

金属诱导生长法在 Ni 硅化物上异质生长多晶 GeSi 薄膜^{*}

吴贵斌 叶志镇[†] 赵 星 刘国军 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用金属 Ni 诱导与超高真空化学气相沉积相结合的方法,低温下在氧化 Si 衬底上制备出了多晶 GeSi 薄膜.利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜等对多晶 GeSi 薄膜的晶体质量、表面形貌进行了表征,研究了在 Ni 上生长多晶 GeSi 的生长方式及表面形貌随生长参数变化的规律.结果表明,在温度高于 510 时,Ni 金属诱导作用明显;生长压强为 10Pa 时,多晶 GeSi 能够形成连续致密的薄膜,而采用先低压(0.1Pa)后高压(10Pa)的生长方式,多晶 GeSi 呈现分离的晶须状,晶须尺寸多在 100nm 以上.

关键词: 金属诱导生长; 超高真空化学气相沉积; 异质生长; NiSi 化物

PACC: 8115H; 6855

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)04-0721-04

1 引言

由于多晶 GeSi 具有较高的载流子迁移率^[1]以及禁带宽度随 Ge 含量变化^[2]等优点,已成为目前研究的热点之一.它不仅可用于深亚微米 COMS 领域^[3],而且在光电子方面,与多晶 Si 相比,具有更高的光电转换效率^[4].

金属诱导结晶方法^[5]在制备多晶 Si,GeSi 薄膜方面有其自身的优势.该技术是将 Ni^[6,7]等金属薄膜沉积在非晶 Si,SiGe 薄膜上,在一定退火温度下,Ni 等金属通过扩散与非晶薄膜反应生成 Si 化物,由于 NiSi 化物与 Si,GeSi 的晶格常数接近,使得非晶 Si,GeSi 可以以此 Si 化物为籽晶通过键的断裂以及重新结合来实现晶化.与固相结晶法相比,该技术可以在较低的退火温度下,实现较快的结晶.但是由于该方法是通过 Ni 扩散来实现结晶,因此薄膜中存在较为严重的金属污染,而且在多数情况下由于使用绝缘衬底,在制作肖特基结等器件时,多晶 GeSi 薄膜的电极只能制作在同一侧.为了解决以上问题,一种被称作金属诱导生长(MIG)的^[8]技术受到了研究者们的重视.这种技术是将预淀积的 Ni,Co 金属层作为种子层(seed-layer),在淀积 Si 或 SiGe 时,沉积到金属层上的 Si 或 SiGe 会与 Ni,Co 发生固相反应生成 Si 化物,并最终形成稳定的 NiSi₂ 相.由于多晶 GeSi 与 NiSi₂ 晶格常数接近,多晶 GeSi

较易在 NiSi₂ 上成核生长,目前采用该方法已能够生长晶粒尺寸大于 100nm 的多晶 Si 薄膜^[9].与金属诱导结晶方法相比,由于 Ni 在反应中不断转化为 NiSi 化物,因此 SiGe 薄膜中 Ni 的含量很低;另外生成的 NiSi 化物本身具有很低的薄层电阻,从而在制作肖特基结型器件时,可以作为器件一端的欧姆接触.

目前我们已采用 MIG 与 UHVCVD 相结合的方法,在热氧化 Si 衬底上低温生长了晶粒尺寸均匀、连续的多晶 GeSi 薄膜,晶粒尺寸可达到 500nm 以上.本文主要研究采用不同生长条件来控制多晶 GeSi 薄膜的生长,以实现多晶 GeSi 的可控生长,为多晶 GeSi 在太阳能电池等光电领域的进一步应用打下良好的基础.

2 实验

选用 n 型、电阻率为 10⁻³·cm 的(100)Si 片作为衬底,先利用氧化炉在 1100 下热氧化一层厚为 300nm 的 SiO₂ 层;再利用电子束蒸发的方法在氧化好的 Si 片上蒸镀一层厚为 30nm 的金属 Ni 层,然后立即放入自行研制的超高真空化学气相沉积系统中^[10],生长多晶 GeSi 薄膜.该系统与 UHV/CVD^[11]设备相比,生长室的本底真空为 10⁻⁸Pa.实验进行前已经过长时间的烘烤,以纯 SiH₄ 及 10% 的 GeH₄ (与 H₂ 混和)为气源,生长温度在 400

^{*} 国家科技部攀登计划(批准号:981101040),浙江省计划(批准号:991110535)资助项目

[†] 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn

2005-08-18 收到,2005-10-27 定稿

~ 650 范围内,生长时间均为 1h,生长压强在 0.1 ~ 10Pa 范围内.生长结束后对样品进行了 XRD 和 SEM 等测试,以观测生长条件对样品结晶质量和表面形貌的影响.

3 结果与讨论

首先对已镀 Ni 及未镀 Ni 的氧化 Si 衬底上生长 GeSi 样品的结晶质量进行了比较,GeSi 样品的生长温度均为 510 ,生长压强为 10Pa,如图 1 所示.可以看出镀 Ni 衬底上生长的 GeSi 薄膜为多晶态,图中 28.2°,47.0°和 56.0°的峰位分别对应着 SiGe(111),SiGe(220)和 SiGe(311);而在无 Ni 情况下,GeSi 薄膜生长 1h 的 XRD 图中未见任何明显的峰,说明 GeSi 薄膜基本处于非晶态,Ni 的存在促使多晶 SiGe 薄膜的生长,而在无 Ni 情况下,生长的 GeSi 处于非晶态.

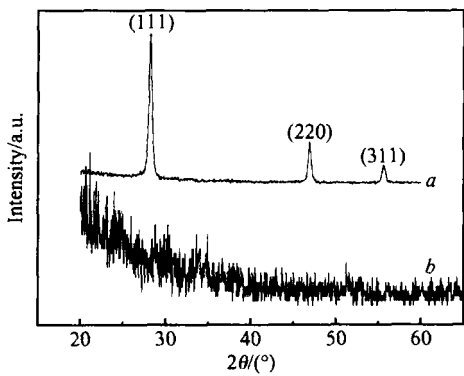


图 1 多晶 GeSi 样品的 XRD 图谱 a: 镀 Ni 样品;b: 未镀 Ni 样品

Fig.1 XRD spectra showing the effect of the Ni prelayer on the SiGe film structure a:30nm Ni prelayer; b: Without Ni prelayer

为了获得了不同温度下 Ni 对多晶 GeSi 薄膜的诱导情况,对在 480 和 510 、30nm Ni 上生长的样品进行了扫描电镜测试,如图 2 所示.样品测试时,倾斜一定的角度,以获得更好的观测效果.从图可以看到,温度对多晶 GeSi 表面形貌有重要的影响,480 下生长的薄膜不够致密,晶粒较均匀地分布在表面较平坦的非晶薄膜上;510 下,由于生长温度适中,晶粒均匀,无非晶相,形成连续致密的薄膜.图 3 是上述样品对应的 XRD 图,从图中可以看到两个样品均为多晶,其中 28.2°,47.0°和 56.0°附近的峰对应着 SiGe(111),SiGe(220)和 SiGe(311)峰,两个样品的 Ge 含量通过 Vegard 公式计算得到分别约为 9%和 10%.结合 SEM 图,说明在 Ge 含量基本相同的情况下,480~510 范围内,随着温度升高,Ni 对晶粒尺寸、表面形貌以及晶体质量的影

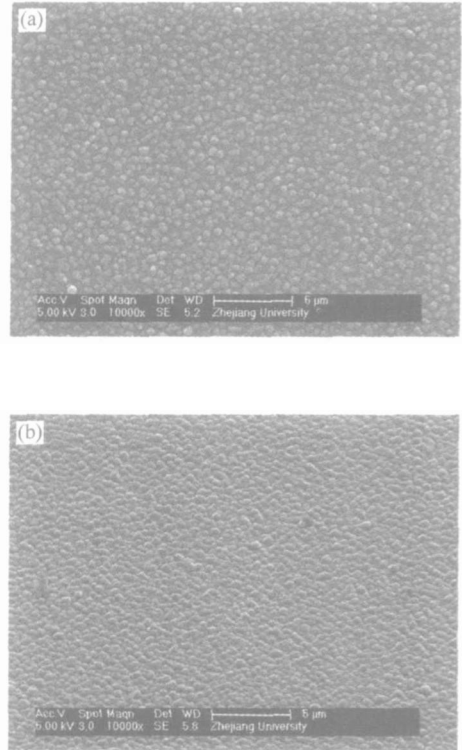


图 2 不同温度下在镀 Ni 氧化硅片上生长多晶 GeSi 的 SEM 图像 (a) 480 ;(b) 510

Fig.2 SEM images of Poly-SiGe films grown on Ni interlayers at different deposition temperature (a) 480 ;(b) 510

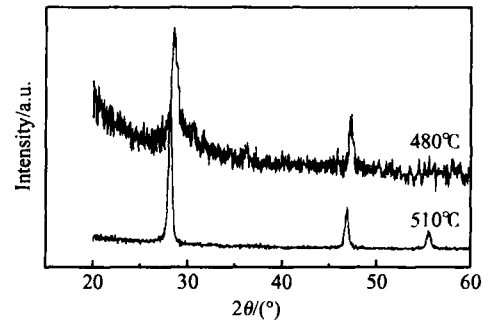


图 3 不同温度下镀 Ni 衬底上多晶 GeSi 样品的 XRD 谱 Fig.3 XRD spectra of poly-SiGe films grown on Ni interlayers at different temperatures

响也越大.为了进一步研究温度与晶粒尺寸的关系,对在 400 ~ 650 之间生长的样品进行了 SEM 测试,并总结了生长温度与晶粒尺寸的关系,见图 4.从图中可以看到,晶粒尺寸随温度变化经历了 3 个阶段.当温度低于 450 时,金属 Ni 诱导对晶粒尺寸的变化并不明显,此时晶粒尺寸多与 SiGe 薄膜自身的生长条件有关;温度在 450 ~ 510 时,属于过渡过程,这时 Ni 诱导作用日趋明显,从 SEM 图中

可以看到明显的晶粒,晶粒尺寸也迅速增加;当温度超过 510 以上时,SiGe 薄膜晶粒尺寸完全由在 Si 化物上成核决定,晶粒尺寸基本保持不变,形成连续均匀的薄膜.

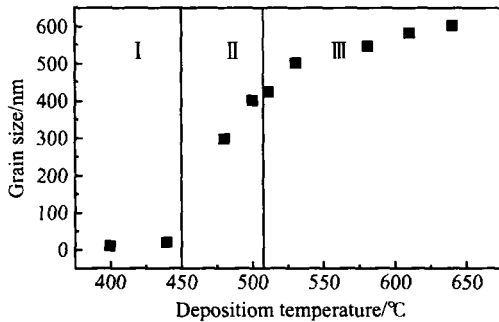


图 4 生长温度与晶粒尺寸关系

Fig. 4 Dependence of grain size on the deposition temperature

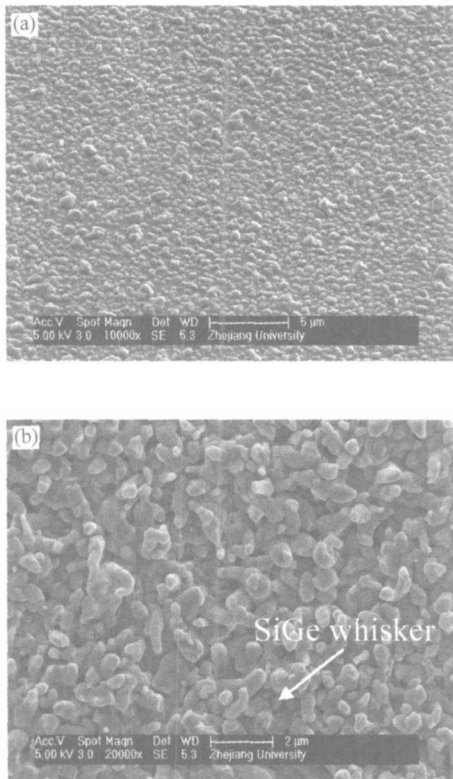


图 5 采用不同生长方式生长多晶 GeSi 样品的 SEM 图像 (a)生长压强为先 10Pa,后降至 0.1Pa; (b)生长压强为先 0.1Pa,后升至 10Pa

Fig. 5 SEM images of poly-SiGe films grown on Ni interlayers at different growth modes (a) High-low pressure growth mode; (b) Low-high pressure growth mode

图5是在530 时采用两种不同生长方式获得

的多晶 GeSi 的扫描电镜图.两种生长方式的区别在于生长压强的改变,采用先高压(10Pa)后低压(0.1Pa)生长的 GeSi 样品的表面形貌与图 2 样品的表面形貌类似,说明采用这种方式生长与恒定压强在 10Pa 生长对表面形貌产生相同的影响;而采用先低压(0.1Pa)后高压(10Pa)生长的 GeSi 样品的 SEM 图中出现了尺寸较大的晶须,晶须尺寸多在 100nm 以上,并且晶须与晶须之间相分离.

通过以上测试可以看到,随着生长条件的改变,在镀 Ni 衬底上生长多晶 GeSi 表面形貌截然不同.这是因为 GeSi 原子在 NiSi 化物上的生长属于异质生长,最初沉积到 Ni 上的 SiGe 原子与 Ni 原子发生固相反应生成了 NiSi 化物,随着反应的进行,金属 Ni 不断地被消耗,直至所有 Ni 都转变成 NiSi 化物,由于 NiSi 化物与 Ge 含量小于 20% 的 SiGe 的晶格失配小于 1%,有利于 SiGe 在 NiSi 化物上成核外延生长,因而开始时 SiGe 以 layer-by-layer 的方式生长,此时生长的 SiGe 表面形貌以及晶向只与 NiSi 化物表面形貌与晶向有关;随着生长的进行,薄膜存在应变,应变能随着膜厚的增加而增加,当薄膜厚度超过一定值时,薄膜的生长方式由 layer-by-layer 方式转变成 Stranski-Krastanov 方式,应力释放,产生失配位错.应力释放产生的缺陷从 SiGe/NiSi 界面延伸到薄膜表面,导致在缺陷附近沉积速率加快,因而形成岛状,当气相中有更多的 SiGe 时, SiGe 原子会优先选择在岛处沉积,导致小岛生长加快,形成晶须状.

基于以上分析,对图 2 与图 5 (b) 的表面形貌进行解释.图 2 样品的生长压强较高,温度合适,因而成核密度很大,尽管晶粒与晶粒之间有很多的缺陷,但是由于成核密度大,生长速率较快,多晶 GeSi 能较快形成连续的薄膜,之后薄膜保持连续的表面形貌,不会形成岛状;而图 5 (b) 的样品由于生长开始时压强较低,成核密度小,生长速率慢,而缺陷密度高,当薄膜厚度超过临界值时,薄膜生长方式从 layer-by-layer 方式转变成 Stranski-Krastanov 方式.沉积在表面的 SiGe 有足够的扩散距离,在表面位错处优先成核生长,导致表面出现岛状,表面变得粗糙,一旦岛状稳定后,表面形貌维持不变,当生长压强增加到 10Pa 时,大多数沉积到表面的 SiGe 原子会首先沉积在薄膜的凸起处,使得岛的生长速率快于周围 SiGe 的速率,形成晶须状结构.

以上分析说明,应力弛豫是产生晶须状多晶 GeSi 的驱动力,而采用 MIG 与薄膜生长相结合的方法,通过应力释放,可以实现多晶 GeSi 的可控生长,使获得均匀分布的晶须状多晶 GeSi 成为可能.

4 结论

首次采用 Ni 金属诱导与化学气相沉积相结合的方法低温制备了多晶 SiGe。该方法的优点在于 GeSi 薄膜结晶与薄膜生长同时进行,不需要长时间退火。而且生长温度低于 600 °C,衬底完全可以采用廉价的玻璃替代 Si 片,降低了制备成本。通过对多晶 SiGe 薄膜的晶体质量和表面形貌测试,可知在 450 °C 以上,Ni 对多晶 GeSi 生长的影响随着温度的升高而变大。在 SiGe/NiSi 异质结构中,应力释放是影响多晶 GeSi 表面形貌的原动力,导致多晶 GeSi 在 NiSi 化物上生长可以有两种机制。当生长压强适中时(10 Pa),能够形成连续、晶粒尺寸均匀致密的薄膜;而采用先低压(0.1 Pa)后高压(10 Pa)生长时,会导致分离的晶须状表面形貌,晶须尺寸大于 100 nm。为可控多晶 GeSi 膜在微电子、光电子领域内的应用打下了良好的基础。

参考文献

- [1] Jelenkovic E V, Tong K Y, Cheung W Y, et al. Low temperature doping of poly-SiGe films with boron by cosputtering. *Thin Solid Films*, 2000, 368:55
- [2] Xie Y H. SiGe field effect transistors. *Mater Sci Eng*, 1999, 25:89
- [3] Clifton P A, Lavelle S J, Neill A G. Sub-micron strained Si:

- SiGe heterostructure MOSFETs. *Microelectronics Journal*, 1997, 28:691
- [4] Healy S A, Green M A. Efficiency enhancements in crystalline silicon solar cells by alloying with germanium. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 1992, 28(3):273
- [5] Hayzelden C, Batstone J L. Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films. *J Appl Phys*, 1993, 73:8279
- [6] Dimova-Malinovska D, Angelov O, Sendova-Vassileva M, et al. Polycrystalline silicon thin films obtained by Ni-induced crystallization on glass substrate. *Vacuum*, 2004, 76:151
- [7] Kawazu Y, Kudo H, Onari S, et al. Low-temperature crystallization of hydrogenated amorphous silicon induced by nickel silicide formation. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29:2698
- [8] Ji Chunhai, Anderson W A. Metal-induced growth Si nanostructures for large-area device applications. *IEEE Trans Electron Devices*, 2003, 50:1885
- [9] Gulians E A, Anderson W A. Study of dynamics and mechanism of metal-induced silicon growth. *J Appl Phys*, 2001, 89:4648
- [10] Wu Guibin, Ye Zhizhen, Cui Jifeng, et al. Sub-micron silicon epilayer deposited by a novel ultrahigh vacuum chemical deposition system and fabrication of high frequency device. *Journal of Zhejiang University*, 2004, 38:1248 (in Chinese) [吴贵斌,叶志镇,崔继峰,等. UHV/CVD 生长亚微米薄 Si 外延层及其高频器件的研制. *浙江大学学报*, 2004, 38:1248]
- [11] Ye Zhizhen, Huang Jingyun. Characterization and growth of germanium-silicon epitaxial layers by UHV/CVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(1):30 (in Chinese) [叶志镇,黄靖云. Si 上超高真空 CVD 生长 SiGe 外延层及其特性研究. *半导体学报*, 1999, 20(1):30]

Metal-Induced Grown Poly-SiGe by SiGe Heteroepitaxy on Ni Disilicide^{*}

Wu Guibin, Ye Zhizhen[†], Zhao Xing, Liu Guojun, and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Poly-SiGe films are prepared using a metal-induced growth technique with an ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV/CVD) system at low temperatures. The crystal quality and surface morphology of the poly-SiGe films are characterized by XRD and SEM. The influences of various growth parameters on the surface morphology of the poly-SiGe films are investigated. It is shown that when the growth temperature is above 510 °C, Ni has a great effect on the poly-SiGe growth. Uniform films are obtained at 10 Pa, while densely packed SiGe whiskers are formed when adopting a low-high pressure growth mode.

Key words: metal-induced growth; UHV/CVD; heteroepitaxy; Ni disilicide

PACC: 8115H; 6855

Article ID: 0253-4177(2006)04-0721-04

^{*}Project supported by the Climbing Program of the Ministry of Science and Technology of China (No. 981101040) and the Program of Zhejiang Province (No. 991110535)

[†]Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn

Received 18 August 2005, revised manuscript received 27 October 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics