

文章编号: 1005—8893 (2005) 02—0030—04

Si (100) 上 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的 CVD 外延生长^{*}

李志兵, 韩 平, 王荣华, 秦 臻, 韩甜甜

(南京大学 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 用化学气相淀积生长方法, 以乙烯为碳源、锗烷为锗源, 在 Si (100) 衬底上外延生长出了 C 组分达 3% 的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜。研究表明随着生长温度和乙烯分压的提高均可导致 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中碳组分的增加; X 射线衍射测量显示随着 C 组分的增加合金薄膜晶格常数不断减小, 这表明外延薄膜中的 C 原子主要以替位式存在。红外吸收谱的测量结果显示 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的禁带宽度随着 C 组分的增加而线性增加, 从 0.67 eV 到 0.87 eV, 与理论相符, 说明碳的掺入有效地调节了禁带宽度。另外拉曼光谱显示 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金在 387 cm^{-1} 出现一新峰, 该峰是 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中的 Ge 在 K 点的双声子振动引起的。

关键词: $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜; 化学气相淀积; 拉曼光谱

中图分类号: O 433.4

文献标识码: A

半导体合金材料如 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金与 Si 工艺兼容、其禁带宽度可随 Ge 组分的变化而连续调节, 因而可用于实现 Si 基材料的能带工程^[1,2]。由于 C 在 Ge 中的固溶性很低 (在平衡的条件下 C 含量仅为 10^8 个原子/ cm^3), 这给 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的生长带来了困难、严重限制了 C 在 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的含量, 因此到目前为止 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金材料生长的研究报道不多, 而且主要采用分子束外延^[3~7] 等低温非平衡生长技术, $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜中 C 的含量最大可达 2.6%^[3], 但利用分子束外延生长系统维护费用很高。以 CH_3GeH_3 或 $\text{CH}(\text{GeH}_3)_3$ ^[8] 作为 C 源、用化学气相淀积方法, 在 470°C 下也可生长 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜, 但 CH_3GeH_3 和 $\text{CH}(\text{GeH}_3)_3$ 这两种气源价格极其昂贵, 不利于批量生产。

在这次实验中采用化学气相淀积生长方法, 以乙烯为碳源, 锗烷为锗源, 在 Si (100) 衬底上外延生长了 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜, 并研究了生长温度和乙烯流量等生长参数对 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的晶体结构和光学特性的影响。

1 实 验

采用化学气相淀积 (CVD) 方法在 Si (100) 衬底上外延生长 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜。生长前先用浓硫酸和双氧水按体积比为 4:1 的比例清洗, 再用稀释的氢氟酸溶液 (氢氟酸与水的体积比为 1:10) 去除 Si 表面氧化层, 最后用 N_2 吹干放入反应腔中。生长过程中利用 H_2 作为载气, 利用乙烯 (C_2H_4) 和锗烷 (GeH_4) 分别作为碳源和锗源。实验中固定 GeH_4 的流量, 通过改变 C_2H_4 流量而控制乙烯的分压。生长时总压强控制在 18 Pa, 生长温度的变化范围从 700°C 至 800°C 。具体生长参数如表 1 所示。

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的晶体结构及晶格常数用 X 射线衍射 (XRD) 来测量, 材料的光学性质则利用傅立叶变换红外吸收光谱 (FT—IR) 和拉曼光谱 (Raman) 进行表征。红外吸收光谱采用 Thermo—Nicolet 公司的 Nexus FT—IR Spectrometer 进行测量, 波长范围为 $1\ 200 \sim 1\ 700\text{ nm}$, 步长为 0.3 nm 。拉曼光谱采用 JY 公司的 JY—HR800 测

* 收稿日期: 2005—05—26

基金项目: 国家重大基础研究发展规划 (973 计划) 项目 (G2000068305)

作者简介: 李志兵 (1977—), 男, 江西贵溪人, 南京大学物理系硕士研究生, 研究方向为硅基新型异质结与宽禁带半导体。

量仪进行测量。测试模式为背散射, 采用 488 nm 的氩离子激光器作为光源, 测量步长为 0.6 cm^{-1} 。

表 1 样品生长参数及其晶体结构参数

Table 1 Growth parameters and associated structural parameters of samples

No.	Pressure ratio of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{GeH}_4$	Growth temperature/ $^{\circ}\text{C}$	2θ / $^{\circ}$	Lattice constant/ nm	x (%)
S-0	0	700	65.98	0.565 8	0
S-1	0.5	700	66.10	0.565 6	0.8
S-2	1.0	700	66.16	0.565 3	1.0
S-3	0.5	750	66.26	0.561 6	2.0
S-4	0.5	800	—	—	3.0 ¹⁾

1) The C mol percentage was derived from the bandgap of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloy films.

2 结果和讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为不同生长条件下 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的 X 射线衍射 (XRD) 图。 $2\theta=69.1^{\circ}$ 有一很强的衍射峰, 这对应于 Si 衬底 (004) 的衍射峰。 $2\theta=66.1^{\circ}$ 处的峰对应于 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜, 除此之外没有其它

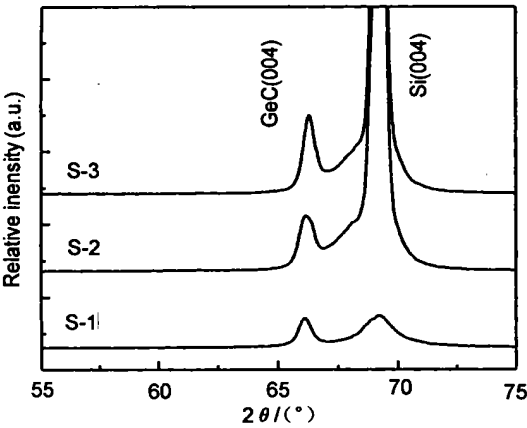


图 1 不同生长条件下 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloys grown in different growth conditions

衍射峰的存在。实验发现, 生长温度和乙烯分压等生长参数的变化对合金薄膜的晶体结构影响很大。通过 S-1 和 S-2 两个样品比较发现, 随着乙烯分压的增大, 合金峰的强度增大, 2θ 向大角度方向偏移, 即晶格常数变小, 说明合金薄膜中 C 组分随乙烯分压的增大而增大。D. Gall 等人^[9] 报道指出替位式的 C 原子会降低材料的晶格常数, 而 C 在材料中以间隙式或团簇形式存在则会增加晶格常数。由此得到 C 主要以替位式存在于 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中。同时, 比较 S-1 和 S-3 两个样品,

发现生长温度的提高也会导致 2θ 衍峰角增大, 晶格常数减小, 表明 C 含量增加; 因为高温更有助于乙烯的分解, 从而提供更多地活性 C 原子参与生长; 同时高温下吸附原子具有足够的热动能以选择合适的晶格位置, 因此高温下所得样品的衍射峰的强度明显增强, 且半峰宽变小, 晶体质量得到有效提高。综合比较发现, 相对于增加乙烯分压, 提高生长温度更有利于高分组 C 的引入和晶体质量的改善。根据 C. Guedj^[10] 的报道, 当 C 组分小于 3% 时, 合金薄膜的晶格常数和 C 组分遵循维加定律。基于此, 通过 XRD 的结果估算 C 组分的百分比, 最大可达到 2%, 接近于目前国际报道的结果, 具体计算结果如表 1 所示。

2.2 傅里叶变换红外吸收谱 (FT-IR) 分析

图 2 为不同生长条件下的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金红外吸收谱 (FT-IR), 其中 S-0 为纯 Ge 的吸收谱曲线。实验发现, 材料带隙随着生长温度和乙烯分压的变化而变化。通过 S-1, S-2 的比较发现, 乙烯分压的增加导致吸收边蓝移, 同样说明合金薄膜中 C 组分的增大, 和前述 XRD 结果完全符合。比较 S-1, S-3, S-4 3 个样品发现, 随着生长温度的提高, 吸收边蓝移现象更为明显, 并且吸收边更为陡峭, 说明高温不仅有助于乙烯的分解从而促进 C 的引入, 而且大大改善了材料的光学性质。因此提高生长温度比提高乙烯分压更能有效地导致高分组 C 的掺杂。

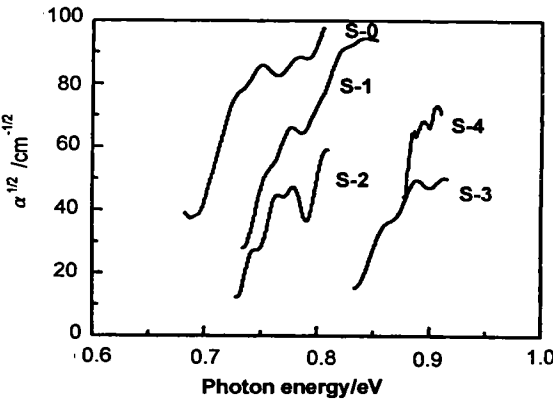


图 2 不同生长条件下 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜中的入射光子能量与吸收系数的关系
Fig. 2 Dependences of absorption coefficient on photon energy of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ epilayers grown in different growth conditions

图 3 为合金薄膜带隙宽度随 C 组分变化的关系图, 其中 C 组分由 XRD 结果通过维加定律获得, 由吸收谱图可得禁带宽度。发现 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合

金的禁带宽度随着 C 含量增加而增加。当 C 组分由 0% 增加到 3% 时, 计算得到的禁带宽度由 0.67 eV 增加到 0.87 eV, 变化趋势基本呈线性关系。J. Kolodzey 等人^[11]提出了 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的禁带宽度与 C 含量相关的模型, 认为 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的禁带宽度随 C 浓度的增加而线性增加, 图 3 中直线部分根据 J. Kolodzey 理论计算获得。发现实验结果和理论计算符合很好, 说明材料中 C 主要以替位式形式存在, 有效的调节了 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的能带。

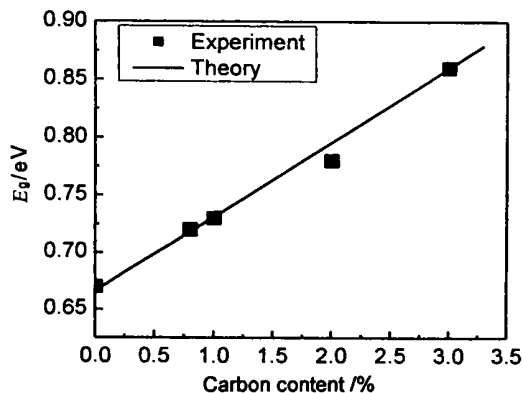


图 3 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜带隙随 C 组分的变化关系图

Fig. 3 The bandgap of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ epilayers as a function of carbon content

2.3 拉曼光谱分析

图 4 为不同生长条件下的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的拉曼光谱图。实验中, 样品测试采用背散射模式。所有样品中在 520 cm^{-1} 处均有一很强的拉曼峰, 这对应于 Si 衬底的峰。这是因为外延层厚度小于激光的探测深度。同时, 300 cm^{-1} 处的拉曼峰为外延 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金层中的 Ge-Ge 峰 (300 cm^{-1})。同时, 在 387 cm^{-1} 附近出现一新的拉曼散射峰, 而在未掺碳 Ge 薄膜中并未观察到, 如图 3 所示。由于 Ge 薄膜在 K 点的 TO 和 LO 的声子峰分别为 288 cm^{-1} 和 99 cm^{-1} , 由此认为该峰是 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中的 Ge 在 K 点的声子峰引起的。通过 S-1 和 S-3 两个样品比较发现, 当生长温度由 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge-Ge 峰增强, 且半峰宽减小, 说明生长温度的提高有助于改善材料的晶体结构, 和 XRD 分析结果一致。但是当温度继续升高, 至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时乙烯的分解加剧, 材料中碳含量更高, 由于 C 在 Ge 中的固溶性很低、从而在外延膜中引入大量的缺陷, 因此 Ge-Ge 峰半峰宽变宽、强度降低, 说明材料质量有所下降。同样, Ge-C 在碳组

分小于 0.02 时, 峰强增大, 但峰位基本不变, 当生长温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (S-4) 时, 峰位发生明显蓝移, 其峰位值已达 407 cm^{-1} , 由于温度过高在 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$ 界面处产生硅锗碳合金, 在 407 cm^{-1} 认为是 $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ 合金^[12]。

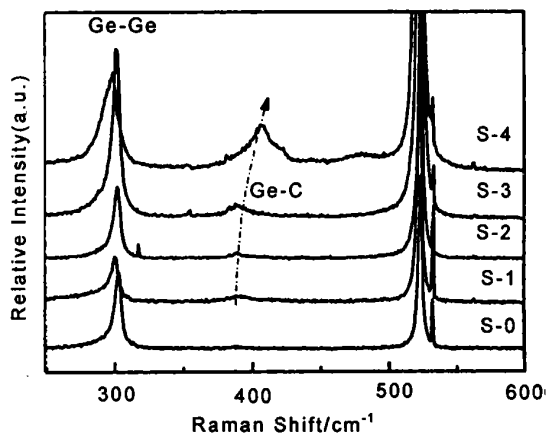


图 4 不同生长条件下 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金拉曼散射谱

Fig. 4 Raman scattering spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloys grown in different growth conditions

3 结 论

在 Si (100) 衬底上用化学气相淀积方法成功地外延生长了 C 组份高达 3% 的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜。研究发现, C_2H_4 分压的增大和生长温度的提高都能增加 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 C 含量。随着 C 组分的增加合金薄膜晶格常数不断减小, 这表明外延薄膜中的 C 原子主要以替位式存在。当 C 含量从 0 增至 3% 时, $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的禁带宽度从 0.67 eV 线性增至 0.87 eV, 非常符合理论计算的结果。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的拉曼谱显示在 387 cm^{-1} 出现一新峰, 是由 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜中的 Ge 在 K 点的声子振动引起的。C 组分变化有效地调节了 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜的能带, 在 Si 基能带工程中有重要的应用前景。

致谢: 特别感谢郑有*科, 张荣, 施毅, 顾书林, 赵红老师在实验上给予的指导和帮助, 感谢中科院上海技物所李向阳, 龚海梅老师在吸收谱测量上的帮助, 感谢与刘成祥, 李云菲, 符凯同学的交流。

参考文献:

- [1] Soref Richard A. Silicon-Based Optoelectronics [J]. Proceedings of the IEEE, 1993, 81 (12): 1 687-1 706.

- [2] Meyerson Bernard S. UHV/CVD Growth of Si and Si-Ge Alloys: Chemistry, Physics, and Device Applications [J]. Proceedings of the IEEE, 1992, 80 (10): 1 592—1 608.
- [3] Okinaka Motoki, Hamana Yasumasa, Tokuda Takashi. MBE Growth Mode and C Incorporation of GeC Epilayers on Si (001) Substrates Using an Arc Plasma Gun as a Novel C Source [J]. J Crystal Growth, 2003, 249 (1): 78—86.
- [4] Weber W H, Yang B-K, Krishnamurthy M. The Ge-C Local Mode in Epitaxial GeC and Ge-Rich GeSiC Alloys [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73 (5): 626—628.
- [5] Krishnamurthy M, Yang B-K, Weber W H. Microstructural Development and Optical Properties of Epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ Alloys on Si (100) [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69 (17): 2 572—2 574.
- [6] Yang B-K, Krishnamurthy M, Weber W H. Incorporation and Stability of Carbon During Low-Temperature Epitaxial Growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ Alloys on Si (100): Microstructural and Raman Studies [J]. J Appl Phys, 1997, 82 (7): 3 287—3 296.
- [7] Dashiell M W, Kolodzey J, Boucaud P. Heterostructures of Pseudomorphic $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ and $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ Alloys Grown on Ge (001) Substrates [J]. J Vac Sci Technol B, 2000, 18 (3): 1 728—1 732.
- [8] Todd M, Kouvetakis J, J Smith David. Synthesis and Characterization of Heteroepitaxial Diamond-Structured $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ Alloys Using Chemical Vapor Deposition [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68 (17): 2 407—2 409.
- [9] Gall D, Arcy-Gall J D, Greene J E. C Incorporation in Epitaxial $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ Layers Grown on Ge (001): An *ab initio* Study [J]. Phys Rev B, 2000, 62 (12): R 77 723.
- [10] Guedj C, Kolodzey J, Hairie A. Structure and Lattice Dynamics of $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ Alloys Using Anharmonic Keating Modeling [J]. Phys Rev B, 1999, 60 (22): 15 150.
- [11] Kolodzey J, Berger P R, Omer B A, et al. Optical and Electronic Properties of SiGeC Alloys Grown on Si Substrates [J]. J Crystal Growth, 1995, 157: 386—391.
- [12] Finkman E, Meyer F, Mamor F. Short-Range Order and Strain in SiGeC Alloys Probed by Phonons [J]. J Appl Phys, 2001, 89 (5): 2 580—2 587.

Chemical Vapor Deposition of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ Alloy Films on Si (100)

Li Zhi-bing, HAN Ping, WANG Rong-hua, QIN Zhen, HAN Tian-tian

(Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronical Materials, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloy films with high carbon of 3% were epitaxially deposited on Si (100) substrates by chemical vapor deposition (CVD) method. C_2H_4 and GeH_4 were used as C and Ge resources, respectively. With the increase of the growth temperature and C_2H_4 partial pressure, carbon contents increased and the lattice constant of the epilayer decreased gradually. This indicates that incorporated C atoms mainly occupy the substitutional sites in the film. Infrared absorption measurements show that the bandgap of films increased linearly from 0.67 eV to 0.87 eV as the carbon content increased from 0 to 3%, which is in good agreement with the theory model. Meanwhile, a new peak has been observed at 387 cm^{-1} in Raman spectra, which is related to the double phonons of Ge in the alloy films.

Key words: $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloy films; chemical vapor deposition (CVD); Raman spectra