

组份线性渐变 SiGe 缓冲层的生长及其表征*

李代宗 成步文 黄昌俊 王红杰 于 卓 张春晖 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所集成光电子实验室, 北京 100083)

摘要: 采用阶跃式 GeH_4 流量增加和温度降低的方法, 在超高真空化学气相沉积系统中生长了线性渐变组份的 SiGe 缓冲层, 并在其上生长出了驰豫的 $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ 外延层。俄歇电子能谱证实缓冲层 Ge 组份呈线性渐变。Raman 散射谱得出上表层应变驰豫度为 32%, 与 X 射线双晶衍射结果符合得很好。腐蚀的样品观察到沿两个 $\langle 110 \rangle$ 方向规律性分布、大小和螺旋走向完全一致的位错团密度约为 $5 \times 10^7/\text{cm}^2$ 。分析了位错团产生的原因。

关键词: 超高真空化学气相沉积; SiGe; Raman 散射; 俄歇电子能谱; X 射线双晶衍射

PACC: 6860; 7830; 8115H

中图分类号: TN 304. 054 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)11-1111-05

Growth and Characterization of Linearly Graded SiGe Buffer^{*}

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

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Received 23 August 1999, revised manuscript received 3 November 1999

Abstract: With the technique that the flux of germane (GeH_4) increases while the growth temperature decreases with the step change, a sample consisting of a linearly graded SiGe buffer layer and a uniform relaxed $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ layer was grown by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition system. The linear change of Ge content was tested by auger electron spectrum. The relaxation ratio of the strain in the topmost SiGe layer is calculated to be about 32% from the Raman shift difference in Si-Si vibration modes between $\text{Si}_{0.68}$

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 69896260-06, 69787004 和 69746001 [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260-06, 69787004 and 69746001].

李代宗 男, 博士生, 现主要从事 Si 基光电子集成研究。

成步文 男, 副研究员, 主要从事 Si 基光电子集成研究。

黄昌俊 男, 博士生, 主要从事 Si 基光电子集成研究。

1999-08-23 收到, 1999-11-03 定稿

$\text{Ge}_{0.32}$ epilayer and Si substrate, as is in agreement with the result of double-crystal X-ray diffraction. The sample having been etched, dislocation pile-ups are observed to distribute along $\langle 10\rangle$ regularly with a uniform size and same screw-direction, whose density was about $5 \times 10^7/\text{cm}^2$. The reason for the generation of dislocation pile-ups was discussed.

Key words: UHV/CVD; SiGe; Raman; AES; double-crystal X-ray diffraction

PACC: 6860; 7830; 8115H

Article ID: 0253-4177(2000)11-1111-05

1 引言

SiGe 与 Si 的微电子工艺相兼容, 人们预期它会以“第二代硅”的面目在半导体微电子学和光电子学领域发挥重要作用^[1-3]. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 和 Si 的晶格失配较大($0.042x$), 共度生长时它们之间存在应变. 人们一方面研究 Si 衬底上压应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的异质结构性质; 另一方面研究在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 甚至 Ge 衬底上张应变的 $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($y < x$) 或 Si 的异质结构材料特性. 要获得张应变的异质结构材料, 需要在 Si 衬底上生长出质量完整、应变弛豫、表面位错密度较低的 SiGe 层作为虚衬底(Virtual Substrate). 通常采取在 SiGe 外延层生长之前先生长缓冲层结构来满足这种需求. 生长组份渐变缓冲层能有效地降低表面位错密度, 这是由于在较低的失配条件下生长组份渐变缓冲层时, 位错成核受到抑制, 而且位错线臂传播很快, 现有位错就终止于样品边缘, 应力很快弛豫而不产生很多的穿透位错, Fitzgerald^[4] 和 Meyerson^[5] 应用这种方法把表面位错密度降至 10^6cm^{-2} 量级. 一般说来, 在生长速率较大的过程中, 即使采用组份阶跃的缓冲层也可以通过增加各层厚度以实现整个缓冲层的组份梯度很低而满足低失配条件, 而且由于生长速率大于线位错向表面的延伸速度而压制了位错, 从而达到减少表面位错密度的目的; 对于生长速率较小的生长过程, 则必须采用组份线性变化的缓冲层来满足低失配条件. 本文首次在国内报道了生长速率在 1—3nm/min 范围内, 气源流量无法实现线性变化的情况下, 利用气源流量和温度同时阶跃变化的方法实现 Ge 组份线性变化的 SiGe 缓冲层的生长, 用 Raman 散射对生长在缓冲层上的 SiGe 恒定组份外延层进行了分析.

2 实验过程的设计

对用气源 Si_2H_6 和 GeH_4 在 Si 衬底上生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料的过程, 低温下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料的生长速率受表面氢脱附限制. 增加 GeH_4 流量增加表面氢的脱附速率, 提高生长速率; 高温下, 表面氢几乎完全脱附, 生长速率受气源量和吸附的限制^[6,7]. 由于气源在表面 Si 原子上的吸附系数比在 Ge 原子上的大, 在 SiGe 生长过程中表面总原子数保持恒定的情况下, 表面 Ge 原子数越多, Si_2H_6 和 GeH_4 的表面吸附系数就越小, 增加 GeH_4 流量增加了表面 Ge 原子数, 生长速率反而下降. 图 1(a)、(b) 分别给出生长速率随温度和 Ge 组份的变化关系. 由图 1(a) 可以看出, 低温下, 生长速率与温度呈指数关系, 至高温区达到饱和, 基本不随温度变化, 这种变化趋势与 Ge 组份 x 无关. 图 1(b) 说明在不同温度下, 生长速率随 Ge 组份 x 的变化关系不同. 低温下, 生长速率随 x 值增加而增加; 在中间温度区域, 生长速率先随 x 值增加而增加, 到达最高点后又随 x 值增加而减小; 高温时生长速率随 x 增加而减小. 我们认为在 SiGe 生长过程中总的生长速率(记为 R) 和 Ge 组份 x 是由相互独立的 Si 原子生长速率(记为 R_{Si}) 和 Ge 原子生长速率(记为 R_{Ge}) 决定的($R = R_{\text{Ge}} + R_{\text{Si}}$, $x = R_{\text{Ge}}/R$). 由于 Si_2H_6 分子中的 Si—Si 键的键能较 GeH_4 中的 Ge—H 键的键能小, 分子裂解所需激活能就小, 导致生长速率 R_M 与温度 T 的关系 $R_M \propto \exp(-E_M/kT)$ (其中 M 为 Si 或 Ge) 中激活能 $E_{\text{Si}} < E_{\text{Ge}}$, 所以 Si 原子生长速率随温度变化比例没有 Ge 原子大, 也就是说, 流量不变时, 降低温度使 Ge 原子生长速率减少的比例更大, 总的生长速率减少, Ge 组份 x 减少. 在 GeH_4 流量阶跃式增加时, 若温度不变, 则

Ge 原子生长速率阶跃式增加, 而 Si 原子生长速率保持不变, 导致总生长速率增加, Ge 组份 x 阶跃增加; 若同时使温度阶跃式降低, 温度降低引起的 Ge 原子生长速率降低抵消了一部分因 GeV_4 流量增加引起的生长速率变化, 虽然 Si 原子的生长速率也降低了, 但降低比例相对较小, 使得 Ge 原子的生长速率相对于 Si 原子的生长速率变化不突然, 能够生长出线性渐变组份的 SiGe 缓冲层。

3 实验

生长系统为国产 UHV/CVD^[8], 采用气源 Si_2H_6 和 GeV_4 , 样品经常规 RCA 过程清洗后放入生长室。衬底经 950℃ 脱氧 15min 后, 首先在 850℃ 下生长 110nm 厚的 Si 缓冲层以隔绝衬底的影响, 再在 700—650℃ 范围内采取流量和生长温度同时阶跃变化 ($-5^\circ\text{C}/4\text{min}$ 和 $0.25\text{sccm GeV}_4/4\text{min}$) 的方法生长组份线性渐变缓冲层, 最后是 650℃ 恒温生长组份恒定的 $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ 上表层。对该样品进行了 Auger 测试以检测组份变化情况, Raman 测试用来估算应变弛豫度, 腐蚀坑实验则用来表征表面位错密度。

4 结果和分析

图 2 给出样品的俄歇电子能谱(AES), 由图可以看出, SiGe 缓冲层中的 Ge 组份是线性渐变的, 并且可以得到上表层组份 x 为 0.32, 结合溅射速率 5.5nm/min , 计算得到缓冲层平均生长速率为 3.75nm/min ,

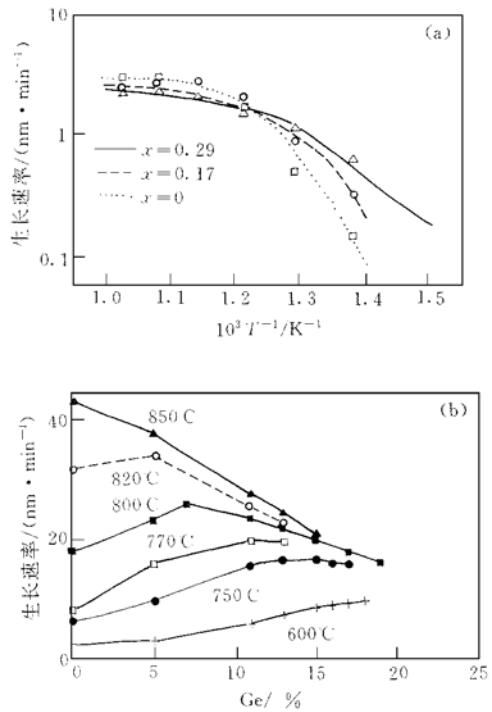


图 1(a) 不同 Ge 组份时生长速率与温度的关系,
(b) 不同温度时生长速率与 Ge 组份的关系

FIG. 1 (a) Relationship Between Growth Rate and Temperature at Different Ge Contents, and (b) Relationship Between Growth Rate and Ge Content at Different Temperatures

上表层生长速率为 2.97nm/min 。上表层生长速率比缓冲层的小, 这是由于温度降低引起的。应当指出, 利用 AES 作表面组份分析时, 调整离子刻蚀条件, 可使择优溅射效应减至最小。由图可以看出, 在标称厚度为 160nm 的最表层, Ge 组份几乎恒定, 说明已把择优溅射效应减至最小。图 3 是该样品的 Raman 散射谱, 图中各峰依次对应于: Ge-Ge 模式 (288cm^{-1})、Ge-Si 纵向光学声子模式 (403cm^{-1})、受周围 Ge 原子局域化的 Si-Si 模式 (428cm^{-1})^[9], 以及 SiGe 外延层的 Si-Si 模式 (504cm^{-1}) 和衬底的 Si-Si 模式 (519cm^{-1})。由于受周围大原子 Ge 的影响, SiGe 外延层的 Si-Si 模式位于 Si 衬底的低能端。同时观察到两个 Si-Si 模

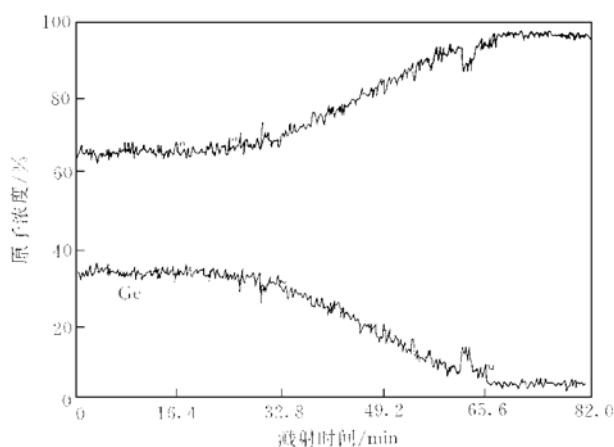


图 2 样品 LH06 的俄歇电子能谱
FIG. 2 Auger Electron Spectrum of Sample LH06

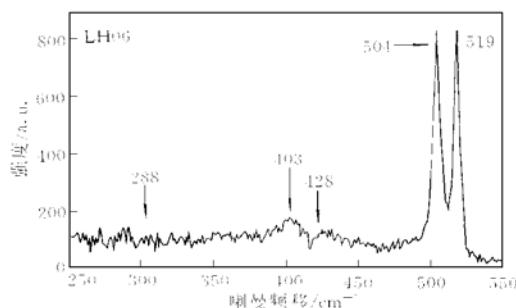


图 3 样品 LH06 的 Raman 散射谱

FIG. 3 Raman Shift of Sample LH06

AES 得到的上表层 Ge 组分 $x = 0.32$, 可以计算得到 $\gamma \approx 32\%$. 若增加上表层的厚度, 应变能增大, 能够促使位错成核且驱动其传播的能量就大, 可望获得更大的应变弛豫度. 虽然 Brya^[11] 在 SiGe 合金的 Raman 谱中观察到 Ge-Ge 模峰移与组份成线性关系, 可是在应变状态下由于 Ge-Ge 模峰移与组份不成线性关系, 所以应用 Ge-Ge 模峰移计算应变弛豫不如 Si-Si 模式直接、简单.

图 4 是样品 LH06 的 X 射线双晶衍射曲线. 2θ 为 67.568° 和 69.12° 的两个峰分别对应于外延层和衬底对 X 射线的衍射增强, 两峰中间的强度响应是线性缓冲层的贡献, 外延层中的位错引起外延层衍射峰展宽^[12]. 外延层与衬底峰的角间距与外延层在生长方向上的晶格常数有以下关系^[13, 14]

$$\Delta\theta = -\tan\Theta_B \frac{a_\perp - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (3)$$

其中 Θ_B 是 Si 衬底对 X 射线的 Bragg 角; a_\perp 和 a_\parallel 分别为 Si 衬底和外延层在生长方向上的晶格常数. Bugiel 等^[13] 的 X 射线双晶衍射研究表明, 对于部分弛豫的 SiGe 外延层

$$R = \frac{K \Delta a_\parallel}{(K - 1) \Delta a_\parallel + \Delta a_\perp} \quad (4)$$

$$x = \frac{(K - 1) \Delta a_\parallel + \Delta a_\perp}{0.0418 K a_{Si}}$$

其中 R 为应力弛豫因子; K 是描述 SiGe 外延层晶格四角畸变的因子(对于 (100) 面, $K = 1 + 2C_{12}/C_{11}$, C_{ij} 是弹性常数), K 值大小由 Si 和 Ge 各自的 K 值内插法得到. Si 和 Ge 的 K 值相差不大, 通常在 x 的整个范围内取 $K = 1.72$,

$$\Delta a_\parallel = a_\parallel - a_{Si} \quad \Delta a_\perp = a_\perp - a_{Si}$$

a_\parallel 是 SiGe 外延层在生长平面上的晶格常数, 由图 4 得到 $\Delta\theta$, 结合 AES 测得的组份 $x = 0.32$, 可得该样品的应力弛豫因子 $R = 32.5\%$, 与 Raman 值相当符合. 由于在 SiGe 外延层中应力仍然遵循 Hooker 定律, 这两种方法得到的应力弛豫度是等价的. 样品腐蚀坑实验估算了表面位错密度, 在样品腐蚀 10nm 深度后的照片中, 观察到沿 $<110>$ 方向分布的位错团, 密度约为 $5 \times 10^7/\text{cm}^2$. 一般情况下, SiGe 应变层的弛豫是靠产生 60° 位错及其滑移来实现的^[15-17], 虽然其效率只相当于刃位错的一半, 但由于它们能够沿 $\{111\}$ 面滑移至界面而容易引入, 形成沿平行于 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的失配位错阵列, 使得界面处位错增多. 由于下面各界面层间非同质分布的多个正交失配位错应变场的叠加, 在它们周围减弱了驱动位错滑移的应力,

式之间也有一定的光谱响应, 这是来自线性渐变缓冲层的信息. 在 SiGe 材料的 Raman 谱中, SiGe 层的 Si-Si 振动模式与 Si 衬底的偏移量不仅受该层 Ge 组份的影响, 而且受该层中应力状况的影响. 对于某一 Ge 组份, Raman 偏移量在完全弛豫和完全应变时都与 Ge 组份 x 成线性关系:^[10]

$$\Delta_r = 68.0x \quad (\text{完全弛豫}) \quad (1)$$

$$\Delta_s = 32.0x \quad (\text{完全应变}) \quad (2)$$

其中 Δ_r 和 Δ_s 分别为完全弛豫和完全应变时衬底 Si-Si 模式和 SiGe 外延层 Si-Si 模式之差. 若利用比例 $\gamma = (\Delta_{exp} - \Delta_s)/(\Delta_r - \Delta_s)$ 作为应变弛豫度(其中 Δ_{exp} 是实验测定的 Raman 偏移值), 结合

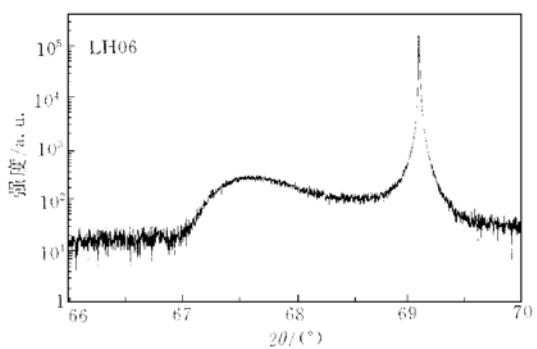


图 4 样品 LH06 的 X 射线双晶衍射曲线

FIG. 4 Double-Crystal X-Ray Diffraction Curve of Sample LH06

阻碍位错的滑移, 同时因为位错表面终止点是原子生长的不利位置, 在 1—3 nm/min 生长速率范围内, 原子有较长的时间扩散至能量有利位置, 引起该处生长速率的降低, 使得表面出现沿 [110] 和 [1⁻10] 方向的两组相互垂直分布的表面起伏构成的窝状图形(crosshatch pattern), 在原子力显微镜(AFM)得到验证。若表面起伏的谷底深度超过某一值, 60°位错线分量将不能通过, 在该处形成位错团, 使得失配位错不再延伸, 位错密度增加, 如图 5 所示^[4]。LeGoues 等^[15]认为组份渐变缓冲层产生的失配位错起着类似 Frank-Read 源的作用, 在晶格失配引起界面应力的作用下, 位错弯曲或者被推至样品边缘, 从而减少了表面位错密度。而要使其发挥作用, 位错钉扎点距离就不能太近。若初始表面有玷污, 位错将会在该处优先成核, 这些位错的线分量沿 {111} 面滑移, 相互交叉形成一个很密的位错网络, 导致位错钉扎点(即交点)距离很近, Frank-Read 源不起作用, 结果上表层表面位错密度很高, 这也说明清洁的初始表面对于获得较低表面位错密度的重要性。该样品位错密度较高, 也可能与表面玷污有关, 优化生长条件改善表面平整度以及减少表面玷污可望减少位错密度。

5 结论

采用阶跃式 GeH₄ 流量增加和温度降低的方法, 在 UHV/CVD 系统中生长了组份线性渐变的 SiGe 缓冲层, 并在其上生长了弛豫的 Si_{0.68}Ge_{0.32}外延层。Raman 散射谱中观察到 Ge-Ge、Ge-Si、以及衬底和外延层的 Si-Si 模式, 由此得出应变弛豫度为 32%。表面腐蚀坑照片证实弛豫应力的位错沿 <110> 方向规律性分布, 且其表面形貌、尺寸大小和螺旋走向完全一致。通过延长生长时间从而增加上表层厚度以及减少表面玷污、改善生长表面平整度以期获得更大程度应变弛豫且位错密度很低的 SiGe 外延层材料。

致谢 感谢中国科学院半导体研究所王玉田研究员和物理研究所刘玉龙研究员对样品的测试和有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] R. A. Soref, Proceeding of IEEE, 1993, **81**(12): 1687—1706.
- [2] 万建军, 李国正, 李娜, 许雪林, 刘恩科, 半导体学报, 1998, **19**(8): 597—602[WAN Jianjun, LI Guozheng, LI Na, XU Xuelin, LIU Enke, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(8): 597—602(in Chinese)].
- [3] 张进书, 金晓军, 贾宏勇, 陈培毅, 钱佩信, 罗台秦, 杨增敏, 黄杰, 梁春广, 半导体学报, 1999, **20**(4): 284—286[ZHANG Jinshu, JIN Xiaojun, JIA Hongyong, CHEN Peiyi, QIAN Peixin, LUO Taiqin, YANG Zengmin, HUANG Jie, LIANG Chunguang, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(4): 284(in Chinese)].
- [4] E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, M. L. Green, D. Brasen, A. R. Kortan, J. Michel, Y. J. Mil and B. E. Weir, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(7): 811—813.
- [5] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson and J. F. Morar, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**: 2903.
- [6] F. Hirose and H. Sakamoto, J. Vac. Sci. Technol., 1998, **A16**(5): 2974—2978.
- [7] Syun-Ming Jang and Rafael Teif, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(24): 3162—3164.
- [8] 雷震霖, 赵科新, 余文斌, 任国豪, 谢琪, 余金中, 成步文, 于卓, 王启明, 杨乃恒, 真空, 1997, **6**: 14—17[LEI Zhenlin, ZHAO Kexin, YU Wenbin, REN Guohao, XIE Qi, YU Jinzhong, CHENG Buwen, YU Zhuo, WANG Qiming and YNAG Naiheng, Vacuum, 1997, **6**: 14—17(in Chinese)].
- [9] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev., 1989, **B39**(14): 10056—10062.
- [10] B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt, G. Lippert, T. Morgenstern, H. J. Osten and P. Zaumseil, J. Appl. Phys., 1993, **74**(5): 3177—3180.
- [11] W. J. Brya, Solid State Commun., 1973, **12**: 253—257.
- [12] M. A. Loureco and D. J. Dunstan, J. Appl. Phys., 1996, **79**: 3011.
- [13] E. Bugiel and P. Zaumseil, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(17): 2051—2053.
- [14] 邹昌凡, 王占国, 孙殿照, 张靖巍, 李建平, 孔梅影, 林兰英, 半导体学报, 1997, **18**(5): 333—336[ZOU Lufan, WANG Zhanguo, SUN Dianzhao, ZHANG Jingwei, LI Jianping, KONG Meiyng, LIN Lanling, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(5): 333—336(in Chinese)].
- [15] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson, J. F. Morar and P. D. Kirchner, J. Appl. Phys., 1992, **71**(9): 4230—4243.
- [16] B. Samavedam and E. A. Fitzgerald, J. Appl. Phys., 1997, **81**(7): 3108—3116.
- [17] D. C. Houghton, J. Appl. Phys., 1991, **70**(4): 2136—2151.

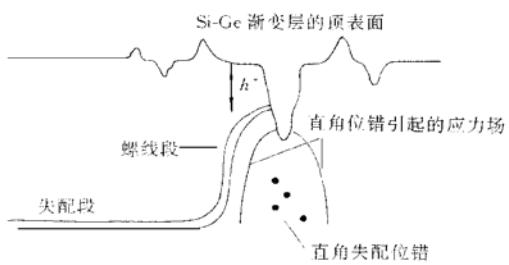


图 5 滑移位错与失配位错作用及其被阻挡示意

FIG. 5 Schematic Showing Gliding Dislocations Interacting with Existing Dislocations and Getting Blocked at Trench Side-Wall
减少表面玷污可望减少位错密度。