

UHV/CVD 法生长硅基低位错密度厚锗外延层^{*}

周志文¹ 蔡志猛¹ 张永¹ 蔡坤煌¹ 周笔¹ 林桂江¹ 汪建元¹ 李成^{1,†}
赖虹凯¹ 陈松岩¹ 余金中² 王启明²

(1 厦门大学物理系 半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

(2 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: 采用超高真空化学气相沉积系统, 以高纯 Si_2H_6 和 GeH_4 作为生长气源, 用低温缓冲层技术在 $\text{Si}(001)$ 衬底上成功生长出厚的纯 Ge 外延层. 对 Si 衬底上外延的纯 Ge 层用反射式高能电子衍射仪、原子力显微镜、X 射线双晶衍射曲线和 Raman 谱进行了表征. 结果表明在 Si 基上生长的约 550nm 厚的 Ge 外延层, 表面粗糙度小于 1nm, XRD 双晶衍射曲线和 Raman 谱 Ge-Ge 模半高宽分别为 $530''$ 和 5.5cm^{-1} , 具有良好的结晶质量. 位错腐蚀结果显示线位错密度小于 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$. 可用于制备 Si 基长波长集成光电探测器和 Si 基高速电子器件.

关键词: 锗硅异质外延; 弛豫缓冲层; 锗

EEACC: 0520F; 2520C; 0550

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)02-0315-04

1 引言

随着硅集成电路晶体管尺寸的不断减小, 进一步利用尺缩效应来提高电路的性能变得越来越困难, 同时将大大增加电路的制作成本. 在 Si 基上采用高迁移率沟道材料制作 MOSFET 将在尺寸不变的前提下, 提高器件的性能. Ge 材料由于其具有比 Si 材料高的电子和空穴迁移率, 与硅工艺兼容等优点, 成为研究的热点^[1]. 另外, Ge 的带隙宽度小于 Si, 室温下为 0.67eV, 对光通信波段 1.3~1.6 μm 的光具有较高的吸收系数, 成为集成化光电探测器的理想材料^[2]. 也可以作为 III-V 族光电器件与 Si 基集成的缓冲层^[3]. 在 Si 基上外延 Ge 材料对光电子集成具有重要的现实意义.

然而, 由于 Si 和 Ge 的晶格失配较大, 达到 4.18%, 在 Si 基上直接外延纯 Ge 材料将引入大量的失配位错, 这将严重影响器件的性能. 近年来, 通过缓冲层技术的引入, 在 Si 基上外延出了高质量纯 Ge 材料. 常用的一种方法是利用 Ge 组分渐变弛豫缓冲层技术^[4,5], Ge 组分以 10%/ μm 的变化速率从 0 变到 1, 将位错压制于缓冲层内, 然后在缓冲层上外延纯 Ge 材料作器件的有源层. 这种方法的缺点是: 缓冲层的厚度大, 达到 10 μm ; 耗时长; 表面的粗糙度高, RMS 达到 10nm 以上; 缓冲层需要化学机械抛光; 由于厚的 SiGe 缓冲层的引入, 热导性变差, 不能完全满足器件制作, 特别是集成电路的制作要求. Luo 等人^[6] 采用两层总厚度只有 1.6 μm 的组分跃变的 SiGe 层作缓冲层, 1 μm 厚的 Ge 外延层位错密度为 $3 \times 10^6\text{cm}^{-2}$, 表面粗糙度为 3.2nm. Huang 等人^[7] 进一步调整两层 SiGe 层的组分, 使得缓冲层的总

厚度降低到 0.5 μm , Ge 晶体质量依然很好(位错密度为 $7 \times 10^6\text{cm}^{-2}$, 表面粗糙度为 4.7nm). 另一种方法是采用低温 Ge 作缓冲层, 直接在低温 Ge 上外延高温 Ge 层, 然后用高低温循环退火的方法得到纯 Ge 层^[8-11]. 该法将位错压制在低温层内, 使有源区位错密度降低. 低温高温两步法的低温缓冲层很薄(仅几十纳米), 并且 Ge 外延层表面非常平整(粗糙度 0.4~2nm), 但是位错密度偏高(10^8cm^{-2}), 需要高温退火进一步降低位错密度. Nakatsuru^[12] 和 Loh^[13] 等人在超薄 SiGe (Ge 组分 0.2~0.5, SiGe 层厚度 5~30nm) 缓冲层上采用低温高温两步法生长了高质量的 Ge. Nakatsuru 等人^[12] 经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 在 Ge 层中没有观察到线位错; Loh 等人^[13] 没有对样品进行退火处理, 也得到较低的位错密度($6 \times 10^6\text{cm}^{-2}$).

本文在冷壁超高真空化学沉积系统上, 采用 SiGe 层和低温 Ge 相结合的薄弛豫缓冲层生长技术, 在 100mm Si 衬底上成功外延出低位错厚 Ge 层. 原子力显微镜(AFM)测试 Ge 层表面粗糙度仅为 0.9nm, X 射线双晶衍射(XRD)的半高宽(FWHM)为 $530''$, Raman 谱的半高宽为 5.5cm^{-1} , 表明 Ge 层晶体质量良好. 由于热失配的影响, 外延的 Ge 层受到约 0.2% 的张应力. 霍尔效应测试表明 Ge 外延层为 p 型, 室温下空穴迁移率为 $550\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 对 Ge 层进行位错坑腐蚀实验, 测得线位错密度小于 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$. 据我们所知, 这是目前达到的国际上用 UHV/CVD 法在 Si 基上生长 Ge 外延层的最好水平.

2 实验

实验样品是利用超高真空化学气相沉积(UHV/

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60676027, 50672079, 60336010), 福建省重点科技项目(批准号:2006H0036)和教育部回国留学人员启动基金资助项目

[†] 通信作者. Email: lich@xmu.edu.cn

2007-07-10 收到, 2007-08-04 定稿

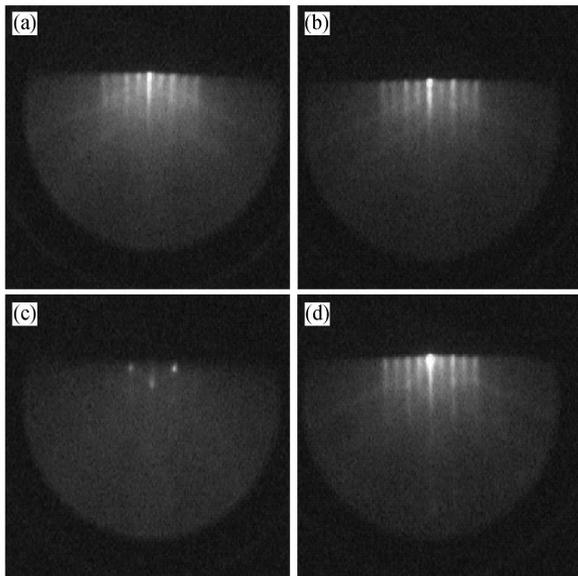


图1 生长过程中的原位 RHEED 监控 (a)生长完 Si 缓冲层后;(b)生长完 SiGe 缓冲层后;(c)生长完低温 Ge 缓冲层后;(d)生长完高温 Ge 层后
Fig.1 In situ RHEED pattern during growth (a) After Si buffer layer deposition; (b) After SiGe buffer layer deposition; (c) After low temperature Ge buffer layer deposition; (d) After high temperature Ge growth

CVD)系统制备的.本底真空度可达 1×10^{-7} Pa,配有原位反射高能电子衍射仪(RHEED)监控生长过程.生长气源为高纯 Si_2H_6 和 GeH_4 .100mm p型Si(100)衬底(电阻率为 $12 \sim 18 \Omega \cdot \text{cm}$)经过标准RCA清洗后传入生长室,缓慢加热衬底到 850°C 保持30min,去除衬底氧原子等形成清洁的生长表面,真空保持在 5×10^{-6} Pa以下.去O后降低衬底温度到合适的值即可开始外延生长.生长了两个样品.样品070614的结构为:先在 750°C 下生长300nm Si缓冲层;再把温度降低到 450°C 生长80min SiGe缓冲层,厚度约为50nm,Ge的组分约为0.23;然后将温度降低到 350°C 生长4h低温Ge层,设计厚度为50nm.通过调整 Si_2H_6 和 GeH_4 的流量比和生长时间来控制SiGe层的组分和厚度.样品070615是在样品070614的基础上继续生长高温Ge层得到的.生长完低温Ge层后,将温度升高到 600°C ,继续生长4.5h高温Ge层.测得的外延Ge层的总厚度约为550nm.采用原子力显微镜(日本SII Nano Technology公司,轻敲模式)、X射线双晶衍射仪(英国Bede公司D1系统,X射线源为 $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 0.15406\text{nm}$)和Raman测试仪(英国Renishaw公司,激光波长为 $\lambda = 514.5\text{nm}$)和位错腐蚀溶液对样品的表面形貌和晶体质量进行了测试表征.

3 结果与讨论

图1为生长过程中代表性的RHEED图.图1(a)和(b)分别为生长完Si缓冲层和低温SiGe缓冲层后的图案, 2×1 条纹清晰明亮,还出现了Kikuchi线,表面平整.生长完低温Ge层后,RHEED图案(见图1(c))变

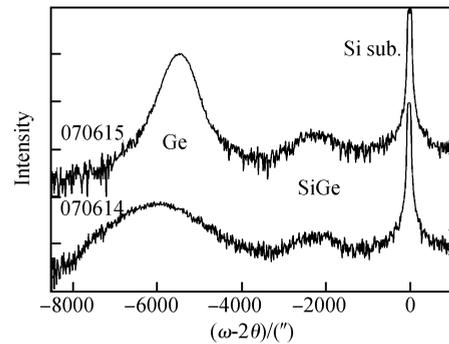


图2 SiGe缓冲层上的低温Ge层(样品070614)和高温Ge外延层(样品070615)(004)面X射线双晶衍射图(扫描模式为 $\omega-2\theta$)

Fig.2 $\omega-2\theta$ X-ray diffraction profiles of low-temperature Ge on SiGe buffer layer (sample 070614) and high temperature Ge epilayer (sample 070615) around the (004) plane

得模糊,并且出现了点状,此时样品表面起伏严重.生长完高温Ge层后(见图1(d)),重新出现了清晰的 2×1 条纹和Kikuchi线,表面重新变得平整(与AFM观察结果一致,见图3).

采用X射线双晶衍射仪对Ge层的晶体质量和应变状况进行了测试分析.图2为样品070614和070615的XRD曲线,扫描模式为 $\omega-2\theta$,扫描晶面为(004)对称面.在图中可观察到Si衬底峰,低温SiGe层衍射峰和外延Ge层衍射峰.低温Ge的峰位比完全弛豫的Ge峰位向小角度移动,说明低温Ge层并没有完全弛豫,弛豫度为89%,处于压应变状态.半高宽为 $1490''$,说明在低温Ge层中存在明显的位错和缺陷.生长完高温Ge层,半高宽减小到 $530''$,虽然半高宽随外延层厚度增加而减小,但是仍可看出,高温Ge层的晶体质量有了很大提高.同时发现Ge层受到张应变,这是由于Ge的热膨胀系数比Si大,从生长时的高温冷却到室温,在Ge层中产生了张应力.与完全弛豫的Ge的衍射峰相比,张应力的大小约为0.2%.

图3是Ge样品的Raman谱,激光波长为 $\lambda = 514.5\text{nm}$.样品070614和070615的Ge-Ge模峰位分别为 302.6 和 299.8cm^{-1} .样品070615在 380cm^{-1} 出现

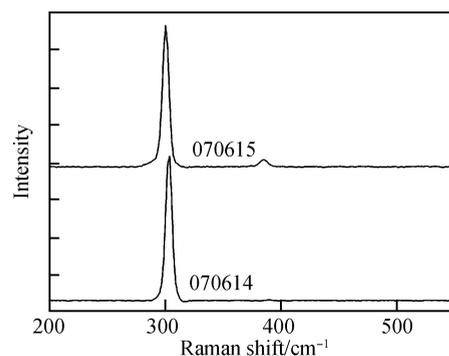


图3 SiGe缓冲层上的低温Ge(样品070614)和高温Ge外延层(样品070615)的Raman测试谱图(激光波长为 $\lambda = 514.5\text{nm}$)

Fig.3 Raman spectra of low temperature Ge on SiGe buffer layer (sample 070614) and high temperature Ge epitaxial layer (sample 070615) (laser wavelength $\lambda = 514.5\text{nm}$)

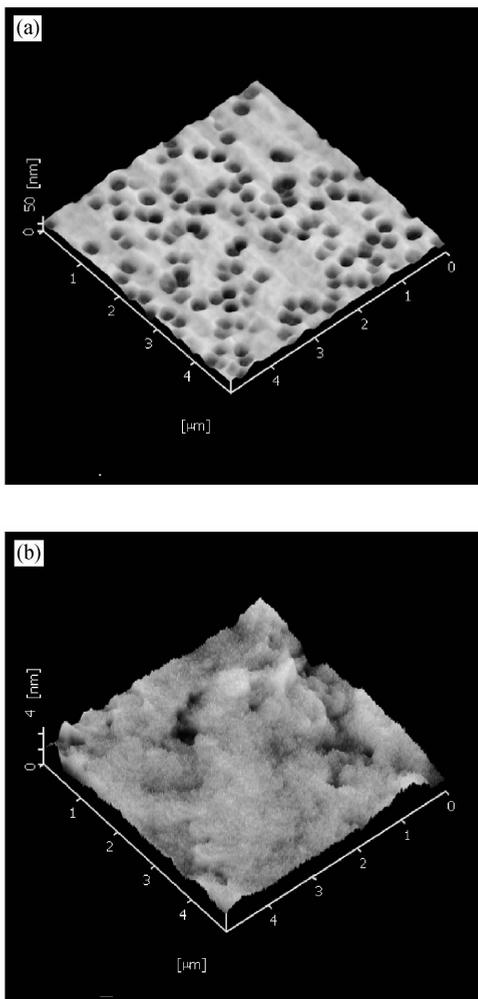


图 4 轻敲模式下原子力显微镜图(扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) (a)样品 070614, SiGe 缓冲层上的低温 Ge 层; (b)样品 070615, 高温 Ge 层 高度坐标分别为 50 和 4nm, 表面粗糙度分别为 12 和 0.9nm.

Fig. 4 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ tapping mode AFM images of the surface of the samples (a) Sample 070614, low-temperature Ge on SiGe buffer layer; (b) Sample 070615, high-temperature Ge on low temperature Ge and SiGe buffer layer. Vertical scan and RMS roughness are 50 and 4nm, 12 and 0.9nm, respectively.

了一个小峰,被认为是 Ge 的二级 Raman 峰^[14]. 完全弛豫的 Ge 层, Ge-Ge 模的峰位为 300.8cm^{-1} ^[15], 表明我们生长的 Ge 层中存在应力. 根据公式 $\omega(\text{cm}^{-1}) = \omega_0 - b\epsilon_{\parallel}$, $\omega_0 = 300.8$, $b = 400$ ^[15]. 低温 Ge 层的样品(070614)弛豫度为 89%, Ge 受压应力; 而生长了高温 Ge 层的样品(070615)弛豫度超过 100%(106%), 说明 Ge 层受到张应力, 张应力大小为 0.24%. Raman 谱测试的应变状态与 XRD 测试结果非常一致. 样品 070614 和 070615 Ge-Ge 模的半高宽分别为 5.2 和 5.5cm^{-1} , 表明晶体质量很好.

采用原子力显微镜表征了 Ge 层表面形貌, 如图 4 所示, 轻敲模式扫描, 扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. 在 SiGe 层上外延的低温 Ge 层(如图 4(a)所示)形成了很多深坑, 表面粗糙度高达 12nm. 低温 Ge 层生长在低温 SiGe 缓冲层上, 生长过程中没有发现成岛(RHEED 图案几乎都是 2×1 条纹), 造成深坑的原因可能是低温下生长

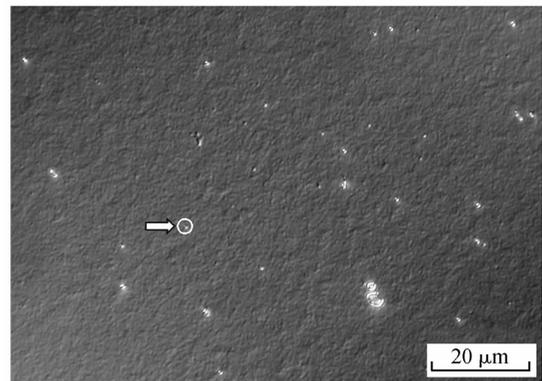


图 5 位错腐蚀液腐蚀后的 070615 样品表面 Nomarski 光学显微镜图
Fig. 5 Nomarski optical image of the etched surface of sample 070615

初期 Ge 在 SiGe 缓冲层上选择性成核. 在低温 Ge 层上外延生长完高温 Ge 后(如图 4(b)所示), 表面变得非常平坦, 测得的不同区域表面粗糙度均为 0.9nm, 完全满足器件制作的需要. 用位错腐蚀液腐蚀后的表面, 在 Nomarski 光学显微镜下观测的典型结果如图 5 所示, 图中箭头所示为典型的位错腐蚀坑. 在表面没有观察到由于失配位错引起的 cross-hatch 图形, 对 11 个区域测量的结果进行平均, 得到的线位错坑密度约为 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$. 比 Loh 等人^[13]生长的样品的位错密度($6 \times 10^6\text{cm}^{-2}$)降低了一个数量级.

4 结论

采用 UHV/CVD 设备, 结合 $\text{Si}_{0.77}\text{Ge}_{0.23}$ 和低温 Ge 缓冲层, 在 Si 衬底上外延生长出高质量的厚 Ge 层. 测试结果表明, 厚 Ge 层具有良好的结晶质量和平整的表面, 表面粗糙度仅为 0.9nm. X 射线双晶衍射和 Raman 谱测得的半高宽分别为 530 和 5.5cm^{-1} . 线位错密度小于 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$. Ge 层由于热失配受到一定的张应力, 约为 0.2%. 该材料将为 Si 基集成高速电子和光电子器件提供重要的平台.

参考文献

- [1] Minjoo L L, Eugene A F, Mayank T B, et al. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *J Appl Phys*, 2005, 97(1): 011101
- [2] Colace L, Masini G, Galluzzi F, et al. Metal-semiconductor-metal near-infrared light detector based on epitaxial Ge/Si. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(24): 3175
- [3] Luo G, Hsieh Y C, Chang H E, et al. High-speed GaAs metal gate semiconductor field effect transistor structure grown on a composite Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si substrate. *J Appl Phys*, 2007, 101(8): 084501
- [4] 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. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(14): 1718
- [5] Oh J, Campbell J C, Thomas S G, et al. Interdigitated Ge p-i-n photodetectors fabricated on a Si substrate using graded SiGe buffer layers. *IEEE J Quantum Electron*, 2002, 38(9): 1238

- [6] Luo G, Yang T H, Chang E Y, et al. Growth of high-quality Ge epitaxial layers on Si (100). *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L517
- [7] Huang Z, Kong N, Guo X, et al. 21-GHz-bandwidth germanium-on-silicon photodiode using thin SiGe buffer layers. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 2006, 12(6): 1450
- [8] Luan H C, Lim D R, Lee K K, et al. High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(19): 2909
- [9] Hartmann J M, Abbadie A, Papon A M, et al. Reduced pressure-chemical vapor deposition of Ge thick layers on Si(001) for 1.3-1.55 μm photodetection. *J Appl Phys*, 2004, 95(10): 5905
- [10] Halbax M, Bouchier D, Yam V, et al. Kinetics of Ge growth at low temperature on Si(001) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2005, 97(6): 064907
- [11] Olubuyide O O, Danielson D T, Kimerling L C, et al. Impact of seed layer on material quality of epitaxial germanium on silicon deposited by low pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2006, 508(1/2): 14
- [12] Nakatsuru J, Date H, Mashiro S, et al. Growth of high quality Ge epitaxial layer on Si(100) substrate using ultra thin $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ buffer. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2006, 891: EE07-24.01
- [13] Loh T H, Nguyen H S, Tung C H, et al. Ultrathin low temperature SiGe buffer for the growth of high quality Ge epilayer on Si(100) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(9): 092108
- [14] Weinstein B A, Cardona M. Second-order Raman spectrum of germanium. *Phys Rev B*, 1973, 7: 2545
- [15] Tan P H, Brunner K, Bougeard D, et al. Raman characterization of strain and composition in small-sized self-assembled Si/Ge dots. *Phys Rev B*, 2003, 68(12): 125302

Growth of Thick Ge Epitaxial Layers with Low Dislocation Density on Silicon Substrate by UHV/CVD*

Zhou Zhiwen¹, Cai Zhimeng¹, Zhang Yong¹, Cai Kunhuang¹, Zhou Bi¹, Lin Guijiang¹,
Wang Jianyuan¹, Li Cheng^{1,†}, Lai Hongkai¹, Chen Songyan¹,
Yu Jinzhong², and Wang Qiming²

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

(2 State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Thick Ge epitaxial layers are grown on Si(001) substrates with low temperature buffer layers with ultra-high vacuum chemical vapor deposition systems using Si_2H_6 and GeH_4 as precursors. The deposition process of the Ge layer on Si is investigated in real time by reflection high-energy electron diffraction, and the quality of the Ge layer was evaluated by atomic force microscopy, double crystal X-ray diffraction (XRD), and Raman measurement. The root-mean-square surface roughness of the Ge epilayer with a thickness of 550nm is less than 1nm and the full-width-at-half maximum of the Ge peak of the XRD profile and the Ge-Ge mode of the Raman spectra are about $530''$ and 5.5cm^{-1} , respectively. These measurements indicate that the Ge epitaxial layer is of good quality. The etch pit density related to threading dislocations is less than $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$. This is a promising material for Si-based long wavelength photodetectors and electronic devices

Key words: Ge/Si heteroepitaxy; relaxed buffer; Ge

EEACC: 0520F; 2520C; 0550

Article ID: 0253-4177(2008)02-0315-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60676027, 50672079, 60336010), the Key Project for Science and Technology of Fujian Province (No. 2006H0036), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry

† Corresponding author. Email: lich@xmu.edu.cn

Received 10 July 2007, revised manuscript received 4 August 2007