

UHV/CVD 生长 SiGe/Si 异质结构材料*

成步文 李代宗 黄昌俊 于 卓 张春晖 王玉田 余金中 王启明

(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 以 Si_2H_6 和 GeH_4 作为源气体, 用 UHV/CVD 方法在 $\text{Si}(100)$ 衬底上生长了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金材料和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱结构。用原子力显微镜、X 光双晶衍射和透射电子显微镜对样品的表面形貌、均匀性、晶格质量、界面质量等进行了研究。结果表明样品的表面平整光滑, 平均粗糙度为 1.2nm ; 整个外延片各处的晶体质量都比较好, 各处生长速率平均偏差为 3.31% , 合金组分 x 值的平均偏差为 2.01% ; $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱材料的 X 光双晶衍射曲线中不仅存在多级卫星峰, 而且在卫星峰之间观察到了 Pendellosung 条纹, 表明晶格质量和界面质量都很好; $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱材料的 TEM 照片中观察不到位错的存在。

关键词: SiGe, 异质结, UHV/CVD

PACC: 8115H, 8110B, 6855

文章编号: 0253-4177(2000)03-0250-05

Growth of SiGe/Si Heterostructures by UHV/CVD*

CHENG Bu-wen, LI Dai-zong, HUANG Chang-jun, YU Zhuo, ZHANG Chun-hui,
WANG Yu-tian, YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

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

Received 28 April 1999, revised manuscript received 17 June 1999

Abstract $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ multiple quantum wells are grown on $\text{Si}(100)$ by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV/CVD) using Si_2H_6 and GeH_4 as reactant gases. The crystallinity, morphology, uniformity and interface are studied by atom force microscopy (AFM), double crystal X-ray diffraction (DCXRD) and transmission electron microscopy (TEM). It is found that the surface of the epitaxial layers is smooth, the average rough is 1.2nm . The samples are uniform. The average deviations of the growth rate and the fraction of Ge in single sample are 3.31% and 2.01% , respectively. Satellite peaks and Pendellosung streaks in the X-ray diffraction curves of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ MQWs show that the

* 国家“863”项目和国家自然基金资助项目, 批准号分别为 863-307-15-4(03) 和 69896260 [Project Supported by National High Technology Research & Development (863) Program of China Under Grant No. 863-307-15-4(03) and by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260].

成步文 男, 1967 年出生, 助研, 现从事 Si 基材料与器件研究。

李代宗 男, 1972 年出生, 博士生, 现从事 Si 基材料与器件集成研究。

1999-04-28 收到, 1999-06-17 定稿

materials have good crystallinity and sharp interface. No dislocation is found in TEM measurement.

Key Words: SiGe, Heterojunction, UHV/CVD

PACC: 8115H, 8110B, 6855

Article ID: 0253-4177(2000)03-0250-05

1 引言

近半个世纪以来, 硅(Si)基材料与器件工艺已获得了惊人的发展。Si 基微电子学与集成电路在信号高技术中发挥着不可替代的作用。半导体异质结能带工程在III-V 族半导体材料与器件的研究中显示了其巨大的威力。如果在 Si 材料上生长 SiGe/Si 异质结构材料, 则可以在 Si 上灵活地运用能带工程进行能带剪裁, 制作新型 Si 基量子结构器件, 同时又可以与成熟的 Si 微电子工艺相兼容, 这将推动 Si 微电子工业跨上一个新台阶。因此, SiGe/Si 异质结构材料与器件的研究成为近年来的研究热点^[1~4]。

SiGe 材料的生长方法比较多, 最主要的生长方法有气体源分子束外延(GSM BE)、固体源分子束外延(SSM BE)和超高真空化学气相沉积(UHV/CVD)。GSM BE 与 UHV/CVD 方法比较接近, 都是用气体作为生长源材料, 主要差别是外延时生长室的气压不同。UHV/CVD 生长时气压比较高, 而 GSM BE 生长时气压要低一些。在生长 SiGe/Si 材料方面, UHV/CVD 和 GSM BE 与 SSM BE 相比有明显的优势, 例如不需要高温蒸发源炉; 更换源时不需要破坏生长室的真空, 因而可以长期保证生长室的纯净, 有利于生长高质量的材料; 可以在图形衬底上进行选区外延; 由于反应气体为烷类, 其中含有 H, H 的存在可以有效地抑制 Ge 的偏析等^[5]。

用 UHV/CVD 和 GSM BE 生长 SiGe 合金时, Ge 源一般用 GeH₄, Si 源主要有两种: Si₂H₆ 和 SiH₄。研究发现, 在 Si(100) 衬底上, Si₂H₆ 比 SiH₄ 有更高的反应吸附几率和更低的反应能, 更有利于实现低温生长, 而且用前者更易于生长出高质量的 SiGe 材料^[6]。

本文采用 Si₂H₆ 和 GeH₄ 为反应气体, 用 UHV/CVD 方法在 Si(100) 衬底上制备了 SiGe 合金材料和 SiGe/Si 多量子阱结构, 用原子力显微镜(AFM)、X 线双晶衍射(DCXRD)、透射电子显微镜(TEM)等研究了材料的结构及质量。

2 材料生长

所用材料生长设备是由中国科学院半导体研究所和中国科学院沈阳科学仪器研制中心联合研制的。设备真空系统由进样室、预处理室和生长室组成。生长室的本底真空达到 2.8×10^{-8} Pa, 真空由三级溅射离子泵维持, 生长时由分子泵机组抽气。生长室配备了反射高能电子衍射仪(RHEED)和四极质谱仪等原位分析仪器。设备的详细介绍已另文发表^[7]。

生长气体源为高纯 Si₂H₆ 和 GeH₄。生长时生长室的气压随反应气体的供应量而变, 一般维持在 8~80 $\times 10^{-4}$ Pa。衬底采用 n 型 50mm Si(100) 片, 电阻率为 3~5 Ω·cm。要生长出高质量的 SiGe/Si 异质结材料, 提供原子级清洁的衬底是非常重要的。为了获得清洁的 Si 衬底, 衬底片先后经过①5H₂SO₄: 1H₂O₂; ②1NH₄OH: 1H₂O₂: 5H₂O; ③1HF: 10H₂O; ④1HCl: 2H₂O₂: 7H₂O 等溶液清洗。其中最后一步非常重要, 它的目的是在 Si 表面形成一层薄的 SiO₂ 保护层, 以防止样品传递过程中对 Si 表面的直接玷污。衬底进入预处理室后, 在 300℃ 下除气几小时, 然后送入生长室, 在 850℃ 下脱氧 10min, 同时用 RHEED 观察衬底表面, 当出现明锐的 1×2 表面再构条状图样时, 说明表面的氧化层已经脱离干净, 可以开始进行生长了。

本文生长了两个样品以便对其进行质量分析, 样品 A 为生长在 Si(100) 衬底上的 SiGe 合金单层, 生长温度为 650℃, 生长时 Si₂H₆ 与 GeH₄ 的流量分别为 6sccm 和 0.53sccm, 生长时间为 30min。样品 B 为有六

一个周期的 SiGe/Si 多量子阱材料, 生长过程中温度保持在 650℃, 生长 Si 垒层时 Si₂H₆ 流量为 3sccm, 生长 SiGe 阵层时, 加入 0.53sccm 的 GeH₄ 气体。每个样品在生长开始时都生长了 200nm 的 Si 缓冲层(Buffer 层), 为后续材料的生长提供一个原子级平整清洁的 Si 新鲜表面。

3 质量及结构分析

生长的 Si_{1-x}Ge_x/Si 异质结构材料的晶体质量的好坏以及表面和界面的平整光滑度、陡度、整个圆片样品外延层的组分和厚度均匀性都将对器件的制作产生影响。本文用原子力显微镜研究了样品表面的形貌; 用 X 光双晶衍射测量了圆片样品 A 不同点处的 SiGe 层结晶质量及厚度和组分的均匀性; 用透射电子显微镜和 X 光双晶衍射研究了样品 B 的晶格质量和界面质量。

3.1 表面形貌

由于 Si 与 Ge 的晶格常数不同, Si 衬底上生长 SiGe 合金属失配生长, SiGe 层中存在应力, 生长过程中, 这一应力的存在容易引起 SiGe 层表面形成起伏。在有表面起伏的 SiGe 上生长 Si 层可以使表面变得平整光滑^[8]。所以, 如果生长的 SiGe 合金层表面不平整, 制备 SiGe/Si 多量子阱结构材料时, 往往是每个 SiGe 阵层的下表面与 Si 垒层之间的界面很平整, 而阵层的上表面与 Si 层间的界面不平整, 这将严重影响量子阱结构的物理性能。表面起伏的大小一般与生长温度、Si_{1-x}Ge_x 合金中 Ge 的含量 x 值和 SiGe 层的厚度等多种因素有关。优化生长条件可以将表面起伏控制在较小的值。图 1 是样品 A 的表面 AFM 照片, 观察范围为 10×10 μm, 在该范围内统计得出的表面平均粗糙度为 1.2 nm。如果在这一条件下生长的 SiGe/Si 多量子阱材料, 其界面起伏应在 1.2 nm 以内。

3.2 横向均匀性分析

所用生长设备的生长室结构及样品的放置位置和旋转决定了样品是中心对称的, 所以只要沿样品半径各处进行测量, 就可以知道其均匀性。图 2 为在直径 50mm 圆片样品 A 上沿某一半径不同点处测得的 X 光双晶衍射曲线, 曲线 a, b, c 和 d 分别对应于离中心 0mm, 8mm, 16mm 和 24mm 处的测试结果。从图 2 可以看到强的 SiGe 外延峰, 而且可以观察到多级的 Pendellosung 条纹, 表明样品不仅具有很好的晶体质量, 而且有平坦的界面。从样品中心到边沿, 晶体质量都很好, 只是最靠近边沿的位置晶体质量稍微差点。根据 X 光衍射曲线中外延峰与衬底峰的相对位置可以计算出合金组分, 根据其 Pendellosung 条纹的间距可以算出 SiGe 合金层的厚度^[9]。表 1 是根据图 2 的结果计算得到的不同位置的 Si_{1-x}Ge_x 层厚度和 x 值及它们的平均值和平均相对偏差。从表 1 可以看出组分 x 的均匀性为 ±2.01%, 厚度均匀性为 ±3.31%。

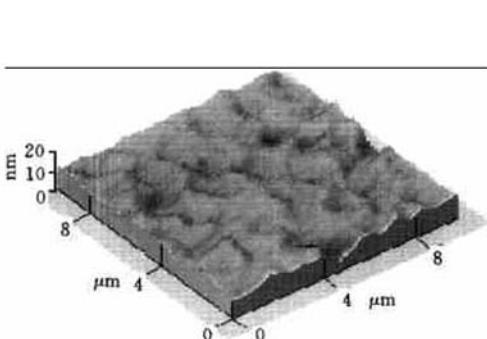


图 1 SiGe 合金的表面 AFM 照片

FIG. 1 AFM Photo of the Surface
of SiGe Alley

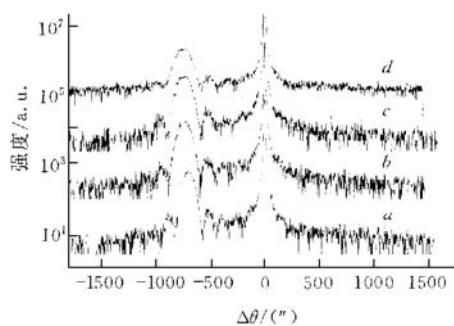


图 2 同一 SiGe/Si 样品上不同位置
的 X 线衍射曲线

FIG. 2 XRD Curve of Different Positions
on Same SiGe/Si Sample

表 1 样品 A 上沿半径不同点处的 SiGe 层厚度和组分 x 值
(a, b, c, d 分别离样品中心 0mm, 8mm, 16mm, 24mm)

**Table 1 Thickness and Ge Constituent of SiGe Layer at Different Positions
for Sample A (Points a, b, c, d Are at 0, 8, 16 and 24 mm from the Center of Sample Respectively)**

位置	a	b	c	d	平均值	平均相对偏差
Si _{1-x} Ge _x 层厚度/nm	142.9	140.0	141.0	129.1	138.25	3.31%
组分 x	0.0658	0.0693	0.0695	0.0695	0.0685	2.01%

3.3 多量子阱的晶格和界面质量

X 光双晶衍射测量可以对多量子阱结构材料的晶格质量和界面质量给出一个比较直观的评价。对一个质量良好的多量子阱或超晶格, X 光衍射曲线中不仅应存在卫星峰, 而且在卫星峰之间存在 Pendellosung 条纹。样品 B 是具有六个周期的 SiGe/Si 多量子阱结构, 设计 Si 垒层和 SiGe 阵层的厚度分别为 17.5nm 和 6nm, SiGe 层的 Ge 组分 x 值为 0.14。图 3 是样品 B 的 X 光双晶衍射曲线, 衍射曲线中可以观察到多级卫星峰, 卫星峰之间 Pendellosung 干涉条纹也清晰可见, 说明晶体质量很好, 并且层与层之间的界面起伏很小。根据该衍射曲线还可以计算出多量子阱的周期为 23.8nm, 与设计的周期值 23.5nm 相符。

图 4 是样品 B 的横截面 TEM 照片, 可以看到各层之间的界面非常清晰而平直, 整个视场内没有发现位错缺陷。

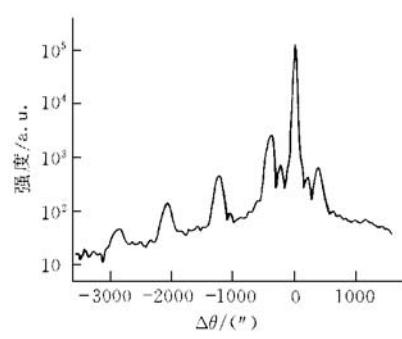


图 3 SiGe/Si MQWs 的 X 线衍射曲线

FIG. 3 DCXRD for SiGe/Si MQWs

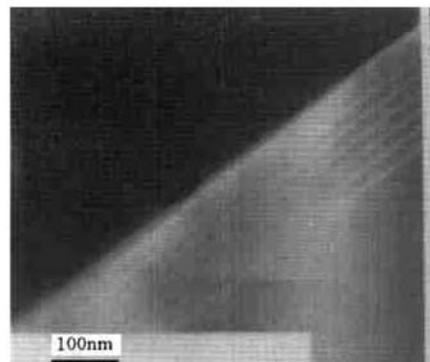


图 4 SiGe/Si MQWs 的透射电镜照片

FIG. 4 TEM Photo for SiGe/Si MQWs

4 结论

用 UHV/CVD 方法在 Si(100) 衬底上生长了 Si_{1-x}Ge_x 合金材料和 Si_{1-x}Ge_x/Si 多量子阱结构。AFM 观察表明 SiGe 合金层的表面平整光滑, 平均粗糙度为 1.2nm。直径 50mm 的 Si_{1-x}Ge_x/Si 圆形样品各处的晶体质量都比较好, 各处生长速率的平均偏差为 3.31%, 合金组分 x 值的平均偏差为 2.01%。生长的 Si_{1-x}Ge_x/Si 多量子阱材料的 X 光双晶衍射测量和透射电镜观察表明其晶格质量很好, 界面陡直平整, 整个外延层中没有观察到位错。

参 考 文 献

- [1] D. J. Paul, Thin Solid Films, 1998, **321**: 172.
- [2] B. S. Meyerson, Proc. IEEE, 1992, **80**(10): 1592.
- [3] 刘学峰, 王玉田, 刘金平, 等, 半导体学报, 1999, **20**(4): 287[LIU Xuefeng, WANG Yutian, LIU Jinping *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(4): 287(in Chinese)].
- [4] 张进书, 金晓军, 贾宏勇, 等, 半导体学报, 1999, **20**(4): 284[ZHANG Jinshen, JIN Xiaojun, JIA Hongyong *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(4): 284(in Chinese)].
- [5] S. Fukatsu, H. Yoshida, N. Usami *et al.*, Thin Solid Films, 1992, **222**: 1.
- [6] C. Li, S. John, E. Quinones *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1996, **A14**(1): 1884.
- [7] 雷震霖, 赵新科, 余文斌, 等, 真空, 1997, **6**: 14[LEI Zhenlin, ZHAO Xinke, YU Wenbin *et al.*, Vacuum, 1997, **6**: 14(in Chinese)].
- [8] 成步文, 于卓, 李代宗, 等, 99 全国光电子器件与集成技术会议, 深圳, 1999, 364[CHENG Buwen, YU Zhuo, LI Daizong *et al.*, 1999 National Conference on Optoelectronic Devices and Integrated Technology, Shenzhen China, 1999, p. 364(in Chinese)].
- [9] 王玉田, 庄岩, 激光集锦, 1994, **4**(5): 6[WANG Yutian, ZHUANG Yan, China Laser Focus, 1994, **4**(5): 6(in Chinese)].