

Si_{1-x}Ge_x : C 缓冲层上 Ge 薄膜的 CVD 外延生长*

王荣华 韩平[†] 夏冬梅 李志兵 韩甜甜 刘成祥 符凯 谢自力 修向前
朱顺明 顾书林 施毅 张荣 郑有料

(南京大学物理系 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用化学气相沉积方法, 在 Si(100) 衬底上生长 Si_{1-x}Ge_x : C 合金作为缓冲层, 继而外延生长了 Ge 晶体薄膜. 根据 AES 测量结果可以认为, 缓冲层包括由衬底中的 Si 原子扩散至表面与 GeH₄, C₂H₄ 反应而生成的 Si_{1-x}Ge_x : C 外延层和由 Si_{1-x}Ge_x : C 外延层中 Ge 原子向衬底方向扩散而形成的 Si_{1-x}Ge_x 层. 缓冲层上外延所得 Ge 晶体薄膜取向较为单一, 其厚度超过在 Si 上直接外延 Ge 薄膜的临界厚度, 且薄膜中的电子迁移率与同等掺杂浓度 (1.0 × 10¹⁹ cm⁻³) 的体 Ge 材料的电子迁移率相当.

关键词: 化学气相沉积; Si_{1-x}Ge_x : C 缓冲层; Ge 薄膜

PACC: 3320F; 3320R; 8115

中图分类号: TN304. 055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0151-04

1 引言

在 Si 上外延生长 Ge 和高 Ge 组分的 Si_{1-x}Ge_x 合金, 可以用于具有高截止频率 (> 100GHz^[1]) 的 Si_{1-x}Ge_x/Si 异质结双极型晶体管和长波探测器等新型器件的制造和研究. 但由于 Ge 和 Si 之间的固有晶格失配率达 4.2%, 直接在 Si 衬底上外延 Ge 易引入失配位错, 难以获得高质量的单晶 Ge 薄膜. 因此, 许多报道采用 Ge 组分渐变的 Si_{1-x}Ge_x 作为缓冲层, 以减少因晶格失配带来的晶体缺陷, 从而提高晶体质量. Fitzgerald 等人^[2] 报道了用分子束外延方法, 在 Si 上以恒定的渐变速率 (10% Ge/μm) 淀积 Ge 组分渐变的 Si_{1-x}Ge_x 作为缓冲层, 继而获得了高质量的 Ge 薄膜; Currie 等人^[3] 报道了用化学气相沉积 (CVD) 方法外延生长 Ge 组分渐变的 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层, 当 Ge 的浓度达到 50% 时, 对外延膜表面进行化学抛光, 然后以同样的速率继续外延直至纯 Ge, 该方法可以大大减小外延层中线位错的密度.

Ge 组分渐变的掺 C 的 Si_{1-x}Ge_x 合金薄膜 (Si_{1-x}Ge_x : C) 同样可以作为 Si 上外延 Ge 薄膜的理想缓冲层. 在 Si_{1-x}Ge_x 合金中掺入少量 C (< 10²⁰ at. cm⁻³) 可以有效抑制 Si_{1-x}Ge_x 中 B 原子的扩散^[4,5], 从而有效提高器件性能. C 的掺入还可以调节 Si, Ge 间的应变, 实现应变弛豫, 以提高缓冲层的晶体质量.

本工作用 CVD 方法在 Si(100) 衬底上外延生长掺 C 的 Si_{1-x}Ge_x 合金 (Si_{1-x}Ge_x : C), 并以之作为缓冲层外延生长 Ge 单晶薄膜; 分析了 Si_{1-x}Ge_x : C 缓冲层的生长过程及其对外延 Ge 薄膜晶体质量的影响.

2 实验

用 CVD 方法在 Si(100) 衬底上生长 Si_{1-x}Ge_x : C 合金缓冲层, 继而外延生长 Ge 薄膜, 衬底的电阻率为 100Ω · cm. 生长前对衬底作如下处理: 用浓硫酸和双氧水按 4 : 1 的比例清洗, 经 5% HF 溶液 (HF : H₂O) 腐蚀 10s, 用 N₂ 吹干后放入 CVD 反应腔中. 外延生长中以 GeH₄ 为 Ge 源, C₂H₄ 为 C 源, H₂ 为载气. 外延生长时总压强控制在 20 ~ 23Pa, Si_{1-x}Ge_x : C 缓冲层的生长温度为 750℃, 生长时间为 50min; Ge 薄膜生长温度为 570℃, 生长时间为 50min, 生长速率约为 1.2nm/min.

分别用 X 射线衍射 (XRD)、喇曼散射光谱 (Raman)、扫描电子显微镜 (SEM) 和俄歇电子能谱 (AES) 等方法对所得 Ge/Si, Si_{1-x}Ge_x : C/Si, Ge/Si_{1-x}Ge_x : C/Si 样品的结构特征进行表征测量, 样品的电学输运参数通过霍尔效应 (Hall) 测量得到.

3 结果与讨论

在 Ge/Si_{1-x}Ge_x : C/Si 样品的 XRD 谱中 (图

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000068305), 优秀创新研究群体科学基金 (批准号: 60421003), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20050284004) 资助项目

[†] 通信作者. Email: hanping@nju.edu.cn

2005-11-23 收到

1), 除了对应于衬底的 $\text{Si}(400)\text{K}\alpha$, $(400)\text{K}\beta$ 衍射峰 (2θ 分别为 69.1° , 61.6°)^[6,7], 还可以观察到对应于 Ge 外延薄膜的 $\text{Ge}(400)\text{K}\alpha$ 衍射峰 ($2\theta = 65.9^\circ$), 相比于源自外延层的其他峰, 该衍射峰强度大且半峰宽 (FWHM) 很小, 表明所得的 Ge 薄膜的晶体取向较单一, 晶体质量较高. $\text{Ge}(400)\text{K}\alpha$ 衍射峰的形状明显不对称, 其在大角度一侧 ($2\theta = 66.5^\circ$ 附近) 的缓慢下降应与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层中 Ge 组分随深度连续变化而导致的元素分布不均有关, 样品的 AES 测量给出了相应的观测结果. 此外, 因 Si 衬底 ($\text{Si}(200)\text{K}\alpha$), Ge 外延薄膜 ($\text{Ge}(200)\text{K}\alpha$) 及 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层衍射峰的叠加导致 $2\theta = 32.0^\circ$ 附近出现衍射波包.

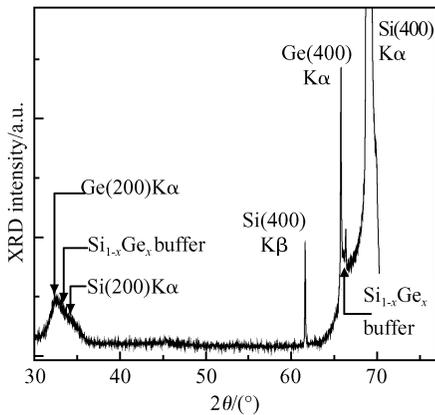


图 1 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectrum of $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si sample

对 Ge/Si 样品进行了 XRD 测量, 在所得到的 XRD 谱中, 除了对应于 Si 衬底的衍射峰外, 没有观察到任何与 Ge 相关的特征衍射峰. 这明显有别于 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的相应结果 (见图 1). 两个样品 XRD 结果的差异表明, Ge 和 Si 之间的晶格失配使得在 Si 上直接生长厚度大于临界厚度^[8]的 Ge 薄膜时, 所得外延薄膜的晶体质量很差, 而在 Si 上先制备 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层, 再生长 Ge 外延层则可以有效提高薄膜的结晶质量.

图 2 显示了 Ge/Si 样品和 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 Raman 散射测量结果. 在 Ge/Si 样品的 Raman 谱中, 仅可观测到来自衬底的 Si-Si 峰 (520cm^{-1} , $\text{FWHM} = 5\text{cm}^{-1}$) 和来自 Ge 外延层的 Ge-Ge 峰 (301cm^{-1} , $\text{FWHM} = 19\text{cm}^{-1}$). 而在 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 Raman 谱中, 除了源自 Si 衬底的 Si-Si 峰 (520cm^{-1} , $\text{FWHM} = 5\text{cm}^{-1}$) 和 Ge 外延层的 Ge-Ge 峰 (301cm^{-1} , $\text{FWHM} = 7\text{cm}^{-1}$), 还可以观测到 567cm^{-1} 处的 Ge-Ge 二级峰和 384cm^{-1} 处一相对较弱的峰, 通过计算可知该峰应源于 Ge 在布里渊区 K 点 TO 和 TA 双声子模的叠

加, 这与 Yang 的观测结果^[9]相符. 比较两个样品的 Raman 谱可以发现: $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 Ge-Ge 峰 (301cm^{-1}) 的强度与 Si-Si 峰相当, 且两者的半峰宽只相差 2cm^{-1} ; 相比之下 Ge/Si 样品的 Ge-Ge 峰 (301cm^{-1}) 强度低、半峰宽大. 这表明在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层上外延所得 Ge 薄膜的晶体质量明显优于直接在 Si 上外延所得的 Ge 薄膜. 这与 XRD 对外延 Ge 薄膜晶体质量的评价结果相符.

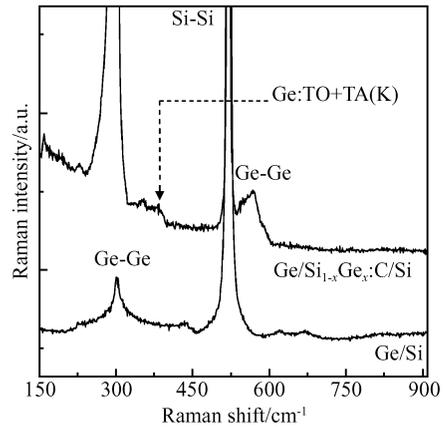
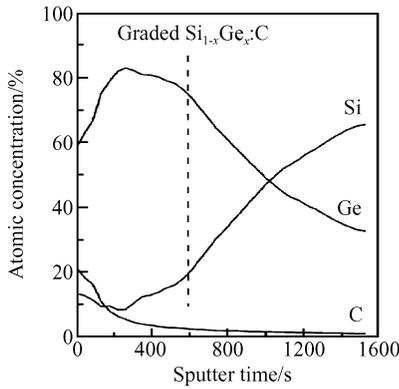


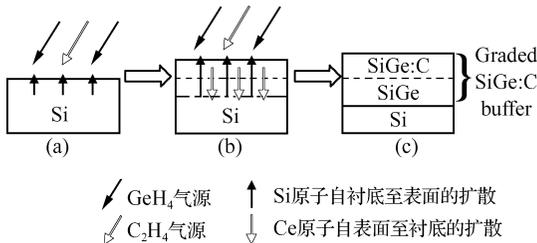
图 2 Ge/Si 样品与 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 Raman 谱
Fig.2 Raman spectra of Ge/Si sample and $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si sample

对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品和 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品进行 AES 测量以观测所制备薄膜中 Ge, Si, C 的百分比浓度 (%) 及其随深度的变化趋势. 图 3 为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品的 AES 谱, 不考虑表面效应所致的测量误差区域, 可以看出 Si 的原子浓度由表面至衬底缓慢线性上升, 当溅射时间超过 600s 后 (图 3 中虚线所示), 上升速率明显加快. 即从表面至衬底方向, 在整个测量区域, Si 原子浓度逐渐上升, 溅射时间约 600s 处存在 Si 原子浓度上升的拐点. 而 Ge 原子浓度则相应地逐渐下降, 溅射时间约 600s 处为 Ge 原子浓度下降的拐点. 溅射时间在 600s 以内, 可以观测到薄膜中 C 原子的存在, 其原子浓度约为 1%. 但因测量仪器背景噪音和表面效应所致的测量误差的存在, 仅根据目前的测量结果 (见图 3) 尚不能准确确定薄膜中 C 的原子浓度及变化趋势. 正是由于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层中 Ge 分布的不均匀, 导致 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品 XRD 谱中 $\text{Ge}(400)\text{K}\alpha$ 衍射峰大角度一侧的展宽 (见图 1).

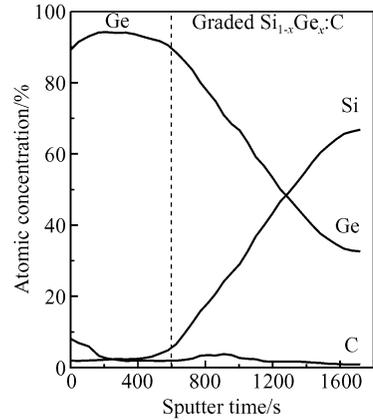
结合 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C/Si 样品中 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层的 AES 测量结果, 对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 缓冲层的生长过程可作如下描述: 在样品表面, Si 与 GeH_4 , C_2H_4 发生反应而生成 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 薄膜, 较高的生长温度 (750°C) 导致衬底中的 Si 原子向表面扩散^[10], 从而维持样品表面 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C 薄膜外延生

图3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 AES 谱Fig.3 AES depth profile of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si sample

长的进行(如图 4(a)所示), $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 外延层厚度约 60nm(由溅射速率和溅射时间得到),其中 Ge 的浓度最高约为 83%(图 3);同时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 外延层中的金属 Ge 原子向衬底方向扩散,以填补 Si 向表面扩散所留下的空位,因而在 CVD 外延的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 薄膜之下形成 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层,如图 4(b)所示.在上述生长过程中,Si 和 Ge 原子的扩散导致缓冲层中 Ge 原子浓度由表面至衬底逐渐降低,而 Si 原子浓度逐渐升高,Si 在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 中和 Ge 在 Si 中扩散系数的差异使缓冲层中 Ge,Si 原子浓度的渐变出现拐点.上述生长过程的结果是,在 Si 衬底上获得了 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层,如图 4(c)所示,其厚度约为 140nm(由 SEM 测得).

图4 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品外延生长模型示意图Fig.4 Proposed epitaxial growth model of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si sample (schematically)

Ge/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 AES 谱(见图 5)显示了在 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上外延生长的 Ge 薄膜中的化学组分,其中 Ge 的原子浓度接近 100%(排除测量中背景噪音所致的误差),而所得 Ge 薄膜的厚度约为 60nm(由溅射速率和溅射时间得到),远超过在 Si 上直接外延 Ge 薄膜的临界厚度.由于 Ge 在表面的分凝^[11],薄膜中 Ge 的分布有别于外延 Ge 薄膜前 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层中 Ge 的分布(见图 3).

图5 Ge/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 AES 谱Fig.5 AES depth profile of Ge/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si sample

室温下(300K)对 Ge/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品进行了 Hall 效应测量,结果显示:所得 Ge 薄膜的导电类型为 n 型,载流子浓度为 $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时,霍尔迁移率 $\mu = 300 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.该数值明显高于同等掺杂浓度下 n 型体 Si 材料的电子迁移率,与同等掺杂浓度下体 Ge 材料的电子迁移率相当^[12].这表明在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上外延所得 Ge 薄膜具有较为理想的电学输运性质.

4 结论

用 CVD 方法在 Si(100)衬底上生长了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层,缓冲层中 Ge 组分由衬底至表面逐渐增加,最高达 0.83.该缓冲层包括因衬底中的 Si 原子扩散至表面与 GeH_4 , C_2H_4 反应而生成的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 外延层和由 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 外延层中 Ge 原子向衬底方向扩散而形成的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层.在所制备的 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上外延生长了晶体取向较为单一的 Ge 晶体薄膜,其厚度超过在 Si 直接外延 Ge 薄膜的临界厚度,薄膜中的电子迁移率与同等掺杂浓度 ($1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 的体 Ge 材料的电子迁移率相当.

参考文献

- [1] Schaffler F. High-mobility Si and Ge structures. *Semicond Sci Technol*, 1997, 12: 1515
- [2] Samavedam S B, Fitzgerald E A. Novel dislocation structure and surface morphology effects in relaxed Ge/Si-Ge (graded) /Si structures. *J Appl Phys*, 1997, 81: 3108
- [3] 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: 1718
- [4] Osten H J, Heinemann B, Knoll D, et al. Effects of carbon on

- boron diffusion in SiGe; principles and impact on bipolar devices. *J Vac Sci Technol B*, 1998, 16:1750
- [5] Osten H J, Knoll D, Rucker H. Dopant diffusion control by adding carbon into Si and SiGe; principles and device application. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 87:262
- [6] Lee K W, Yu K S, Kim Y. Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on Si (001) without carbonization. *J Cryst Growth*, 1997, 179:153
- [7] Liu C W, Sturm J C. Low temperature chemical vapor deposition growth of β -SiC on (100) Si using methylsilane and device characteristics. *J Appl Phys*, 1997, 82:4558
- [8] Bean J C. Silicon-based semiconductor heterostructures: Column IV bandgap engineering. *Proc IEEE*, 1992, 80:571
- [9] Yang B K, Krishnamurthy M, Weber W H. Incorporation and stability of carbon during low-temperature epitaxial growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ($x < 0.1$) alloys on Si(100): microstructural and Raman studies. *J Appl Phys*, 1997, 82:3287
- [10] Vescan L, Stoica T. Room-temperature SiGe light-emitting diodes. *J Lumin*, 1999, 80:485
- [11] Tetelin C, Wallart X, Stievenard D, et al. Evidence of Ge island formation during thermal annealing of SiGe alloys: Combined atomic force microscopy and Auger electron spectroscopy study. *J Vac Sci Technol B*, 1998, 16:137
- [12] Phillips A B. Transistor engineering and introduction to integrated semiconductor circuits. New York: McGraw-Hill, 1962

Chemical Vapor Deposition of Ge Films on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C Buffers*

Wang Ronghua, Han Ping[†], Xia Dongmei, Li Zhibing, Han Tiantian, Liu Chengxiang,
Fu Kai, Xie Zili, Xiu Xiangqian, Zhu Shunming, Gu Shulin, Shi Yi,
Zhang Rong, and Zheng Youdou

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

Abstract: Ge films have been deposited on Si (100) substrates with $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C buffers by chemical vapor deposition method. Based on the results of Auger electron spectroscopy, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C buffers are thought to be consisted of two layers. One is the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C epitaxial layer due to the reaction of GeH_4 , C_2H_4 and Si atoms diffusing from the substrate to the surface, and the other is the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layer due to Ge atoms diffusing from the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C epitaxial layer to the substrate. Ge films grown on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C buffers have a good crystal orientation, with the thickness of the films exceeding the critical thickness of the Ge film deposited on Si directly. The electron mobility of the films equals with bulk Ge materials with the same doping concentration of $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Key words: CVD; $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: C buffers; Ge films

PACC: 3320F; 3320R; 8115

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0151-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000068305), the Distinguished Young Scientist Foundation of China (No. 60421003), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher education of China (No. 20050284004)

[†] Corresponding author. Email: hanping@nju.edu.cn

Received 23 November 2005