

# UHV/CVD 外延生长 SiGe/Si 表面反应动力学<sup>\*</sup>

于 卓 李代宗 成步文 黄昌俊 雷震霖 余金中 王启明 梁骏吾

(中国科学院半导体研究所 集成光电子国家重点联合实验室, 北京 100083)

**摘要:** 利用  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$  作为源气体, 对 UHV/CVD 生长  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  外延层的表面反应机理进行了研究, 通过 TPD、RHEED 等实验观察了  $\text{Si}(100)$  表面  $\text{SiH}_4$  的饱和吸附、热脱附过程, 得出  $\text{SiH}_4$  的分解应该是每个  $\text{SiH}_4$  分子的 4 个 H 原子全部都吸附到了 Si 表面,  $\text{SiH}_4$  的吸附率正比于表面空位的 4 次方, 并分析了  $\text{GeH}_4$  的表面吸附机制。在此基础上建立了 UHV/CVD 生长  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  的表面反应动力学模型, 利用模型对实验结果进行了模拟, 二者符合得很好。

**关键词:** SiGe/Si; UHV/CVD; 生长; 动力学

**PACC:** 6855; 8115; 8265

**中图分类号:** TN 304. 054    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0253-4177(2000)06-0564-06

## Surface Reaction Mechanism of SiGe/Si Growth by UHV/CVD<sup>\*</sup>

YU Zhuo, LI Dai-zong, CHENG Bu-wen, HUANG Chang-jun,  
LEI Zhen-lin, YU Jin-zhong, WANG Qi-ming and LIANG Jun-wu

(State Key Library on Opt-electronics, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Received 28 April 1999, revised manuscript received 14 June 1999

**Abstract:** The surface reaction mechanism of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  growth using  $\text{SiH}_4$  and  $\text{GeH}_4$  in UHV/CVD system is studied. With the help of TPD (Temperature Programmed Deposition) and RHEED growth, the saturated absorption and desorption of  $\text{SiH}_4$  from  $\text{Si}(100)$  surface is investigated. It is found that all the 4 hydrogen atoms of one  $\text{SiH}_4$  molecule are absorbed to the Si surface, which means that the dissociated ad-

\* 国家“863”计划和国家自然科学基金资助项目(863-307-15-4(03), 69896260) [Project Supported by National High Technology (863) Research and Developments Program of China (Contract No. 863-307-15-4(03)) and by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260].

于 卓 男, 1966 年出生, 博士, 现从事 Si 基材料生长与特性分析研究。

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, 1999-06-14 定稿

sorption ratio is proportional to the fourth power of surface vacancies. The reaction of  $\text{GeH}_4$  is also analyzed. Based on these studies, a new surface reaction kinetic model on  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  epitaxial growth under UHV conditions by  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  is proposed. The prediction of the model fits the experimental results very well.

**Key words:** SiGe/Si; UHV/CVD; growth; kinetics

**PACC:** 6855; 8115; 8265

**Article ID:** 0253-4177(2000)06-0564-06

## 1 引言

研究外延生长过程的反应机理对提高外延生长质量具有重要的指导意义。近几年来,有关 Si, Ge,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  外延层的生长方法和生长机理研究的报道很多。许多不同的研究小组都从不同的角度,采用各种实验方法对其生长机制和表面反应动力学进行了研究,取得了很多有意义的成果<sup>[1-4]</sup>。其中大部分采用 Si 作为衬底(也有人采用 Ge 衬底<sup>[5,6]</sup>),外延技术多采用 GSM BE 或 UHV/CVD,所用的气源多为  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{GeH}_4$  等。由于表面反应机制对气源、压力、生长温度等具有一定的依赖性,故各个研究小组所得到的结果不尽相同,而且一些模型过多的假设限制了实际应用<sup>[7-9]</sup>。总的来说,他们的研究基本上包括对气源吸附的研究,对表面化学反应的研究以及对反应之后的氢脱附的研究三部分。其中关键问题在于反应阶数和限制生长因素的确定。

为探索  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  生长机理,从而为外延生长提供优化的生长参数,本文采用 TPD(Temperature Programmed Desorption)、RHEED 等实验方法,对 UHV/CVD 条件下  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  生长过程进行了研究,并在此基础上,提出了一个较为合理的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  外延生长表面动力学模型。将这一模型应用于外延生长的实验结果,二者符合得很好。

## 2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 表面反应动力学模型的建立

为了获得  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{GeH}_4$  在 Si(100) 表面上吸附时的分解反应机制,从而确定限制生长因素,本文采用 TPD 的测量方法,对 Si 表面的 H 脱附进行研究,同时用 RHEED 对表面做原位观察,具体实验描述如下:

严格清洗后的 Si(100) 衬底经原位高温脱氧处理后表面呈现出(2×1)再构图样,完全满足外延生长的要求。将其降温到室温进行  $\text{SiH}_4$  饱和吸附,即通入  $\text{SiH}_4$  气体 6min,生长室压力为  $2.7 \times 10^{-2}$  Pa,相应的饱和量达 72000L,超出了 Hirose<sup>[10]</sup> 等人所确定的饱和量(10000L)。

经过  $\text{SiH}_4$  饱和后的样品以  $2.5^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速率进行脱附实验,温度范围为  $300$ — $800^\circ\text{C}$ 。脱附下来的  $\text{H}_2$  信号由四极质仪谱测定,其结果如图 1 所示。升温从第 5 周期(循环)开始,横坐标每一周期基本对应  $11^\circ\text{C}$  间隔。纵坐标分压的单位为 mbar。由图中看到,氢的脱附信号在  $540^\circ\text{C}$  左右出现了一个峰,即文献[11, 12]中所报道的  $\beta_1$  峰,此峰对应的为  $\text{SiH}$  脱附。而与  $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  等对应的  $\beta_2$ 、 $\beta_3$  峰并未出现,这与 Gates 提出的  $\text{SiH}_4$ <sup>[13]</sup> 四步分解

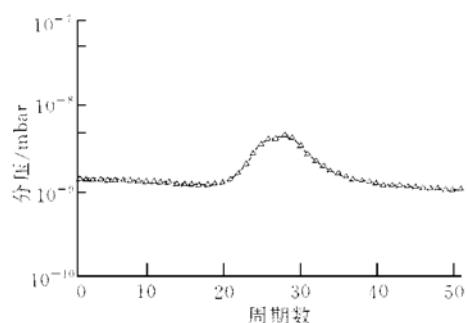


图 1  $\text{SiH}_4$  饱和吸附后升温过程 H 脱附情况

FIG. 1 Desorption of H During  
Ascending Temperature after the Saturated  
Absorption of  $\text{SiH}_4$

机制并不一致。按照 Gates 的模型,  $\text{SiH}_4$  在  $50^\circ\text{C}$  就以  $-\text{H}$  和  $-\text{SiH}_3$  的形式分别长到  $\text{Si}(100)$  表面的悬挂键上, 这样,  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  之间应出现  $-\text{SiH}_3$  的 H 脱附的  $\beta_3$  峰。

为了进一步研究  $\text{SiH}_4$  的吸附分解过程, 我们在  $\text{Si}(100)-(1\times 2)$  表面进行了一系列饱和吸附/热脱附实验, 升温速率仍为  $2.5^\circ\text{C}/\text{s}$ , 用 RHEED 在  $\langle 110 \rangle$  方向做原位观察。每进行一次饱和吸附, 就有一定量的 Si 原子生长在 Si 衬底的表面上, RHEED 图象也会发生相应的变化。当 Si 表面由  $(1\times 2)$  再构变为  $(2\times 1)$  再构时, 说明表面已长满了 1ML 的 Si 原子。

图 2(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分别是 Si 衬底未经饱和吸附和经过 1 次、2 次、3 次、4 次室温饱和吸附/热脱附循环后的表面 RHEED 图象。图(a)表明 Si 表面为  $(1\times 2)$  再构。由(b)到(e)过程中, 代表  $(2\times 1)$  再构的

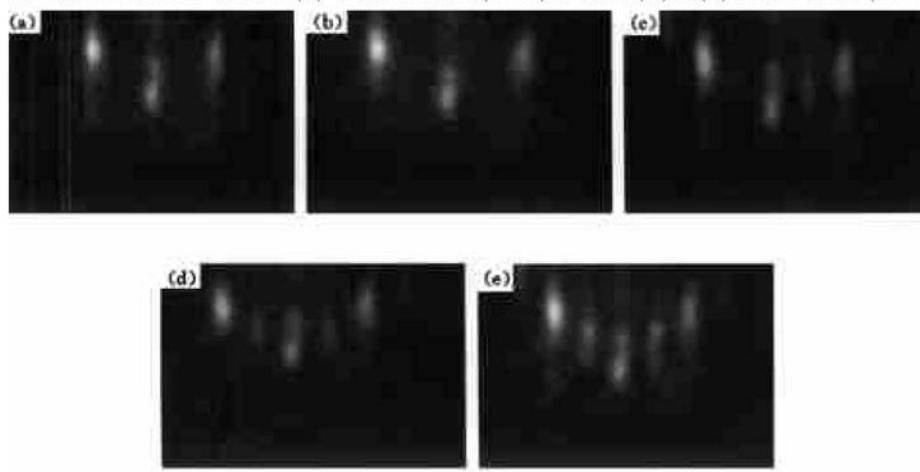


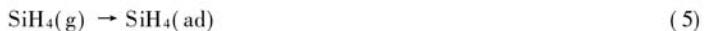
图 2  $\text{Si}(100) 1\times 2$  表面  $\text{SiH}_4$  吸附/脱附实验过程中 RHEED 图象变化

(a) 原始  $\text{Si}(100)$  表面, (b) 1 次, (c) 2 次, (d) 3 次, (e) 4 次 吸附/脱附循环。

FIG. 2 RHEED Images During Absorption and Desorption Experiment  
on  $\text{Si}(100) 1\times 2$  Surface

(a) Original  $\text{Si}(100)$  Surface, (b) One Cycle, (c) Two Cycles,  
(d) Three Cycles, (e) Four Cycles.

Laue 点强度逐渐增强, 直到达到了与整数级数点相同的强度。 $\langle 110 \rangle$  方向的观察结果与之刚好相反。这说明经过了 3—4 次循环后,  $\text{Si}(100)$  面实现了由  $(1\times 2)$  到  $(2\times 1)$  的转变, 即每经历一次  $\text{SiH}_4$  饱和, 大约有  $0.25\text{--}0.33\text{ML}$  的 Si 原子被吸附。按照 Hirose<sup>[10]</sup> 的计算可知,  $\text{SiH}_4$  饱和后脱附下来的 H 原子约为  $1.1\text{ML}\text{--}1.4\text{ML}$ , 即 Si 与 H 的吸附比率约为  $1:4$ 。这说明硅烷的分解过程应该是每个硅烷中的 4 个 H 原子全部都吸附到了 Si 表面。也就证明硅烷的分解机制与 Gates 的描述有所不同, 其吸附分解机制为



对  $\text{GeH}_4$  的吸附分解的研究比较少<sup>[14, 15]</sup>。为了对比锗烷与硅烷的吸附分解机理, 我们以锗烷和硅烷为源, 在不同条件下生长  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  外延层, 进行如下实验:

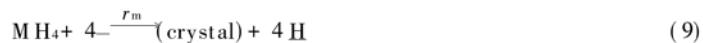
1. 固定生长温度( $T=650^\circ\text{C}$ ), 改变  $\text{GeH}_4$  的分压比  $x_g = P(\text{GeH}_4)/[P(\text{SiH}_4) + P(\text{GeH}_4)]$ , 并用俄歇谱来测定外延层中 Ge 含量  $x$  值。 $x$  随  $x_g$  的增大而单调增大。

2. 固定分压比  $x_g$ , 改变生长温度。同样测定 Ge 组分  $x$  值。结果发现  $x$  值在测定的温区内( $550\text{--}800^\circ\text{C}$ )几乎不随温度的变化而变化。

由上面的结果, 显然可以看出, 在所测定的温区内, 只要确定  $\text{GeH}_4$  的分压比,  $x$  值就相应确定。从下面的讨论我们可以知道:

$$x = \frac{R_g(\text{Ge})}{R_g(\text{Ge}) + R_g(\text{Si})} \quad (7)$$

其中  $R_g$  为生长率. 这就是说, Ge 和 Si 的生长率之比即吸附分解及反应率之比完全由  $\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  确定. 这样, 我们就有理由认为  $\text{GeH}_4$  具有与  $\text{SiH}_4$  相类似的吸附分解反应模式. 两种气体的吸附分解可以看做是相互独立、相互竞争的过程. 因此, 硅烷和锗烷的吸附分解反应式可由下列两式统一表示



其中 M 可代表 Si 或 Ge;  $r_m$  为分解反应比率系数.

利用以上吸附分解反应模型,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  外延层生长的表面动力学可确定如下:

1. 在理想平衡状态下,  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$  与衬底表面发生碰撞并被生长表面吸附. 在单位时间内, 碰撞到单位生长表面的  $\text{SiH}_4$  或  $\text{GeH}_4$  分子数即碰撞率为:

$$R_{\text{cM}} = k_{\text{M}} P(\text{MH}_4) = \frac{P(\text{MH}_4)}{[2\pi m(\text{MH}_4)kT]^{1/2}} \quad (10)$$

式中  $k_{\text{M}} = [2\pi m(\text{MH}_4)kT]^{-1/2}$ , 为单位气压下的碰撞率;  $P(\text{MH}_4)$  为  $\text{SiH}_4$  或  $\text{GeH}_4$  的分压强;  $m(\text{MH}_4)$  是每个  $\text{SiH}_4$  或  $\text{GeH}_4$  气体分子的质量;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为平衡态温度.

2. 碰撞到生长表面的  $\text{SiH}_4$  或  $\text{GeH}_4$  分子按式(8)、(9)发生吸附分解, 每一个被吸附的  $\text{SiH}_4$  或  $\text{GeH}_4$  分子中的 4 个 H 原子都被吸附到衬底表面. 我们假设吸附反应的活化能为  $E_{\text{aM}}$ , 则吸附率可表示为:

$$R_a = (1 - \theta)^4 e^{-E_{\text{aM}}/kT} R_{\text{cM}} = \frac{P(\text{MH}_4)}{[2\pi m(\text{MH}_4)kT]^{1/2}} (1 - \theta)^4 e^{-E_{\text{aM}}/kT} \quad (11)$$

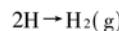
其中  $(1 - \theta)$  为表面空位的比率. 相应的生长率为:

$$R_g(\text{M}) = r_m \times R_a$$

其中  $r_m$  为分解反应率. 因此,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  外延层的生长速率为:

$$R = R(\text{Si}) + R(\text{Ge}) \\ = [r_{\text{Si}} k_{\text{Si}} P(\text{SiH}_4) e^{-E_{\text{aSi}}/kT} + r_{\text{Ge}} k_{\text{Ge}} P(\text{GeH}_4) e^{-E_{\text{aGe}}/kT}] (1 - \theta)^4 \quad (12)$$

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  外延层的生长应该是一个  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  吸附分解与表面氢原子脱附的动态平衡过程, 氢原子的脱附遵循如下规律:



其中 H 表示生长表面吸附的氢原子;  $\text{H}_2(\text{g})$  为脱离表面的氢分子. 由文献[16]中报道可知, H 脱附所需的活化能  $E_d$  总是要小于  $E_a$ . 按照统计理论, 脱附率  $R_d$  应与  $e^{-E_d/kT}$  成正比, 即 H 从生长表面 Si 原子上脱附的比率为:<sup>[17]</sup>

$$R_{d\text{Si}} = v N_s (1 - x) \theta_{\text{H}}^n e^{-E_{d\text{Si}}/kT} \quad (13)$$

其中  $v$  为频率因子;  $N_s$  为生长表面总空位数;  $(1 - x)$  是 Si 原子浓度;  $\theta_{\text{H}}$  是 H 原子表面覆盖率;  $n$  为脱附反应阶数, 在这里我们取  $n=2$ . 对 Si 而言,  $E_{d\text{Si}}$  即为  $E_{\text{SiH}}$ . 同样, H 由 Ge 原子上脱附下来的速率可写成:

$$R_{d\text{Ge}}(\text{H}) = v N_s x \theta_{\text{H}}^2 e^{-E_{d\text{Ge}}/kT} \quad (14)$$

总脱附速率为:

$$R_d = R_{d\text{Si}}(\text{H}) + R_{d\text{Ge}}(\text{H}) \\ = v N_s \theta_{\text{H}}^2 [(1 - x) e^{-E_{\text{SiH}}/kT} + x e^{-E_{\text{GeH}}/kT}] \quad (15)$$

在生长达到平衡的情况下, H 原子的吸附率与脱附率应相等.

### 3 表面动力学模型与实验结果的对照

#### 3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 外延层中的成分决定因素

由上面建立起的表面反应动力学模型我们知道

$$R_M = r_M k_M P(MH_4) (1 - \theta)^4 e^{-E_{aM}/kT} \quad (16)$$

且有

$$x = \frac{R_{Ge}}{R_{Ge} + R_{Si}} \quad (17)$$

将(16)式代入(17)式并取倒数得

$$\frac{1}{x} = 1 + \frac{r_{Si} k_{Si} P(SiH_4)}{r_{Ge} k_{Ge} P(GeH_4)} e^{-\Delta E_a/kT} \quad (18)$$

其中  $\Delta E_a = E_{aSi} - E_{aGe}$ . 在给定的温度下,  $r_{Si}/r_{Ge}$  和  $e^{-\Delta E_a/kT}$  均为常数<sup>[19]</sup>, 而  $k_{Si}/k_{Ge} \approx \frac{1}{0.64}$ . 故我们设

$$\frac{r_{Si} k_{Si}}{r_{Ge} k_{Ge}} e^{-\Delta E_a/kT} = J = \text{constant} \quad (19)$$

同时用  $x_g$  代替  $GeH_4$  的分压比, 代入(18)式, 整理得

$$x = \frac{x_g}{(1 - J)x_g + J} \quad (20)$$

由(20)式可知, 外延层中 Ge 的百分含量  $x$  应与  $x_g$  及  $J$  取值有关. 我们取不同的  $x_g$  值, 通过确定  $J$  值来模拟 650°C 时的生长情况, 发现当  $J = 0.3$  时, 与实验结果符合较好(图 3). 事实上,  $\Delta E_a = E_{aSi} - E_{aGe} = 0$ , 这就给出了在压力比确定的条件下,  $x$  值基本不随温度变化的原因.

### 3.2 Si 外延生长速率的确定

按照如上确定的外延生长模型, 我们来描述  $SiH_4$  在 Si 表面的生长情况. 在平衡状态下, H 的吸附率与脱附率应当相等, 即有

$$N_{Si} \frac{d\theta}{dt} = 4\rho_{Si} r_{Si} k_{Si} P(SiH_4) (1 - \theta)^4 e^{-E_{aSi}/kT} - v N_{Si} \theta^2 e^{-E_{dSi}/kT} = 0 \quad (21)$$

式中  $N_{Si}$  为单位面积 Si 原子的密度, 对 Si(100) 而言,  $N_{Si} = 6.8 \times 10^{18}/m^2$ ;  $\rho_{Si} = 5 \times 10^{28}/m^3$ , 为 Si 原子密度;  $\theta$  为衬底表面的 H 覆盖率.

Si 的生长率为

$$R_{Si} = r_{Si} k_{Si} P(SiH_4) e^{-E_{aSi}/kT} (1 - \theta)^4 \quad (22)$$

将由(21)式确定的  $\theta$  值代入(22)式, 即可得到 Si 的生长率. 为此我们需要引用文献报道中的一些数据. 根据 K. Sinniah<sup>[18]</sup> 等人的结果, 将频率因子确定为  $v = 8 \times 10^{11}s^{-1}$ , 而脱附活化能的值定为  $E_{dSi} = E_{SiH} = 197 kJ \cdot mole^{-1}$ . 按 Russell<sup>[3]</sup> 等人的报道, 吸附活化能的值取为  $E_{aSi} = 1.8 kcal \cdot mole^{-1} = 7.52 kJ \cdot mole^{-1}$ . 按照 M. Suemitsu<sup>[19]</sup> 等人的测定, 在  $T = 700^\circ C$ ,  $P(SiH_4) = 4.4 \times 10^{-2} Pa$  时, Si 的生长速率与  $(1 - \theta)^4$  成正比, 且当生长速率为  $0.85 nm/min$  时,  $(1 - \theta)$  的取值为 0.8, 由此可以确定  $r_{Si} = 1.25 \times 10^{-31}$ . 将这些参数代入式(21), 通过数值解法得到合理的  $\theta$  值, 代入(22)式, 即可算出生长速率  $R_{Si}$ . 计算得到  $T = 650^\circ C$  时的生长速率与实验测得的结果对照情况如图 4 所示, 从图中可以看出, 二者符合得相当好.

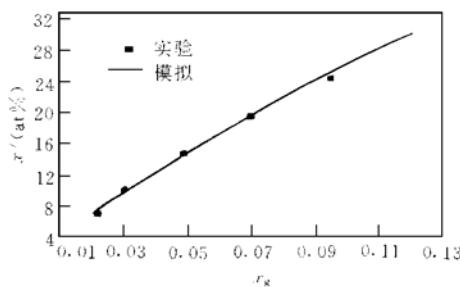


图 3  $Si_{1-x}Ge_x$  层中  $x$  值与  $GeH_4$  分压比的关系

FIG. 3  $x$  Versus Partial Pressure of  $GeH_4$  in  $Si_{1-x}Ge_x$

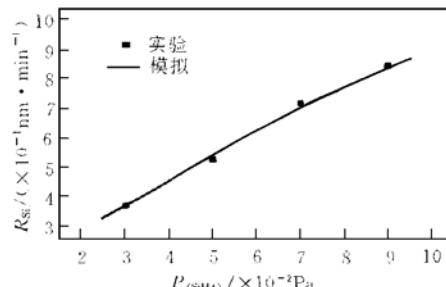


图 4 Si 外延生长速率随  $SiH_4$  压强的变化

FIG. 4 Rate of Si Epitaxial Growth Versus Pressure of  $SiH_4$

## 4 结论

本文用 RHEED、TPD 等手段对 Si(100) 表面吸附 SiH<sub>4</sub> 的机制进行了分析, TPD 实验测到了 H 脱附的  $\beta_1$  峰, RHEED 对 SiH<sub>4</sub> 饱和吸附/热脱附过程的观察得到 Si 衬底经 4 次循环后由(1×2)再构转变成(2×1)再构, 提出 SiH<sub>4</sub> 的吸附分解是一个与表面空位成 4 次方的两步过程。GeH<sub>4</sub> 表面吸附反应机制与之类似。在此基础上建立了 UHV 环境下 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si 外延生长的表面反应动力学模型, 并利用模型与材料实际生长情况进行了对照, 得到了满意的结果。

## 参 考 文 献

- [1] S. M. Gates and S. K. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 53.
- [2] Y. M. Wu, J. Baker *et al.*, *Surface Science*, 1993, **295**: 133.
- [3] N. M. Russell and W. G. Breiland, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 3525.
- [4] Michelle R. Radeke and Emily A. Cater, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 11803.
- [5] B. M. H. Ning and J. E. Crowell, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 2914.
- [6] R. Tsu, D. Lubben, T. R. Bramblett *et al.*, *Surface Science*, 1993, **280**: 265.
- [7] S. M. Gates, C. M. Greenlief and D. B. Beach, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 7493.
- [8] D. J. Robbins, J. L. Glasper, A. G. Cullis and W. Y. Leong, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**: 3729.
- [9] N. Ohtani, S. M. Molkler *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1993, **127**: 467.
- [10] F. Hirose *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**: 5380.
- [11] G. Schultze and M. Henzler, *Surface Science*, 1983, **124**: 336.
- [12] S. M. Gates, R. R. Kunz and C. M. Greenlief, *Surface Science*, 1989, **207**: 364.
- [13] S. M. Gates, C. M. Greenlief and D. B. Beach, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 7493.
- [14] F. Hirose and H. Sakamoto, *Applied Surface Science*, 1996, **107**: 75.
- [15] Brian Cunningham, Jack O. Chu and Shah Akabar, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 3574.
- [16] Hideki Nakazawa, Maki Suemitsu and Nobuo Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 703.
- [17] P. M. Garone, J. C. Sturm P. V. Schwartz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 1275.
- [18] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**: 567.
- [19] M. Suemitsu, Ki-J. Kim, H. Nakazawa and N. Miyamoto, *Applied Surface Science*, 1996, **107**: 81.