第 18 卷第 10 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 18, No. 10
1997 年 10 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Oct., 1997

# Si(001)上 MBE 异质生长 Ge 中表面活化剂 Sb 的作用的研究

徐阿妹　朱海军　毛明春　蒋最敏　卢学坤　胡际璜　张翔九

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室　上海　200433)

**摘要**　本文利用 RHEED、X 射线双晶衍射及 TEM 等技术，研究了在 Si(001)衬底上，用晶化了的无定形 Ge 层做缓冲层 MBE 生长 Ge 时，引入表面活化剂 Sb 所产生的影响. 研究表明，Sb 的引入将会使 Si(001)衬底上无定形 Ge 膜的晶化温度显著提高，并在一定的生长条件下，破坏 Ge 外延层的结晶性.

**PACC**: 6855, 6822, 6820

## 1　引言

GaAs 是一种在光电子学与微电子学领域中有重要应用的材料，而以 Si 为基础的超大规模集成电路工艺技术已发展到十分完美的程度. 如果能在同一块半导体芯片上将 Ⅲ-Ⅴ 族光电子器件和高速微电子器件与 Si 器件集成，将给光电子与微电子集成器件带来巨大的进展. 但是在硅衬底上外延生长 GaAs 的困难之一是二者的晶格常数相差很大，属于晶格失配体系，如果在 Si 衬底上直接外延 GaAs 会因产生失配位错而严重影响外延晶体的质量. 解决这一问题的途径之一是利用与 GaAs 晶格常数相近的 Ge(它们的晶格失配度为 0.1%)作为 Si 衬底上外延生长 GaAs 的缓冲层. 而在 Ge 上外延生长 GaAs 的研究表明，在一定的生长条件和方法下，可以得到很好的 Ge/GaAs 材料. 因此如何在硅衬底上生长优质的 Ge 外延层是人们很感兴趣的一个课题. 国内外在近几年内在这方面开展了大量的工作[1,2]，在提高异质外延层质量和器件品质方面取得了一些较好的结果，但离目标尚有一段不小的距离.

Ge/Si(001)异质外延生长是典型的 Stranski-Krastannov 模式，即最初是按照二维逐层生长模式，当外延生长厚度超过临界厚度(6ML)时，为释放应力转变为三维生长. 实验表明，如果引入某种表面活化剂，能抑制三维生长，从而改变生长模式[3]. 至今已经研究过的表面活化剂有 Sb[3~5]、As[6~8]、Ga[9]、Te[10]、H[11,12]、Zn[13]、Bi[14]和 Sn[15]等，以前的工作大都集中于研究表面活化剂对于生长模式及异质结界面的影响，其目的在于获得表面比较平整的

---

徐阿妹　女，1971 年生，硕士研究生，从事 GeSi 分子束外延研究
朱海军　男，1969 年生，博士研究生，从事 GeSi 分子束外延研究
毛明春　男，1972 年生，硕士研究生，从事 GeSi 分子束外延研究
1996 年 8 月 19 日收到初稿，1997 年 7 月 2 日收到修改稿

外延层或比较陡峭的界面，所生长的外延层一般比较薄(<40 nm)[3~7]. 而Sb作为表面活化剂对于较厚的外延层的结晶性的影响却未见讨论. 本文工作从Ge作为GaAs材料缓冲层出发，研究了较厚Ge层(500nm)的结晶性，并比较了有Sb和无Sb存在时外延层的结晶性.

由于Si与Ge的晶格失配高，在Si(001)衬底上异质生长Ge必须采用合适的缓冲层，才能降低Ge外延层中的位错密度. 周国良等[16]曾采用了晶化了的无定形Ge层作缓冲层，得到了较好的结果. 本文将讨论在Si(001)衬底上，用晶化了的无定形Ge做缓冲层外延生长Ge薄膜时，表面活化剂Sb对外延生长Ge的生长条件及Ge薄膜结晶性的影响. 用反射式高能电子衍射仪(RHEED)原位观察生长过程中表面形貌和再构情况，用透射式电子显微镜(TEM)和X射线双晶衍射研究Ge外延薄膜的结晶性.

## 2 实验

样品生长是在Si MBE系统(Riber EVA-32)中进行的. 真空室的本底压强为$1\times10^{-9}$ Pa，生长时真空室周围用液氮冷屏冷却，生长时的压强约为$1\times10^{-7}$Pa. Ge、Si分子束流是由高纯Ge、Si源用电子束加热方式获得. 源材料Sb置于氮化硼坩埚中，用常用的纳孙束源炉(Knudsen cell)加热，实验中淀积Sb时源炉的温度为320℃. 在进行本项研究前，在生长室中用Sb源作为n型掺杂剂生长Si及SiGe薄膜已有数年. 生长室还配置有反射式高能电子衍射仪用以研究衬底及外延层的表面再构. 电子能量为10keV，电子束沿[110]方位角入射，与样品表面的夹角约为1°. 衬底为p型Si(001)片，电阻率在1~5Ω·cm之间. 衬底采用A. Shiraki等[17]所建议的方法清洗. 样品在传入生长室以前，先在进样室内加热到300℃并保持三分钟，然后在生长室内将衬底加热至900℃并保持十分钟，以除掉衬底表面的氧化层. 最后生长100nm的Si层，Si的淀积速率为0.1nm/s. 生长结束后用反射式高能电子衍射(RHEED)可以观察到样品表面明亮细锐的线状2×1再构图样.

为了研究在Si(001)衬底上，Sb对于无定形Ge薄膜的晶化过程与分子束外延生长Ge膜晶体质量的影响，先后生长了四种样品，如表1所示. 样品A是用如下方法生长的，在衬底温度为450℃时，使Si(001)衬底吸附的Sb达到饱和，按S. A. Barnett等[18]的实验结果，Si衬底上将会淀积上一个单原子层的Sb. 然后将样品温度降低至室温，再在此样品上，在室温下淀积10nm的Ge，然后退火使得这一室温淀积的Ge层晶化，最后在此Ge层上，在生长温度为500℃时，外延生长340nm的Ge. 对于样品B生长方式与样品A相似，只是衬底上未吸附Sb，且在室温时淀积的Ge层为20nm. 对于样品C与D在室温下淀积的Ge层均为5nm，最终的生长温度为800℃，外延生长的Ge层厚度为1000nm. 但样品C在生长前吸附Sb，而样品D未吸附Sb.

**表1 在Si(001)衬底上外延生长Ge薄膜时，不同的生长过程和X射线双晶衍射峰的半高宽**

| 样品编号 | 在Si衬底上淀积1ML的Sb | 预先淀积Ge薄层厚度/nm | 退火过程中RHEED的变化情况 | | 外延生长层 | | X射线双晶衍射分析FWHM/(″) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | RHEED出现三维斑点时的温度/℃ | RHEED出现2×1线状再构时的温度/℃ | 厚度/nm | 生长温度/℃ | |
| A | 有 | 10 | 350 | 690 | 340 | 500 | 600 |
| B | 无 | 20 | 230 | 360 | 340 | 500 | 330 |
| C | 有 | 5 | 340 | 670 | 1000 | 350~800 | 240 |
| D | 无 | 5 | | 150 | 1000 | 350~800 | 236BHDWG |

# 3 结果与讨论

### 3.1 表面活化剂 Sb 对于 Ge 外延层生长过程影响的 RHEED 研究

样品 A 在外延生长前先淀积 1ML 的 Sb(Sb 源温度为 320℃，衬底温度为 450℃)，淀积 1ML 的 Sb 以后，Si 表面的 RHEED 图样无明显变化，仍为线状的 2×1 表面再构图样，只是图样的对比度略有降低(图 1a(见图版 I))．然后将衬底温度降至室温生长 10nm 的 Ge 外延层，在此过程中观察 RHEED 图样的变化发现，随着 Ge 淀积厚度的增加，表面再构图样逐渐趋于模糊，当外延厚度达到 10nm 时，RHEED 图样为一片均匀亮场中隐约可见两道半圆形衍射环．这表明在 Si(001)衬底上室温淀积的 Ge 薄层是非晶态的 2×1 的再构．从室温起逐渐升高样品的温度，观察 RHEED 图样变化．当样品温度达到 350℃时，从 RHEED 图样中可以看到明亮的三维衍射斑点(图 1b(见图版 I))，继续提高衬底温度，衍射斑点逐渐变长，呈连接成线的趋势，表明 Ge 膜的结晶性进一步变好，当温度达到 690℃时转变为清晰明亮的 2×1 表面再构图样，这表明室温下淀积的 Ge 外延层已经完全晶化，表面也变得平整起来(图 1c(见图版 I))．再将衬底温度降至 500℃生长 340nm 的 Ge 外延层(生长速率为 0.1nm/s)，生长结束后，从 RHEED 的 2×1 再构图样中可见(图 1d(见图版 I))外延层表面很平整．

样品 B 的生长过程与样品 A 相似，但没有淀积 Sb．在室温生长 20nm 的 Ge 外延层后，逐渐提高衬底的温度，达到 230℃时 RHEED 图样就显出明亮的三维衍射斑点．当衬底温度继续升高至 360℃时，观察到 2×1 再构图样．然后在 500℃下外延生长 340nm 的 Ge 层，此时 2×1 的表面再构图样变得更为明亮．

样品 C 的生长条件与 A 类似．在衬底温度 450℃时，吸附 1ML 的 Sb，然后在室温时淀积 5nm 的 Ge．升高衬底温度，在 340℃时出现与图 1b 相同的 RHEED 图样，Ge 层开始晶化．至衬底温度达到 670℃时，出现 2×1 的再构图样．然后将衬底温度降至 350℃，开始外延生长 Ge，并逐渐提高衬底温度，最终达到 800℃，外延层厚度达到 1000nm．在这个生长过程中，RHEED 图样始终保持为清晰明亮的 2×1 再构图样．

样品 D 的外延生长条件与样品 C 类似，但没有淀积 Sb．在室温生长 5nmGe 层后，进行退火处理，达到 150℃时，即开始出现 2×1 再构图样，达到 500℃时成为清晰的 2×1 图样．外延生长 Ge 的过程同 C，外延层的最终厚度亦为 1000nm．

样品 A 与 C 是两个都掺 Sb 的样品，样品 B 与 D 是两个都不掺 Sb 的样品．从 RHEED 图样可见，样品 A(室温淀积 Ge 层 10nm)出现三维衍射斑点的温度为 350℃略高于样品 C(室温淀积 Ge 层 5nm)的退火温度(340℃)，样品 A 和 C 出现双畴 2×1 再构的温度分别为 690℃和 670℃．样品 B(室温淀积 Ge 层 20nm)和 D(室温淀积 Ge 层 5nm)出现双畴 2×1 再构的温度分别为 360℃和 150℃．

从以上的实验中，我们可以看到，四个样品，在 Si(100)衬底上预淀积的无定形 Ge，经退火处理都可以实现结晶化，形成单晶薄膜．对于衬底上未吸附 Sb 的样品 B 与 D，Ge 膜的结晶化温度与 Ge 膜的厚度有关．厚度越厚，要求的退火温度越高．对于衬底上吸附 Sb 的样品 A 与 C，其结晶化的温度远较 B 与 D 为高，且它们的结晶化温度与 Ge 的厚度没有太大的关系．显然，在这些实验现象中，Sb 起着至关重要的作用．通常，在 Si(100)衬底上，在室温下淀

积数十纳米至数百纳米的无定形 Ge 后，退火处理会使 Ge 膜晶化并成岛，难以形成 2×1 的表面再构，实验中的样品 B 与 D 未在 Si(001)衬底上吸附 Sb，但退火后出现了线条状的 2×1 的再构，我们认为这是由于长期使用 Sb 源，真空室中有残剩的 Sb 的蒸气压所导致的. 特别是在淀积 Ge 或退火时，真空室中的高温源使真空室中的 Sb 蒸气压上升，因而 Ge 膜的退火实际上是在微弱的 Sb 蒸气压下完成的，从而使 Ge 表面形成 2×1 的再构. 实验表明，对于样品 D，预淀积 Ge 层厚度为 5nm，退火温度低达 150℃即可获得 2×1 再构. 而样品 A 与 C，尽管其 Ge 薄膜的生长和退火与样品 B 和 D 在同一生长室中进行，但是由于它们在淀积 Ge 之前，先吸附了一个单层的 Sb 原子，结果使预淀积 Ge 层的结晶化温度较样品 B 与 D 大大升高. 且尽管样品 A 与 C 的预淀积 Ge 层的厚度分别为 10nm 与 5nm，相差一倍，但它们的结晶温度几乎相同. 对于此一实验现象，我们认为可以用以下的模型来解释. Osten 等[19]曾经通过对 Si 衬底上固相外延 Ge 的研究得到一个结论，即淀积于 Si 衬底上的无定形 Ge 结晶化时，隐埋于 Ge 膜下的 Sb 将向 Ge 表面偏析，但 Sb 的偏析过程较无定形 Ge 的结晶成岛的过程为慢. Sakamoto 等[20]的实验表明，在 Si 衬底上外延生长 Ge 时，Sb 作为表面活化剂会抑制 Ge 原子的表面迁移，减小表面迁移长度(SDL). 我们认为在我们的实验中，在 Si 表面上吸附的 Sb 原子，由于向表面偏析缓慢，因而参予了无定形 Ge 的结晶化过程. 而 Sb 原子的存在，实际上阻碍了 Ge 原子的迁移，使无定形 Ge 层的晶化困难. 只有升高衬底温度，给 Ge 原子足够的能量，Ge 的结晶化才能进行. 这就是样品 A 与 C 出现三维衍射图样的温度升高的原因. 而样品 A 与 C 最终完成结晶化，出现表面 2×1 的再构，则只有在吸附于衬底上的 Sb 全部偏析到 Ge 表面后才能实现(偏析到表面的 Sb，使 Ge 表面形成 2×1 的再构图样). 由于使 Sb 完全偏析到表面所需的温度与 Ge 的厚度没有太大的关系，且较 Ge 在 Si 上的结晶化温度为高，因此样品 A 与 C 出现 2×1 再构的温度相近，且较样品 B 与 D 高.

### 3.2 表面活化剂 Sb 对于外延 Ge 膜结晶性的影响

为了研究表面活化剂 Sb 对于外延 Ge 膜结晶性的影响，我们对样品 A 与 B 作了 X 射线双晶衍射的测量. 用铜的 Kα1 线 ($\lambda = 0.154056$nm) 和标准的 Ge(100)单晶作为第一入射晶体，测得样品 A 与样品 B 的衍射峰半高宽(FWHM)分别为：600″与 330″(如图 2 中 *A* 和 *B*). 尽管两种样品的生长温度都是 500℃，但前者的衍射峰宽却远比后者为大(即前者的结晶性远比后者差). 这一实验结果进一步为透射式电子显微镜(TEM)的研究所证实. 图 3a、b(见图版 I)分别是样品 A 与 B 的外延 Ge 膜 TEM 剖面图片，在图片中可以清晰地看到，样品 A 的位错密度远较样品 B 为高. 并且位错密度的分布，在外延层中几乎是均匀的，不论在初始的固相外延生长的 Ge 膜中，还是以后在 500℃生长的外延层中，位错密度几乎相同. 大部分的位错线都延伸入 Ge 外延层内. 这表明，由于固相外延生长的 Ge 层作为后续外延生长 Ge 的缓冲层，它的

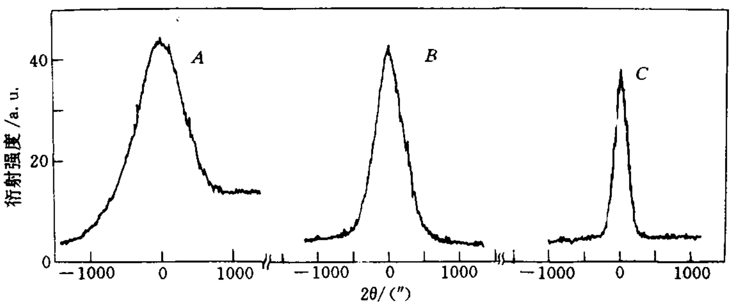


图 2 样品 A、B 和 C 的 X 射线双晶衍射(004)曲线
(*A*) 样品 A；(*B*) 样品 B；(*C*) 样品 C.

品质对于以后的外延生长有着决定性的影响. 样品 A 的结晶性变差显然是由于 Si 衬底上所吸附的 Sb 原子造成的. 正如上节所述的那样，这些吸附的 Sb 原子尽管会因退火而向表面偏析，但由于 Sb 偏析较 Ge 的结晶成岛慢，因此，Ge 结晶化实际上是在 Sb 原子的参予下进行的. 而 Sb 原子的存在，阻碍了 Ge 原子的迁移，从而影响了 Ge 膜的完善的晶化. 由于这一层晶化了的 Ge 膜，是此后外延生长 Ge 的缓冲层，它的结晶性将直接影响外延生长 Ge 膜的结晶性，因而最终导致外延 Ge 膜的结晶性变差. 此外，当无定形 Ge 完成结晶化时，Sb 原子将通过偏析而集积于 Ge 表面，使后续的外延生长仍然在 Sb 的参予下进行，这将是外延生长 Ge 膜结晶性变差的另一原因. 但是，这种由于引入 Sb 导致的 Ge 结晶性变坏的情况，在将 Ge 的外延生长温度提高到 800℃后，得到了完全不同的结果. 对样品 C 与 D，室温下初始淀积的 Ge 层的厚度仅为 5nm，但生长温度为 800℃. 尽管由于 Sb 的引入，使样品 C 的预淀积 Ge 层的晶化温度高达 670℃，与未引入 Sb 的样品 D 的预淀积层的晶化温度 150℃相比，前者要高出许多. 但最后用 X 射线双晶衍射测得二者的衍射峰半高宽却几乎相等，二者分别为 240″和 236″(图 4c). 它表明，高温退火产生了如下的结果，一是高温下 Sb 由于严重的偏析，大部分已被挥发，且高温下 Ge 原子获得了较高的能量，表面迁移率提高，使 Ge 的结晶性得到了改善，以致与无 Sb 的样品 D 相比，二者的结晶性几乎相同.

## 4 结论

采用分子束外延技术，在 Si(001)衬底上外延生长 Ge 时，如果在淀积 Ge 之前先吸附 1ML 的 Sb，则以后在室温下淀积的无定形 Ge 层的结晶化温度将比不吸附 Sb 的样品大大升高. 且它的结晶化的温度与预淀积 Ge 的厚度没有太大的关系. 这是由于 Ge 的结晶化只是在 Sb 完全偏析后方能完成，从而 Ge 层最终完成结晶化并出现 2×1 表面再构的温度亦将由 Sb 的偏析温度所决定. 如果以此晶化了的 Ge 层作缓冲层，继续外延生长 Ge，实验表明 Sb 原子的参予，会使外延生长的 Ge 的结晶性变坏. 通过提高生长温度，增加外延生长层的厚度，则可以明显改善外延生长的 Ge 膜的结晶性.

**致谢** 在完成本项研究的过程中，中科院上海冶金研究所姜小龙和中科院上海技术物理研究所虞福聚在 X 射线双晶衍射测量中给予了大力的支持；中科院上海硅酸盐研究所冯景伟在 TEM 测量中给予了有益的帮助. 作者在此一并表示感谢.

## 参 考 文 献

[1] Y. Ohmachi *et al.*, J. Appl. Phys., 1983, **54**: 5466～5469.
[2] B. Y. Tsaur *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1981, **38**: 779～781.
[3] H. J. Osten *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**: 1151～1155.
[4] M. Horn-von Hoegen *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1991, **67**: 1130～1133.
[5] M. Horn-von Hoegen *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1993, **71**: 3170～3173.
[6] M. Copel *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1989, **63**: 632～635.
[7] M. Copel *et al.*, Phys. Rev. B., 1990, **42**: 11682～11689.
[8] U. Kohler *et al.*, Ultramicrosc., 1992, **42～44**: 832～835.

[9] J. Falta *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 2962~2964.
[10] S. Higuchi *et al.*, Surf. Sci. Lett., 1991, **254**: L465~L468.
[11] M. Copel *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**: 2648~2650.
[12] A. Sakai *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **64**: 52~55.
[13] D. J. Eaglesham *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1993, **70**: 966~969.
[14] K. Sakamoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: L204~L206.
[15] Akihilo *et al.*, J. Crys. Growth, 1995, **151**: 52~59.
[16] G. L. Zhou *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**: 2179~2181.
[17] A. Ishizaka *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1986, **133**: 666~668.
[18] S. A. Barnett *et al.*, Surface Sci., 1986, **165**: 303~326.
[19] H. J. Osten *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1992, **69**: 450~453.
[20] Kunihiro Sakamoto *et al.*, J. Crys. Growth, 1993, **127**: 392~395.

# Influence of Sb as Surfactant on Ge Epitaxial Growth on Si(001)

Xu Amei, Zhu Haijun, Mao Mingchun, Jiang Zuimin,
Lu Xuekun, Hu Jihuang and Zhang Xiangjiu

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai* 200433)

Received 19 August 1996, revised manuscript received 2 July 1997

**Abstract** The surfactant effect of Sb on the heteroepitaxial growth of Ge on Si(001) is investigated by RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction), double crystal X-ray diffraction and TEM (Transmission Electron Microscopy) technology. In the growth of Ge epitaxy layer, amorphous Ge layer crystallized by annealing is used as the buffer layer. As compared with the sample without Sb surfactant, experiment results show that by depositing one monolayer of Sb on Si(001) substrate before Ge growth, the annealing temperature for crystallizing the amorphous Ge buffer layer will become much higher, and that the crystallinity of Ge epitaxial layer will become worse under certain growth conditions.

**PACC**: 6855, 6822, 6820