温Ge缓冲层的表面形貌 AFM图
扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$

Fig 1 Typical $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM images of
LT Ge buffers with different thicknesses

低温Ge缓冲层的表面起伏大,但其应变弛豫度却很高。由图2可见,当Ge层很薄时,拉曼散射光谱中没有探测到Ge的有效散射信号,光谱曲线与Si衬底的几乎完全一致。当Ge层厚达到15 nm后,光谱曲线中除了来自Si衬底的微弱的Si-Si振动模(520 cm^{-1})外,均出现了低温Ge缓冲层的Ge-Ge振动模($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$)。Ge-Ge振动模的相对强度随着厚度的增加而增强,但其峰位和峰形无明显变化。与体Ge相比较,低温Ge缓冲层和体Ge的Ge-Ge振动模的峰形相似,峰值半高宽相当,峰位也很接近。体Ge的Ge-Ge振动模的峰位为 300.2 cm^{-1} ,峰值半高宽为 4.5 cm^{-1} ;低温Ge缓冲层Ge-Ge振动模的峰位约为 301 cm^{-1} ,峰值半高宽为 5.5 cm^{-1} 。

根据经验公式^[19]

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \omega_0 - b \cdot \varepsilon_{\parallel} \quad (1)$$

其中: $\omega_0 = 300.2$; $b = 400$ 。计算得到低温Ge缓冲层受到的压应变 ε_{\parallel} 为0.2%,弛豫度R高达95%。低温Ge缓冲层的压应变很快通过表面的起伏和位错的产生得到释放,有利于后续高温Ge外延层的生长。

进一步在表面粗糙、应变完全弛豫的低温Ge缓冲层上继续生长高温Ge外延层。低温Ge缓冲层的生长温度都是330 $^{\circ}\text{C}$,厚分别为45和90 nm;高温Ge层的生长温度为600 $^{\circ}\text{C}$,厚均为210 nm。由图3可见,低温Ge缓冲层厚为45 nm时,生长完高温Ge外延层后表面起伏变得更加严重,表面粗糙度达52.6 nm,是初始值的7倍;相反,低温Ge缓冲层厚为90 nm时,表面变得非常平整,表面粗糙度只有1.2 nm,是初始值的1/5。根据热力学平衡理论,应变能完成弛豫后,表面能的作用会使外延层的表面积减小,表面变平整。

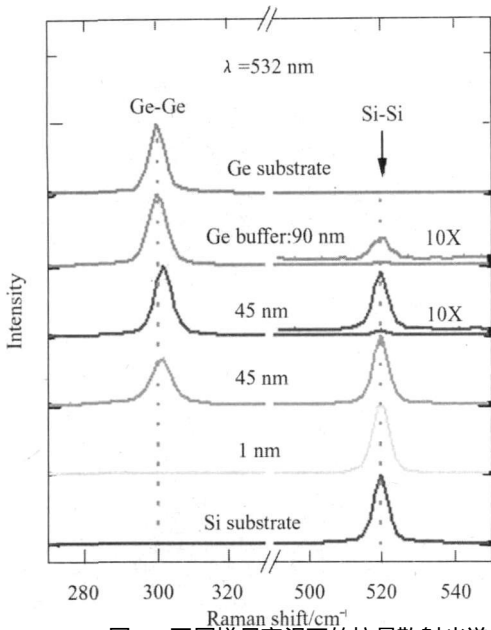


图2 不同样品室温下的拉曼散射光谱
 Fig.2 Raman spectra excited by 532 nm line of an Ar⁺ ion laser at room temperature

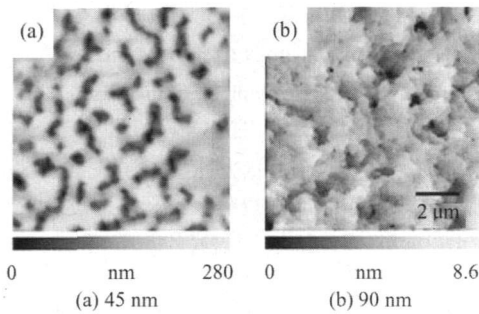


图3 不同低温 Ge 缓冲层厚度上 Ge 薄膜的表面形貌 AFM 图
 Fig.3 Typical 10 μm × 10 μm AFM images of Ge epitaxial films on LT Ge buffers with different thicknesses

表面积的减小有两种途径:一是已经淀积的 Ge 原子在高温下获得足够的动能,向能量小的地方迁移,原子重新分布,二是在生长的过程中,外来的 Ge 原子优先淀积在能量最小的地方。Nayfeh^[20]利用 Ge 原子的重新分布,将 200 nm 粗糙的低温 Ge 缓冲层通过高温 H₂ 氛围下退火变平整,表面粗糙度被降低到原来的 1/10。为了明确哪种途径起主要作用,对粗糙的厚为 90 nm 的低温 Ge 缓冲层在 600 °C 真空条件下退火 1 h。AFM 观察发现,Ge 层的表面形貌不但没有改善,反而加剧,粗糙度高达 20 nm。退火结果表明,在我们的系统中,Ge 原子的重新分布只会加剧表面起伏,Ge 原子的优先淀积才是表面平整化的主要原因。并且注意到,当低温 Ge 缓冲层较薄时(45 nm),由于岛与岛之间的间隙大,表面粗糙度高,加上 Ge 层中点缺陷的含量少(点缺陷随着厚度的降低而减少),不能有效阻止位错的传播,即使是继续高温生长也很难使表面变平整。

采用 XRD 实验检测了上述平整 Ge 薄膜的晶体质量,如图 4 所示,90 nm 低温缓冲层和在其上生长 210 nm 高温 Ge 外延层的两条曲线都有明显的 Si 衬底和 Ge 外延层的衍射峰。低

温 Ge 缓冲层衍射峰的峰形不对称,峰值半高宽高达 1300 arc sec,说明晶体的结晶质量比较差。因为生长在低温条件下,Ge 层中不可避免地引入了大量点缺陷^[16]。生长完高温 Ge 外延层后,Ge 层衍射峰的峰形变得对称,峰值半高宽变小,仅为 457 arc sec。峰形的变化说明,生长高温 Ge 外延层后晶体质量得到改善。另外,从峰位来看,低温 Ge 缓冲层的峰位比理论上体 Ge 的(图中虚线所示位置)远离 Si 衬底的,而高温 Ge 外延层的峰位更靠近 Si 衬底的。峰位的移动与应变的改变有关。低温 Ge 缓冲层的压应变没有完全弛豫,根据峰位计算弛豫度在 95% 左右,与拉曼散射测试的结果一致。生长完高温 Ge 外延层后,不仅完全弛豫了压应变,反而受到一定程度的张应变。张应变是由 Ge 和 Si 的热膨胀系数失配引起的^[21]。Ge 的热膨胀系数比 Si 的大,在高温完全弛豫的 Ge 薄膜冷却到室温过程中,Ge 的平行晶格收缩受到 Si 衬底的阻碍,使 Ge 薄膜的平行晶格常数大于体 Ge 的,而垂直晶格常数小于体 Ge 的,在 Ge 薄膜中引入微量张应变。张应变能够使 Ge 的带隙减小,有利于提高器件的性能^[4-6,21]。

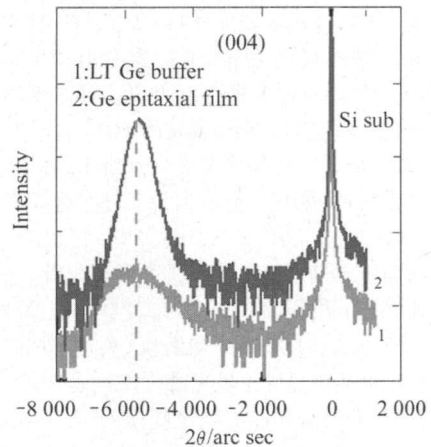


图4 低温 Ge 缓冲层和 Ge 薄膜的双晶 XRD(004) 对称面摇摆曲线

Fig.4 XRD rocking curves around (004) order of LT Ge buffer and Ge epitaxial film

位错密度也是表征材料性能的一个重要指标。采用化学腐蚀位错坑的方法测量了 Ge 薄膜的位错密度。由图 5 可见,

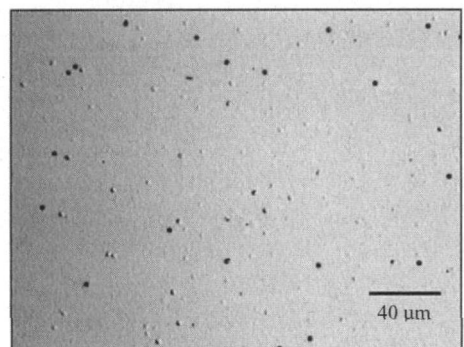


图5 Ge 薄膜经化学腐蚀后的表面形貌光学显微镜图
 Fig.5 Typical optical microscopy image of Ge epitaxial film after diluted I₂ etching

对不同区域测量取平均得到 Ge 薄膜的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。Ge 薄膜的位错密度与文献报道的水平相当甚至更低^[8-15]。

4 结 论

采用低温 Ge 缓冲层技术,在 Si 衬底上生长了高质量 Ge 薄膜。对于我们的 UHV-CVD 系统,由于无法抑制三维岛状生长,低温 Ge 缓冲层的表面是起伏的。然而,Ge 与 Si 间的应变几乎完全弛豫。当缓冲层具有一定厚度时,后续高温 Ge 外延层的生长能够使粗糙的表面变得平整。在 90 nm 低温 Ge 缓冲层上生长的 210 nm 高温 Ge 外延层,表面粗糙度仅为 1.2 nm,位错密度小于 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,XRD 的峰形对称,峰值半高宽为 460 arc sec,并且压应力完全释放。Si 基 Ge 薄膜的成功制备,为 Si 基微电子和光电子器件的研究提供了坚实的材料基础。

参考文献:

- [1] Lee M L, Fitzgerald E A, et al. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high mobility metal oxide semiconductor field effect transistors[J]. J. Appl. Phys., 2005, 97(1): 011101.
- [2] Michel J, Liu J, Kimerling L. High performance Ge on-Si photodetectors[J]. Nature Photon., 2010, 4: 527-534.
- [3] CHEN Li-qun, ZHOU Zhi-wen, LI Cheng, et al. Fabrication and characteristics of Si-based Ge waveguide photodetectors[J]. Journal Optoelectronics • Laser, 2009, 20(8): 1012-1015.
陈荔群,周志文,李成,等. 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.
- [4] ZHOU Zhi-wen, HE Jing-kai, WANG Rui-chun, et al. Fabrication of Ge PIN photodiodes on silicon-on-insulator substrates under normal incidence[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2010, 21(11): 1609-1613.
周志文,贺敬凯,王瑞春,等. SOI 基垂直入射锗 PIN 光电探测器的研究[J]. 光电子 • 激光, 2010, 21(11): 1609-1613.
- [5] Sun X, Liu J, Kimerling L C, Michel J. Room temperature direct bandgap electroluminescence from Ge on-Si light-emitting diodes[J]. Opt. Lett., 2009, 34(8): 1198-1200.
- [6] Liu J, Sun X, Aguilera R, et al. Ge on-Si laser operating at room temperature[J]. Opt. Lett., 2010, 35(5): 679-681.
- [7] Tersoff J, LeGoues F. Competing relaxation mechanisms in strained layers[J]. Phys. Rev. Lett., 1994, 72(22): 3570-3573.
- [8] Currie M, Samavedam S, Langdo T, 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.
- [9] Thomas S, Bharatan S, Jones R, 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.
- [10] Luo G, Yang T, Chang E, et al. Growth of high-quality Ge epitaxial layers on Si (100) [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: L517-L519.
- [11] Huang Z, Kang N, Guo X, et al. 21 GHz bandwidth germanium-on-silicon photodiode using thin SiGe buffer layers[J]. IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 2006, 12(6): 1450-1454.
- [12] Langdo T, Leitz C, Currie M, et al. High quality Ge on Si by epitaxial necking[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(25): 3700-3702.
- [13] Park J, Bai J, Curtin M, et al. Defect reduction of selective Ge epitaxy in trenches on Si(001) substrates using aspect ratio trapping[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(5): 052113.
- [14] Luan H, Lim D, Lee K, et al. High-quality Ge epilayers on Si with low threading dislocation densities[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(19): 2909-2911.
- [15] Hartmann J, Abbadie A, Papon A, et al. Reduced pressure-chemical vapor deposition of Ge thick layers on Si(001) for 1.3-1.55- μm photodetection[J]. J. Appl. Phys., 2004, 95(10): 5905-5913.
- [16] Palange E, Gaspare L, Evargeliste F. Real time spectroscopic ellipsometric analysis of Ge film growth on Si(001) substrates [J]. Thin Solid Films, 2003, 428(1-2): 160-164.
- [17] Kasper E, Lyutovich K, Bauer M, Oehme M. New virtual substrate concept for vertical MOS transistors [J]. Thin Solid Films, 1998, 336: 319-322.
- [18] Park J, Curtin M, Bai J, et al. Growth of Ge thick layers on Si(001) substrates using reduced pressure chemical vapor deposition[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2006, 45(11): 8581-8585.
- [19] 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.
- [20] Nayfeh A, Chui C O, Saraswat K C, et al. Effects of hydrogen annealing on heteroepitaxial-Ge layers on Si: Surface roughness and electrical quality[J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(14): 2815-2817.
- [21] 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.

作者简介:

周志文 (1982-), 男, 湖北汉川人, 理学博士, 讲师, 主要从事新型光电子材料和器件的研究。