

应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结材料的 GSMBE 生长及 X 射线双晶衍射研究 *

邹吕凡 王占国 孙殿照 张靖巍 李建平 孔梅影 林兰英

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室 北京 100083)

摘要 用 GSMBE(Gas Source Molecular Beam Epitaxy)技术在国内首次研究了应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结材料的生长. 并用 X 射线双晶衍射技术对样品进行了测试分析. 对于 $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ 和 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 单层, 其半宽度 FWHM 分别为 $100''$ 和 $202''$; 对于 $\text{Si}_{0.89}\text{Ge}_{0.11}/\text{Si}$ 多量子阱, 其卫星峰多达 15 个以上. 三种样品中的 GeSi 外延层干涉条纹清晰可见. 结果表明, 用 GSMBE 技术生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结材料具有很好的结晶质量以及陡峭的界面.

PACC: 6110F, 6855

1 引言

应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金在 Si 衬底上的高质量异质结外延的实现, 为使 Si 基异质结技术用于微电子和光电子器件成为可能^[1], 由于应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 超晶格材料中存在弹性应变, 影响到它的能带结构, 这样又增加了一种“剪裁”能带的手段, 使得能带结构有利于载流子的输运. 目前, 调制掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结中 4.2K 时的电子迁移率高达 $177000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[2], SiGe HBT 的 f_{max} 已达 160GHz ^[3]. 此外, SiGe 合金的带隙在 $1.3 \sim 1.55\mu\text{m}$ 波长范围内, 这使 Si 基光电子器件可应用于光纤通讯等领域.

为满足器件需要, 高质量的 SiGe 合金是必需的. 目前, UHV-CVD^[4] 和 RTCVD^[5] 已能生长出高质量的 SiGe 合金. 由于 MBE^[6] 技术生长时极低的压力 ($\sim 10^{-5}\text{Pa}$), 因而它能生长出界面陡峭的异质结构. 而 GSMBE 技术在生长 SiGe 合金方面更具有吸引力. 这是因为, 它消除了“裂纹”(splitting) 缺陷, 而这是在 MBE 生长的 SiGe 合金常见的一种缺陷^[7], 同时, 氢吸附层有效地抑制了岛状生长和 Ge 的偏析, 使得异质结界面更加陡峭, 并能精确地控制阱宽^[8,9]. 我们用 GSMBE 技术在国内首次实现了高质量的 SiGe 合金的异质外延, 并用 X 射线双晶衍射技术对样品进行了测试分析.

* 国家自然科学基金部分资助项目

邹吕凡 男, 博士生, 目前主要从事 SiGe 材料的生长, 性质及相关器件的研究, 现在清华大学微电子所工作

王占国 男, 中国科学院院士, 目前主要从事低维半导体异质结构材料及性质研究

1996 年 4 月 11 日收到初稿, 1996 年 7 月 12 日收到修改稿

2 实验

2.1 GSMBE 系统

我们所使用的 GSMBE 设备是在国产 MBE-II 型基础上经改造，并配备气路系统而成。其背景真空度达到 5×10^{-8} Pa。为了满足气态源生长的需要，生长室连接了分子泵，其抽速为 1200 L/s。所使用的气态源为 Si₂H₆ 和 GeH₄，生长过程中不用稀释气体稀释。生长时气体首先通过减压阀，再经各自的质量流量计控制，直接进入生长室。Si₂H₆ 流量固定于 2.3 sccm，GeH₄ 流量在 0.06×0.24 sccm 之间变化。对于不同的 GeH₄ 流量，生长室的压力为 $(5 \sim 20) \times 10^{-3}$ Pa。衬底温度由 W-Re 热电偶测定，并经 GaSb(712°C)、InAs(942°C) 和 Ag(436°C) 熔点校正。Si 缓冲层的生长温度设定在 750°C，其他合金层及 Si 层的生长温度都设定于 620°C。

2.2 外延生长

生长用衬底为 CZ p-Si，晶向为 <100>，电阻率为 $5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为了清洁 Si 衬底表面，并形成薄的 SiO₂ 保护膜，先用有机溶剂去油后，然后顺序在(1) HNO₃，(2) 3HCl : 1H₂O₂ : 1H₂O 溶液中水浴煮，每一步溶液清洁后，都用去离子水进行冲洗，最后浸泡在 2.5% 的 HF 溶液中，经甩干后，装于无 In 的钼托上，放入进样室，而后传递进生长室。生长前，将衬底加热至 900°C，保持 30 分钟，以去除衬底上薄的 SiO₂ 保护膜。清洁的衬底表面通过得到明锐的 2×1 RHEED 图样得以肯定。

2.3 表面形貌和 X 射线双晶衍射测量

生长过程中用 RHEED 原位监测。生长结束后，样品表面呈现出明锐的 2×1 RHEED 图样，并且具有很好的镜面状表面形貌。

X 射线双晶衍射测量是在 Rigaku SLX-1AL 型 X 射线双晶衍射仪上进行的。X 射线源为 CuK α_1 。采用非对称衍射(掠入射)的 Ge(004)单色器，入射角 $\omega \approx 6^\circ$ ， $\beta = 0.08$ ，其半宽度 FWHM $\approx 2.3''$ 。摇摆曲线采用 $\theta/2\theta$ 联动方式获得。根据 X 射线双晶衍射的结果，可以评价外延膜结晶质量和应变分布，同时也可得到 Ge 组分。

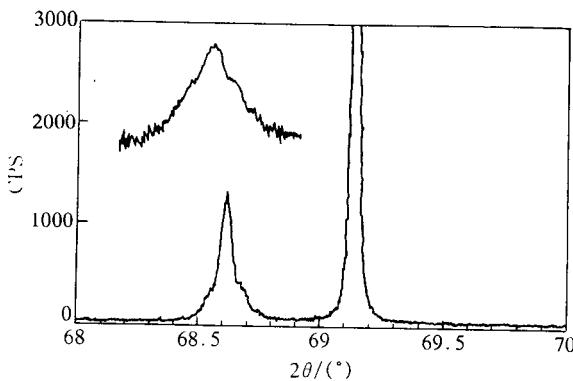


图 1 Si_{0.91}Ge_{0.09}/Si(001) 样品的(004)

X 射线双晶衍射摇摆曲线

图中插图为纵坐标取对数坐标时的 SiGe 合金峰

3 结果和讨论

样品 1 和样品 2 分别为不同 Ge 组分的 Si_{1-x}Ge_x 单层样品，图 1 和图 2 分别对应样品 1 和样品 2 的 X 射线双晶衍射测量结果。采用 $\theta/2\theta$ 联动方式获得，Si 衬底(004)峰的峰位为 $2\theta = 69.128$ 度。样品 3 为 Si_{1-x}Ge_x/Si 多量子阱，图 3 的 X 射线双晶衍射测量结果与之对应。

对于样品 1 和样品 2，其 SiGe 峰在衬底峰的左侧，这清楚地表明 SiGe 层在水平方向受到压应变。样品 1 和样品 2

的半宽度 FWHM 分别为 $100''$ 和 $202''$. 在图 1 和图 2 中,除了衬底峰和 SiGe 峰外,在 SiGe 峰的两侧,还可见到 GeSi 外延层干涉条纹. 对于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱,可看到多达 15 个以上的卫星峰,且两卫星峰间的干涉条纹清晰可见(图 3). 结果表明,用 GSMBE 技术生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 单层和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱具有很好的结晶质量和陡峭的界面.

根据弹性理论和 Vegard 定律,可以求出 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中的 Ge 组分,其结果如下:对样品 1($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 单层), $x=0.09$; 对样品 2($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 单层), $x=0.14$; 对样品 3($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱), $x=0.11$.

由图 1 和图 2 中 SiGe 峰两侧的 GeSi 外延层干涉条纹,根据动力学理论^[10],可以得到外延膜的厚度 t 与相邻两 GeSi 外延层干涉条纹间的角距离 $\Delta\theta$ 之间的关系为:

$$\Delta\theta = \lambda \sin\theta_B / t \sin 2\theta_B \quad (1)$$

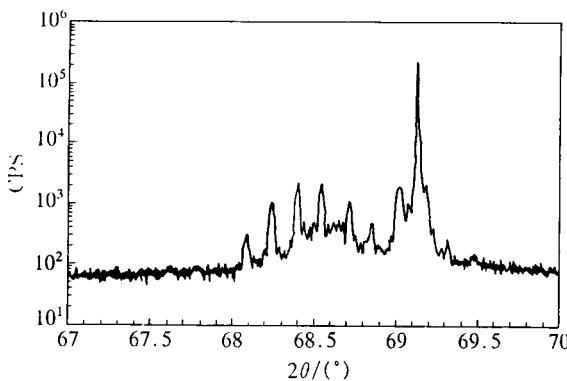


图 3 $\text{Si}_{0.89}\text{Ge}_{0.11}/\text{Si}$ 多量子阱样品的(004)X 射线双晶衍射摇摆曲线

求出多量子阱的平均周期 L_{SL} , 此处的 $\Delta\theta$ 为相邻两个卫星峰之间的角距离, t 为多量子阱的平均周期 L_{SL} . 据此公式求出该样品的周期为 66.5 nm . 这与我们的设计完全一致. 由此可以得出,用 GSMBE 技术生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 超晶格材料,其精确控制是可以实现的.

4 结论

我们在经改造的 MBE 设备上,用 GSMBE 技术,采用气态源 Si_2H_6 和 GeH_4 , 研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 单层和多量子阱材料的生长,并用 X 射线双晶衍射技术对样品进行了测试分析. 获得如下结果:1) 对于 $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ 和 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 单层,其 SiGe 峰的半宽度 FWHM 分别

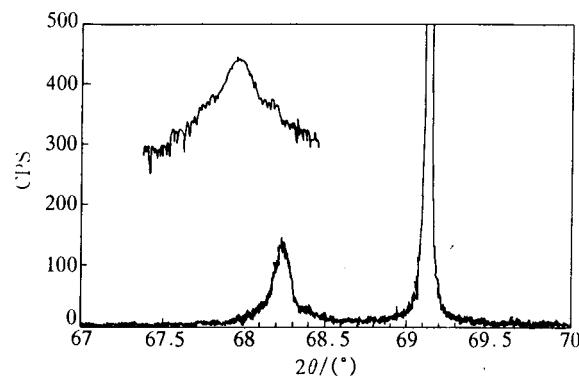


图 2 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 样品的(004)X 射线双晶衍射摇摆曲线
图中插图为纵坐标取对数坐标时的 SiGe 合金峰

其中 X 射线衍射波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$, Si(004) 的 Bragg 衍射角 $\theta_B=34.564^\circ$, 由此,可以算得:

1) 对于 $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ 样品, $\Delta\theta=113''$, 合金层厚度为 $0.17\mu\text{m}$;

2) 对于 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 样品, $\Delta\theta=167''$, 合金层厚度为 $0.11\mu\text{m}$.

上述结果与用 Tencor Alpha-Step 250 型台阶仪测量的结果($169.5 \pm 2.0\text{ nm}$ (对于 $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ 样品)和 $(108.3 \pm 2.0)\text{ nm}$ (对于 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 样品)一致.

由图 3,可以得出 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱样品有 4 个周期. 应用公式(1)可以

为 100 和 202°, 并可见到 GeSi 外延层干涉条纹, 由此可以求得相应的合金层厚度分别为 0.17 和 $0.11\mu\text{m}$; 2) 对于 $\text{Si}_{0.89}\text{Ge}_{0.11}/\text{Si}$ 多量子阱, 可看到多达 15 个以上的卫星峰, 且 GeSi 外延层干涉条纹清晰可见。经计算得到周期为 66.5 nm, 周期数为 4。结果表明, 我们在国内首次用 GSMBE 技术生长的 SiGe/Si 异质结材料具有镜面状的表面形貌, 很好的结晶质量和陡峭的界面。

致谢 中国科学院半导体研究所的王玉田、庄岩同志对样品进行了 X 射线双晶衍射测试, 特表感谢。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bean, J. Cryst. Growth, 1987, **81**: 411.
- [2] Y. H. Xie, in Proc. of the 21th International conference on Phys. Semicond., Singapore: world scientific, 1993.
- [3] Robert A. Metzger, Compound Semicond., 1995, **1**(3): 21.
- [4] B. S. Meyerson, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**: 797.
- [5] J. C. Sturm, P. V. Schwartz, E. J. Prinz et al., J. Vac. Sci. Technol., 1991, **B9**: 2011.
- [6] E. Kasper and J. C. Bean, Silicon Molecular Beam Epitaxy Vol. I and II (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988).
- [7] H. Hirayama, M. Hiroi, K. Koyama et al., Appl. Phys. Lett., 1990, **56**: 1107.
- [8] D. A. Grutzmacher, T. O. Sedgwick, G. A. Northrop et al., J. Vac. Sci. Technol., 1993, **B11**: 1083.
- [9] S. Fukatsu and Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2378.
- [10] R. W. James, Solid State Phys., 1963, **15**: 169.

Gas Source Molecular Beam Epitaxy and X-ray Characterization of Strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Alloys and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Multi-quantum Wells

Zou Lyufan, Wang Zhanguo, Sun Dianzhao, Zhang Jingwei,
Li Jianping, Kong Meiying and Lin Lanying

(*Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 11 April 1996, revised manuscript received 12 July 1996

Abstract Gas-source molecular beam epitaxy (GSMBE) has been used to grow strained SiGe alloys and SiGe /Si multi-quantum wells on (100) Si substrates with Si_2H_6 and GeH_4 as sources. The samples have been characterized by high-resolution X-ray diffractometry. The results show that the strained SiGe alloys and SiGe/Si multi-quantum wells have mirror-like surface morphology, good crystalline quality, and abrupt interfaces.

PACC: 6110F, 6855