

GSMBE 生长掺杂 Si 及 GeSi/Si 合金及其电学性质研究*

刘学锋 刘金平 李建平 李凌霄 孙殿照 孔梅影 林兰英

(中国科学院半导体研究所材料中心 北京 100083)

摘要 用气态源分子束外延法对 Si 及 GeSi/Si 合金进行了 N、P 型掺杂研究, 结果表明, 杂质在外延层中的掺入行为取决于生长过程中乙硅烷与相关掺杂气体的竞争吸附与脱附过程, 所获得的 N 型及 P 型载流子浓度范围分别为 $1.5 \times 10^{16} \sim 4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 及 $1.0 \times 10^{17} \sim 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 基于对 N 型 Si 外延材料中迁移率与杂质浓度、温度的关系, 我们用 Klaassen 模型对实验结果进行拟合, 分析了不同散射机制, 特别是少数载流子电离散射对迁移率的影响 此外, 样品的二次离子谱及扩展电阻分析表明, N、P 型杂质浓度纵向分布较为均匀, 无明显的偏析现象

PACC: 6855

1 引言

外延制备 GeSi/Si HBT 异质结器件材料的主要困难在于生长具有良好结晶完整的 GeSi 合金与控制异质结的掺杂 外延生长技术(如 MBE 和 UHV/CVD 等)的发展已使得生长具有优良特性 GeSi 异质结合金及掺杂成为可能, 然而精确控制合金中的掺杂仍有必要作进一步的研究与改善 在 MBE 中, 采用高温炉蒸发固态 B 原子作为 P 型掺杂能够获得令人满意的结果^[1]; 而用 Sb 作为 N 型掺杂源, 外延层杂质分布却有较明显的表面偏析现象, 借助于低能离子注入能改善 Sb 在外延层中的掺入行为^[2], 但离子注入后的退火有可能降低异质结材料的质量 在 UHV/CVD 中, 用气态硼烷或磷烷作为掺杂源能较好地控制表面偏析现象, 然而其复杂的生长动力学过程使得合金生长速度、组分及掺杂水平难于精确控制, 这就使得用 UHV/CVD 生长一些结构较为复杂的材料如, 量子阱超晶格、应变合金组分梯度等不如 MBE 系统易于控制

气态源分子束外延法(GSMBE)在保留了固态源 MBE 的优点之外, 又引入了气态源磷烷(PH_3)和乙硼烷(B_2H_6)作为掺杂源生长 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质结合金, 因而在合金生长及掺杂控制上具有一定的优越性^[3] 这种方法的主要优点还在于它能够克服 MBE 生长中产生的

* 国家“九五”攻关项目

刘学锋 男, 1963 年出生, 副研究员, 现从事基础半导体材料的化学束外延生长以及 HBT 器件研制

刘金平 男, 1971 年出生, 博士生, 现从事基础半导体材料的化学束外延生长

1997-10-05 收到, 1998-01-19 定稿

分裂缺陷,能够进行选择外延,以及能处由地交换生长源而不需将生长室暴露于大气此外,由于所使用的源中含有氢化物,因而能够利用氢化物裂解后生产的氢原子覆盖于 Si 衬底表面这一特点,达到抑制锗原子表面分凝的作用^[4]。由于 GSMBE 在生长中采用化学分子束输运来控制其生长动力学过程,因此,结晶时的化学反应过程主要发生在晶体表面,从而可以通过各种表面分析手段进行原位监测与分析,了解和控制其生长机理

2 实验过程

我们采用 GSMBE 法成功地生长了应变 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{Si}$ 异质结合金^[5],所使用的源分别是乙硅烷 (SiH_4), 固态锗 (Ge)。同时,用 PH_3 和 B_2H_6 对外延层进行了掺杂研究,所用衬底为掺 B ($3\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$) 及高阻 Si (100) 单面抛光晶片,生长前 Si 衬底用 Shiraki 法腐蚀,然后在稀释的 HF (5%) 中浸入 10 秒钟,取出后放入进样室,装在无钢钼托上。生长前在 RHEED 的监控下加热衬底至 900 除氧化层,20 分钟后可获得明显的 $(2\times 1)-(1\times 2)$ 表面重构图形。GeSi 合金的生长温度为 500~750, SiH_4 流量为 1~5 sccm, Ge 炉温度变化为 1060~1200。生长后样品由霍尔测量,护展电阻分析 (SRA) 及二次离子谱 (SIMS) 测量其掺杂特性

3 结果与讨论

3.1 背景载流子浓度

用 SiH_4 在 Si 衬底上外延生长 Si 层其导电载流子呈 N 型,室温下最低本底霍尔载流子浓度为 $1.5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,所对应的室温电子迁移率为 $800\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为了进一步了解未掺杂样品的补偿度及杂质起因,我们对该样品进行了变温霍尔测量,图 1 为外延层中载流子浓度及迁移率随温度的变化关系,其中,载流子浓度随温度增加指数增大并出现三段不同斜率变化趋势,它们分别反映了不同温度下的杂质电离过程。在杂质电离区,补偿的 N 型半导体中的电中性方程可表达为^[6]

$$\begin{aligned} n(n+N_A)/(N_D-N_A-n) \\ = (N_C/g_D)\exp(-\Delta E_D/k_B T) \end{aligned} \quad (1)$$

式中 n 为电子浓度; N_D 和 N_A 分别为施主杂质浓度和受主杂质浓度; N_C 为导带底等效态密度; g_D 为施主基态简并度; $\Delta E_D = E_C - E_D$, 为导带底与施主能级之差, k_B 为玻尔兹曼常数。若定义 $p = N_D/N_A$ 为半导体材料中的补偿度,则将上式中 N_D , p 及 ΔE_D 作为变化参数对实验结果进行模拟,结果如图 1 中实线所示,所得最佳模拟参数值为 $\Delta E_D = 0.045\text{eV}$, $N_D = 1.5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 及 $p = 100$, 其中, $\Delta E_D = 0.045\text{eV}$ 恰好与元素磷在半导体中的施主能级位置相一致^[7],表明样品中非有意掺入的杂

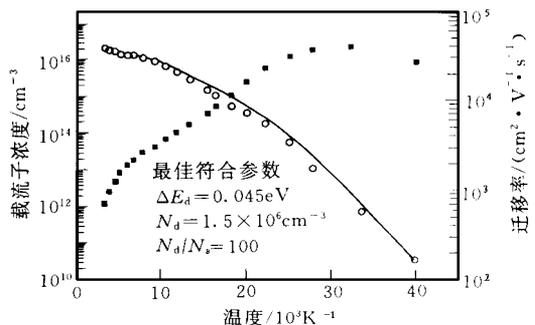


图 1 非有意掺杂 Si 外延层中载流子浓度 (空心圆圈) 及迁移率 (实心方块) 随温度的变化关系

实线为模拟计算结果, SiH_4 流量为 4 sccm, 生长温度为 700。

质为磷，它的来源也许产生于吸附于生长室内壁上的残留杂质，由 $p = 100$ 可知，本底中 $N_A = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，即来源于系统中的 P 型杂质源较 N 型杂质源小两个数量级。图 1 中还给出了霍尔迁移率随温度的变化关系，30K 附近可得到最大迁移率值为 $40700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，与文献报道的浓度在 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 N 型半导体材料的低温迁移率值相符合^[8]。

3.2 N 型掺杂

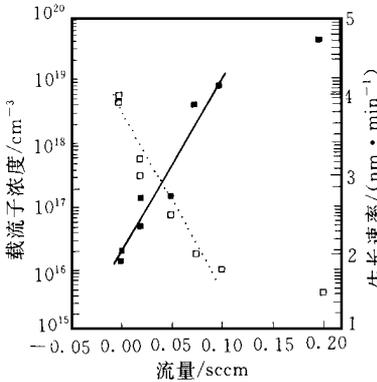


图 2 Si(100) 衬底上外延 Si 掺 PH₃ 时掺杂浓度, 生长速率与掺杂气体的流量变化关系

图 2 给出了 Si(100) 衬底上外延 Si 掺 PH₃ 时掺杂浓度, 生长速率与掺杂气体的流量变化关系。所使用的 PH₃ 经氢气稀释至 680ppm, SiH₄ 流量为 2sccm, 生长温度为 700。通过改变掺杂气体的流量, 可以获得 Si 外延膜中不同的电子浓度, 其中, 最大电子浓度达 $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。从载流子浓度随流量呈线性变化可看出, 高温下 PH₃ 在 Si 衬底表面上的裂解与掺入较为充分。当电子浓度达 $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, 其掺杂浓度与 PH₃ 流量变化脱离线性关系, 表明 PH₃ 在衬底表面上的覆盖率趋于饱和。由于高温下 PH₃ 在 Si(100) 衬底表面上的粘着系数接近为 1^[9], 远大于 SiH₄ 在 Si(100) 衬底上的粘着系数 0.036^[10], 因此, 当两种气体同时到达衬底表面时, PH₃ 着先分解成 PH₂ 和 H, 进一步分解的磷覆盖在 Si 衬底表面上易形成一种化学活性较稳定的态, 并且不产生新的

悬空键, 因而磷的存在大大降低了 SiH₄ 在晶体表面上吸附^[11]。由 GSMBE-SiH₄ 系统的 Si 生长动力学研究可知^[10, 12, 13], SiH₄ 在晶体表面上的粘附系数取决于表面悬空键的多少, 同时, 高温下, 氢易于脱附, SiH₄ 分解为 Si 并掺入晶体中的速率只受到达气体分子的流量大小控制, 因此, 磷的吸附改变了 SiH₄ 在晶体表面上的化学动力学过程, 实际上, 在 PH₃ 掺入后, 我们观察到了生长速率的降低, 见图 2, 高温下, 随着 PH₃ 流量的增大, 生长速率近乎线性下降, 当 PH₃ 流量达到 0.1sccm 时, 生长速率的下降趋于缓和, 表明覆盖于生长表面的 P 趋于饱和, 此时生长速率相当于未掺杂条件下的 45%, 以上结果表明, 高温下, PH₃ 分解较为充分, 且覆盖于生长表面的 P 及其化学态是导致生长速率下降的原因。

图 3 为室温下掺磷样品的迁移率与掺杂载流子浓度的变化关系, 将该曲线与标准 Si 样品相比较^[14, 15], 发现低浓度下 GSMBE 系统生长的材料其迁移率要低, 为研究这种降低的原因, 我们考察了不同散射机制对材料的影响。通常在 N 型半导体中的主要散射机制有晶格散射和电离杂质散射, 考虑到补偿效果, 我们在研究晶格散射及多数载流子电离散射的同时, 加入少数载流子电离散射的影响, 采用 Klaassen 提出的散射模型对实验

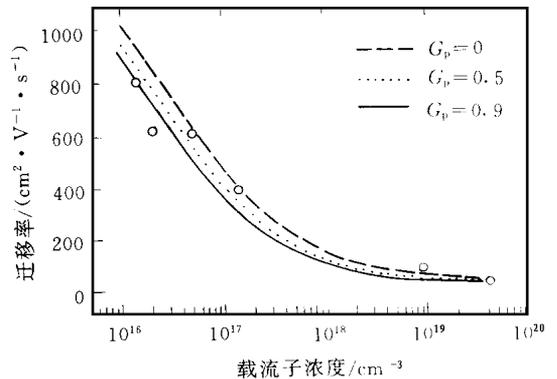


图 3 室温下掺磷样品的迁移率与掺杂载流子浓度的变化关系
圆圈为实验数据点, 实线及虚线为计算结果

结果进行模拟^[16].

按照 Matthiessen's 规则, 多种散射机构引起的迁移率的变化可表达为

$$\mu^{-1} = \mu_L^{-1} + \mu_{(e,D)}^{-1} + \mu_{(e,A)}^{-1} \tag{2}$$

式中 μ_L 为晶格散射引起的迁移率随浓度的变化 $\mu_{(e,D)}$ 为施主电离散射引起的迁移率随浓度的变化 $\mu_{(e,A)}$ 为受主电离散射引起的迁移率随浓度的变化

按照 Klaassen 模型^[16], μ^{-1} 可表达为

$$\mu^{-1} = [\mu_L^{-1} + (G_P + 1)\mu_{(e,D)}^{-1}]^{-1} \tag{3}$$

式中 G_P 为屏蔽库仑场中排斥势碰撞截面与吸引势碰撞截面之比, 它反映了多数载流子电离散射与少数载流子电离散射的相对贡献大小

用该式计算得到的迁移率随浓度的变化关系见图 3 中实线所示 图中 $G_P=0$ 表示不考虑少数载流子电离散射的影响, 低浓度下的迁移率值明显高于实验结果, 最佳模拟参数约为 $G_P=0.5$, 它表明少数载流子电离散射的影响不能忽略, 其对迁移率的影响必须予以考虑 由 G_P 值可推断材料中少数载流子浓度大约为 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间^[17], 结果与上述低温霍尔测量相符合

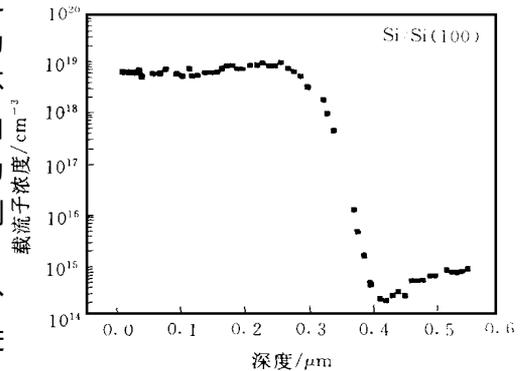


图 4 N 型掺杂载流子浓度随外延层深度的分布曲线

为研究掺杂载流子浓度随外延层深度的分布, 我们对载流子浓度为 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的样品进行了 SRA 测量, 结果见图 4, 可见其载流子浓度分布均匀, 在靠近表面处未观察到明显的表面偏析现象, 载流子浓度偏差范围在 $\pm 20\%$ 之

间

3.3 P 型掺杂

用 B_2H_6 对 GeSi 合金进行了初步的掺杂研究, 合金生长之前首先在 Si 衬底上生长一层厚度为 200nm 的 Si 缓冲层, 以获得平坦的起始生长面 图 5 给出了 Si(100) 衬底上外延 GeSi 时掺 B_2H_6 的几个样品 P 型掺杂浓度随深度及掺杂气体流量的变化关系, 结果经 SRA 测试得到 生长所使用的 B_2H_6 经氢气稀释至 1%, Si_2H_6 流量为 4sccm, Ge 炉温度为了 1200, Ge 合金组分为 0.14 通过改变 B_2H_6 的气体流量, 可以获得外延膜中不同的空穴掺杂浓度, 即外延层中 B 原子浓度取决于 B_2H_6/Si_2H_6 的流量比, 见图 5 中样品 A, B 和 C, 最大空穴浓度可达 $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 此外, 掺入的 B 原子在异质界面处有一定的斜率分布, 表明掺入的 B 原子在异质界面处有向两侧扩散的可能性, 为了进一步了解 B 原子在 GeSi 合金中的互扩散特

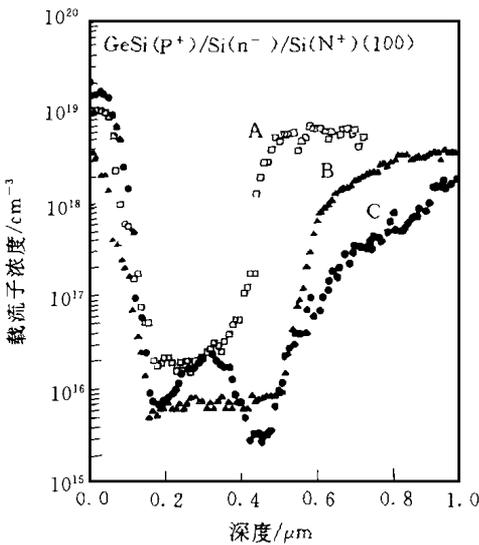


图 5 GeSi 合金中 B 原子的深度分布

- A) $B_2H_6=1\text{sccm}$, B) $B_2H_6=0.5\text{sccm}$,
- C) $B_2H_6=2\text{sccm}$, 生长温度为 550.

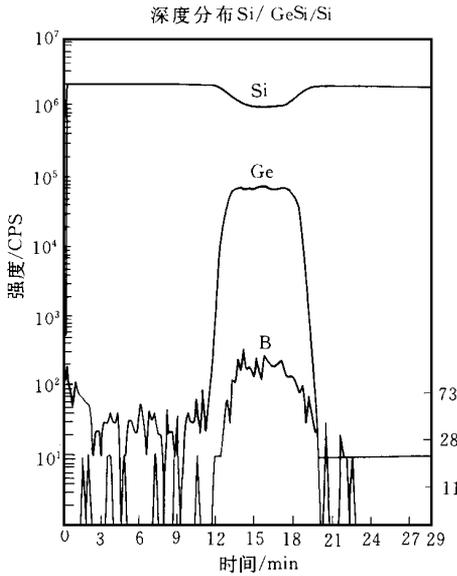


图 6 Si/GeSi/Si 多层结构中 Ge 及 B 原子的 SMS 分布曲线

性,我们生长了一个 Si/GeSi/Si 多层结构样品,其中, B 原子在掺入前后各生长一层厚度为 5nm 的 GeSi 合金,以防止 B 原子外扩散出合金区域,图 6 为 Si/GeSi/Si 多层结构中 Ge 及 B 原子的 SMS 测试分布结果,我们同样观察到了 B 原子在异质结界面处的斜率分布,表明 B 原子在 GeSi 合金中的扩散不能忽略,值得注意的是,合金区域内的 B 原子浓度分布较为平坦, GeSi 合金两侧的 Si 层中没有检测到 B 原子,即 B 原子浓度低于 SMS 测试灵敏度之下,表明在增加了 5nm 的 GeSi 合金真性层后,可以可靠地将异质结界面作在 GeSi 合金中。

为进一步检验样品的掺杂特性,我们试制了一个 GeSi/Si/SiP⁺/n⁻/N⁺ 异质结台面二极管,二极管的结构参数见图 5 中样品 C。图 7 为样品 C 的二极管 I-V 特性曲线, I-V 特性经 HP4155A 特性仪测量得到。二极管正向特性表明,开启电压约为 0.45V,且正向特性较理想,估算的二极

管理理想因子约为 1.2^[18]。二极管反向特性表明,样品具有较小的反向漏电流及较硬的反向击穿特性,其中,反向电压为 -5V 时,漏电流约为 6.1 μA/cm²,该结果与文献[19]所报道的 -5V 反压时的漏电流为几个 μA/cm² 相当,表明我们的材料在这一指标已达到实用器件级水平。

4 结论

我们用 GSMBE 法对 GeSi/Si 合金进行了掺杂研究,所获得的 N 型 Si 及 P 型 GeSi 合金中的载流子浓度变化范围为 1.5 × 10¹⁶ ~ 4.0 × 10¹⁹ cm⁻³ 和 1.0 × 10¹⁷ ~ 2.0 × 10¹⁹ cm⁻³,该掺杂浓度范围适合于 GeSi 基区 HBT 器件的需要。此外材料的电学特性表明,未掺杂外延 Si 呈 N 型,室温下最低本底霍尔载流子浓度为 1.5 × 10¹⁶ cm⁻³,补偿度为 100,样品中非有意掺入的杂质为磷,基于对 N 型 Si 外延材料中迁移率与杂质浓度、温度的关系,我们用 Klaassen 提出的模型分析了样品中不同散射机制,特别是少数载流子电离散射对迁移率的影响。此外,用 B₂H₆ 对 GeSi 合金进行掺杂研究表明,其最大空穴浓度可达 2.0 × 10¹⁹ cm⁻³,且 B 原子在 GeSi 合金中的分布可控制在异质结界面之内。通过控制 GeSi/Si/SiP⁺/n⁻/N⁺ 异质结掺杂浓度,可以获得较为理想的二极管结构材料。

以上结果表明,用 GSMBE 系统不仅能够获得晶格结晶性完好的 GeSi 合金,而且能够有效地对外延样品进行 N 型及 P 型掺杂,杂质浓度分布较为平坦,无明显的偏析现象。所取

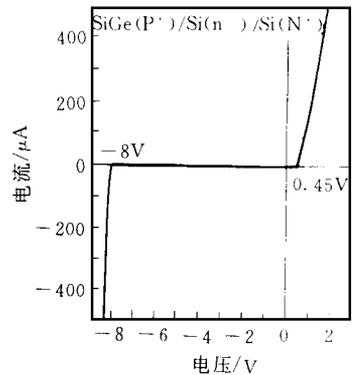


图 7 样品 B 的 GeSi/Si/SiP⁺/n⁻/N⁺ 异质结二极管 I-V 特性曲线

得的结果为研制 GeSi/Si HBT 异质结器件材料打下了良好的基础

致谢 我们感谢中国科学院半导体研究所的杨丽卿做的扩展电阻测量,感谢电子工业部天津 46 所半导体材料测试中心孙毅之做的变温霍尔测量,马农农做的二次离子谱测量

参 考 文 献

- [1] W. X. Ni, J. O. Ekberg, K. B. Joelsson *et al* , J. Cryst Growth, 1995, **157**: 285
- [2] H. Sugiura, Rev. Sci Instrum. , 1979, **50**: 84
- [3] H. Hirayama, M. Hiroi, K. Koyama *et al* , Appl Phys Lett , 1990, **56**: 1107.
- [4] B. M. H. Ning and J. E. Crowell, Appl Phys Lett , 1992, **60**: 2914
- [5] 刘学锋, 李建平, 刘金平, 等, 功能材料与器件学报, 1997, **3**: 127.
- [6] 叶良修编著, 半导体物理学(上册)第三章, 北京: 高等教育出版社, 1983
- [7] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed Chap. 2, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [8] C. Jacoboni and L. Reggiani, Advances in Physics, 1979, **28**: 493
- [9] B. S. Meyerson and M. L. Yu, J. Electrochem. Soc , 1984, **131**: 2366
- [10] T. R. Bramblett, Q. Lu, T. Karasawa *et al* , J. Appl Phys , 1994, **76**: 1884
- [11] F. Bozso and P. Avoiris, Phys Rev , 1991, **B43**: 1847.
- [12] H. Hirayama, M. Hiroi, K. Koyama *et al* , J. Cryst Growth, 1990, **105**: 46
- [13] K. Werner, A. B. Stom, S. Butzke *et al* , J. Cryst Growth, 1996, **164**: 223
- [14] S. S. Li and W. R. Thurber, Solid-State Electron , 1977, **20**: 609
- [15] T. I. Tasic, D. A. Tjapkin and M. M. Jevtic, Solid-State Electron , 1981, **24**: 577.
- [16] D. B. M. Klaassen, Solid-State Electron , 1992, **35**: 953
- [17] D. B. M. Klaassen, IEDM Tech Dig , 1990, 357.
- [18] 刘学锋, 王玉田, 刘金平, 等, 半导体学报, 投稿中
- [19] C. A. King, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, IEEE Trans, Electron Devices, 1989, **16**(10): 2093

GSM BE Growth and Doping of Si, SiGe/Si Alloys and Their Electric Characterizations

Liu Xuefeng, Liu Jinping, Li Jianping, Li Lingxiao,
Sun Dianzhao, Kong Meiyang, Lin Lanying

(Material Center, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 5 October 1997, revised manuscript received 19 January 1998

Abstract Doping characterizations of Si and SiGe layers grown by GSM BE have been studied. It is found that the mechanism for the dopants incorporation into the epitaxial layers depend on the competitive adsorption and desorption processes of the reactive gas molecules on the surface. The carrier concentration of the N⁻ type and P⁻ type epitaxial layers can be well controlled and varied in the ranges of $1.5 \times 10^{16} \sim 4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $1.0 \times 10^{17} \sim 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively. Based on a unified mobility model proposed by Klaassen, the experimental results are analysed by simulations and taken into account the minority impurity scattering. For the carrier concentration distribution along the growth direction, no strong surface segregation is observed.

PACC: 6855