

# Si 上 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金薄膜的 化学气相淀积生长研究

江 宁 臧 岚 江若璿 朱顺明 刘夏冰 程雪梅 韩 平 王荣华 郑有

(南京大学物理系 南京 210093)

胡晓宁 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所 上海 200083)

**摘要** 本文报道了用快速加热化学气相淀积方法, 乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )作为 C 源在 Si(100)衬底上生长  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金薄膜的实验结果. 经喇曼(Raman)光谱和傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量表明: 我们成功地制备了具有一定代位式 C 含量的  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金薄膜材料, 较低的生长温度和较高的  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比有助于提高代位式 C 含量和薄膜材料的晶体质量, 并且初步分析了生长过程中的化学反应动力学.

PACC: 6855, 0765G, 6170B

## 1 引言

以 Si 基能带工程为目的的  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金的研究已进行了十来年了. 尽管得到了一大批有意义的结果, 并在许多方面得到了应用. 但  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  体系存在一些先天的弱点, 例如:  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  的能带排列只对空穴起量子限制作用; 高 Ge 组分的  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金应变临界厚度很小(当  $x = 0.5$  时,  $l_c$  约为  $8\text{nm}$ ), 限制了它在器件方面的许多应用; 此外, 亚稳结构使得它在高温下的性质出现退化.

近年来,  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  体系的掺 C 技术受到国际上的日益重视, 成为解决这些矛盾的有效手段之一. C 与 Si, Ge 同属 IV 族元素, 但其原子半径小于 Si, Ge. 在  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金中掺入 C 原子可以补偿 Ge 原子所带来的压应力, 得到零应变甚至张应变的合金. 这样, 可以提高合金材料的临界厚度, 改善其热稳定性. 同时, 在能带结构方面,  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金形成的导带能带偏移, 实现了对电子的量子限制作用, 可提高载流子的辐射复合几率, 为 Si 基  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金在光电子方面的应用开辟了新的途径.

江 宁 男, 1968 年出生, 博士研究生, 从事 SiGeC 材料的生长及器件研究. E-mail: ydzheng@netra.nju.edu.cn  
臧 岚 男, 1973 年出生, 硕士研究生, 从事 SiGeC 及 GaN 材料的生长研究  
江若璿 女, 1943 年出生, 南京大学物理系教授, 从事 SiGeC 材料的生长及器件研究  
1998-03-11 收到, 1998-04-20 定稿

虽然如此,由于 C 元素所具有的较为特殊的物理化学性质,使得的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  的生长远不像  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  生长那样简单方便,困难主要来自以下几方面: (1) C 和 Si 的失配率高达 52%, 而 Ge 和 Si 的失配率仅为 4%. (2) C 在 Si 中的固溶度极低,即使在 1400 K 下,也仅为  $10^{-4}\%$ , 在 Ge 中的固溶度更低<sup>[11]</sup>; 而 Ge、Si 则几乎完全互溶. (3) C、Si 原子具有形成  $\beta\text{-SiC}$  沉淀的可能性, 因为  $\beta\text{-SiC}$  结构比  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  稳定得多<sup>[2]</sup>. 为克服上述困难,有必要采用一种非平衡生长技术,来实现  $\text{GeSiC}$  的生长<sup>[2,3]</sup>. 其具体要求是采用较低的生长温度和较高的生长速率以降低 C 原子在生长表面的动能,使其稳定于适当的结合位置,并限制  $\beta\text{-SiC}$  的形成. 这种生长技术已为分子束外延(MBE)<sup>[4-6]</sup>和固相外延(SPE)<sup>[7]</sup>等方法所实现.

C 原子在  $\text{SiGeC}$  合金中的结合方式比较复杂. 目前,据我们所知, C 在 Si 中的结合方式主要有五种: (1) 代位式; (2) 间隙式; (3)  $\text{SiC}$  沉积; (4) 局部区域的富 C 小颗粒结构<sup>[8]</sup>; (5) C 原子处于由代位式到  $\text{SiC}$  沉积之间的一种过渡状态<sup>[9]</sup>. 其中代位式的 C 是我们所需要的一种结合方式. 通常可利用喇曼(Raman)光谱和红外傅里叶变换光谱(FTIR)测量波数为  $607\text{cm}^{-1}$  处的 Si—C 键局域振动模(LMV)<sup>[10,11]</sup>以判断其是否处于代位式状态.

我们采用快速辐射加热,超低压化学气相淀积(RTP/LP-CVD)的方法<sup>[12,13]</sup>利用乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )作为 C 源,在  $2\sim 4\Omega\cdot\text{cm}$  Si(100)衬底上淀积  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜获得成功,在此基础上研究了生长条件对 C 的结合方式的影响.

## 2 实验

Si(100)衬底经适当的清洗处理后放入 RTP-CVD 生长室中. 用灯辐射加热至生长温度,然后通入气源进行生长. 生长系统的本底真空为  $1.33 \times 10^{-5}\text{Pa}$ , 所用气源为硅烷( $\text{SiH}_4$ ), 90%  $\text{H}_2$  稀释的锗烷( $\text{GeH}_4$ )和乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). 在生长  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜之前,先生长一层厚度约为 100nm 的 Si 缓冲层.

生长出的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  样品用 Auger 电子能谱(AES)测量其组分及厚度,用喇曼(Raman)和傅里叶变换(FTIR)光谱测量代位式 C 原子含量及外延薄膜的晶体质量. 考虑到总的 C 含量很低( $< 10\%$ ), 而 AES 测量组分受到精度的限制. 所以 AES 得到的组分结果,特别是 C 含量,仅仅是一个较粗略的值.

## 3 实验结果及其讨论

图 1 是一个典型  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  样品的喇曼光谱,样品的生长条件如下: 温度为 590 K,  $\text{SiH}_4$  流量为 3.0 sccm,  $\text{GeH}_4$  流量为 1.8 sccm,  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量为 0.2 sccm. 经 AES 测量得到合金组分为  $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.26}\text{C}_{0.02}$ , 厚度为 400nm. 喇曼光谱测量在室温下进行,采用背散射模式,  $\text{Ar}^+$  离子激光器的 488nm 线作为激发光,并配以 CCD (Charge Couple Device) 探测器来分析散射光.

在图中可以看到,在  $505\text{cm}^{-1}$ ,  $435\text{cm}^{-1}$ ,  $405\text{cm}^{-1}$  和  $288\text{cm}^{-1}$  的峰分别来自于 Si—Si, Ge—Si 和 Ge—Ge 键的局域振动模(LVM). 由于外延层较厚,我们没有发现来自衬底 Si 的  $520\text{cm}^{-1}$  处的峰. 根据 Melendez-Lira 等人的结果<sup>[14]</sup>, 应变  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金的振动模式由如下公式表示:

$$\omega_{\text{Si-Si}}(x, y) = 520 + \Delta\omega_{\text{Si-Si}}(x) + \Delta\omega_{\text{Si-Si}}(y) - 830\epsilon(x, y) \tag{1}$$

$$\omega_{\text{Si-Ge}}(x, y) = 400.5 + \Delta\omega_{\text{Si-Ge}}(x) + \Delta\omega_{\text{Si-Ge}}(y) - 575\epsilon(x, y) \tag{2}$$

$$\omega_{\text{Ge-Ge}}(x, y) = 282.5 + \Delta\omega_{\text{Ge-Ge}}(x) + \Delta\omega_{\text{Ge-Ge}}(y) - 384\epsilon(x, y) \tag{3}$$

其中  $\Delta\omega(x)$  和  $\Delta\omega(y)$  是振动模与组分的关系, 其表达式由实验测得, 这里  $y$  是代位式的 C 含量 最后一项是应变对振动模的影响, 其中,  $\epsilon(x, y)$  是  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  合金与 Si 衬底的失配率

将测量结果代入上式, 计算得到, Ge 的含量为 24%, 代位式的 C 含量为 0.7%, 这与 AES 的结果基本吻合

此外, 在  $608\text{cm}^{-1}$  和  $560\text{cm}^{-1}$  处也出现了两个峰, 分别都对应于代位式 C 原子 Si—C 键的局域振动模(LMV) [14, 15], 这就进一步证实了至少有一部分 C 原子处于代位式位置

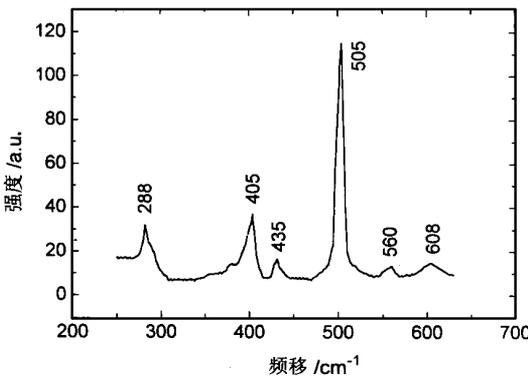


图 1  $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.26}\text{C}_{0.02}$  合金样品的喇曼光谱

代位式 C 含量也可以从红外傅里叶变换 (FTIR) 光谱, 利用 Si—C 局域振动模在  $608\text{cm}^{-1}$  处的吸收率  $A_{\text{bs}}$  得到 [10], 具体方法如下:

$$A_{\text{bs}} = -\log(T_{\text{SiGeC}}/T_{\text{Si}}) \tag{4}$$

其中  $T$  是透过率

代位式 C 含量

$$y = 4.606 \times 10^{-4} \times A_{\text{bs}}/e \tag{5}$$

$e$  是外延层厚度

我们在室温下, 用 Nicolet 750 型光谱仪来进行 FTIR 测试

图 2 显示了在不同条件下生长出的  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  样品的 FTIR 光谱

所有样品在  $608\text{cm}^{-1}$  处出现了一个明显的吸收峰, 这个峰代表了代位式的 C 在 Si 中的一个局域振动模 而对应于  $\beta\text{SiC}$ , 在  $794\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰 [16], 则没有出现, 这说明我们的样品中不存在  $\beta\text{SiC}$  的沉积 在  $730\text{cm}^{-1}$  处, 我们发现一个较宽的吸收峰 这个峰的位置在  $608\text{cm}^{-1}$  和  $794\text{cm}^{-1}$  之间, 说明部分 C 原子处于代位式到  $\beta\text{SiC}$  相的过渡状态 [9]. 而它的强度则表征了外延层晶体质量的退化, 即该峰越强, 则晶体质量越差 [11]. 我们测量在不同条件下生长的  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  样品的 FTIR 光谱来确定生长条件对 C 的代位式含量以及材料晶体质量的影响 由于 Ge 对 C 的结合方式没有影响, 所以我们不考虑 Ge 在其中所起作用 [11].

具体分析如下: 图 2(a) 中的两个样品是在相同的流量条件, 不同的温度条件下生长的, 其中为  $\text{SiH}_4$  为  $3.0\text{sccm}$ ,  $\text{GeH}_4$  为  $1.0\text{sccm}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  为  $0.2\text{sccm}$ . 样品 a 的生长温度为  $590^\circ\text{C}$ , 样品 b 的生长温度为  $690^\circ\text{C}$ . 经 AES 测量发现样品 a 的组分为  $\text{Si}_{0.81}\text{Ge}_{0.17}\text{C}_{0.02}$ , 厚度为  $100\text{nm}$ , 样品 b 的组分为  $\text{Si}_{0.81}\text{Ge}_{0.16}\text{C}_{0.03}$ , 厚度为  $150\text{nm}$ .

由方程 (4) 计算得到, 样品 a 的代位式 C 含量为 0.6%, 而样品 b 的代位式 C 含量为 0.4%, 同时我们也发现样品 b 中  $730\text{cm}^{-1}$  处的峰远远强于样品 a 中相应位置的峰, 这说明样品 a 的晶体质量优于样品 b.

同样, 我们也可以分析图 2(b) 和图 2(c) 中的结果

在图 2(b) 中, 样品是在同样的生长温度 ( $690^\circ\text{C}$ ) 和不同的流量条件下生长, 其中样品 c 的  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比为 2, ( $\text{SiH}_4: 3.0\text{sccm}$ ,  $\text{GeH}_4: 1.5\text{sccm}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4: 1.5\text{sccm}$ ); 样品 d 的  $\text{SiH}_4/$

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 流量比为 1 (SiH<sub>4</sub>: 3.0sccm, GeH<sub>4</sub>: 1.5sccm, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 3.0sccm). AES 测量及相应的计算结果表明: 它们的组分, 厚度及代位式 C 含量均基本相同, 分别为 Si<sub>0.79</sub>Ge<sub>0.18</sub>C<sub>0.03</sub>, 150nm 和 0.3%, 但是 730cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强却显示样品 c 晶体质量优于样品 d

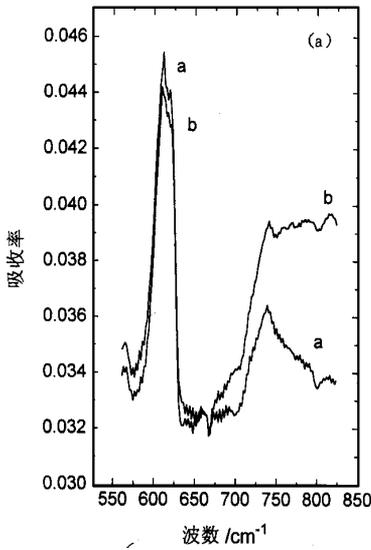


图 2(a) 不同温度条件下生长出的 Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 样品的 FTIR 光谱

样品 a 的生长温度为 590 ; 样品 b 的生长温度为 690 .

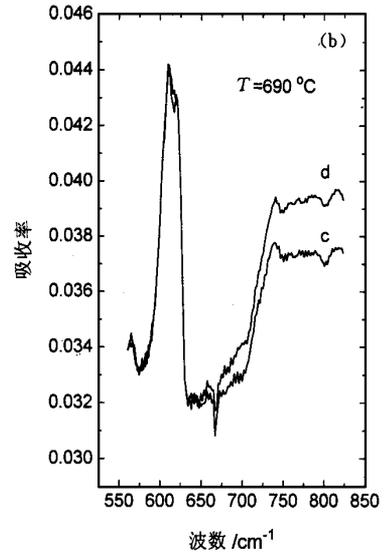


图 2(b) 690 , 不同流量条件下生长出的 Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 样品的 FTIR 光谱

样品 c 的 SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 流量比为 2; 样品 d 的 SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 流量比为 1.

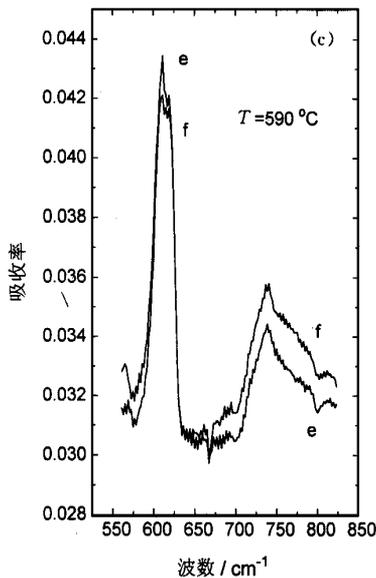


图 2(c) 590 , 不同流量条件下生长出的 Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 样品的 FTIR 光谱

样品 e 的 SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 流量比为 15; 样品 f 的 SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 流量比为 7.5

如图 2(c) 所示, 随着  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比升至 15 (样品 e,  $\text{SiH}_4$ : 4.5scm,  $\text{GeH}_4$ : 1.0scm,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : 0.3scm) 和 7.5 (样品 f,  $\text{SiH}_4$ : 4.5scm,  $\text{GeH}_4$ : 1.0scm,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : 0.6scm); 生长温度降为 590 . AES 测量得到外延层厚度为 100nm. 计算结果为: 样品 e 中代位式 C 含量为 0.6%, 样品 f 中代位式 C 含量为 0.5%, 同时  $730\text{cm}^{-1}$  处的峰强表明大  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比条件下生长出的样品的晶体质量优于小  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比的样品的晶体质量

由此我们得到如下结论: (1) 至少在我们所用的温度范围内, 降低生长温度有利于晶体质量的提高以及代位式 C 原子的形成. 代位式 C 含量及样品的晶体质量随温度降低而提高和优化. (2) 在较小的  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比条件下, 代位式 C 含量随  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量变化不明显, 但过渡态 C 含量随  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量升高而升高, 晶体质量变差; 在较大  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比条件下, 代位式 C 含量随  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量增大而减小, 过渡态 C 含量随  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量升高而升高, 晶体质量变差

根据上述结论, 我们作如下解释:

1. 在生长过程中, 较低的生长温度减小 C 原子在生长表面的动能, 使得 C 原子较易“冻结”在代位式的位置上
2. 从反应的化学机理来看,  $\text{SiH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分解步骤如下:



其中  $\text{SiCH}_4$  是 C 原子结合于 Si 表面的主要原子基团<sup>[17-19]</sup>, 它能穿过 H 原子覆盖的生长表面进入相应的位置

在我们所用的生长温度条件下, 绝大部分的  $\text{SiH}_4$  分子和小部分的  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子发生了分解, 随着  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  流量比的减小和生长温度的提高, 气氛中的  $\text{CH}_2$  含量增大, 使得  $\text{SiH}_2$  和  $\text{CH}_2$  反应加快,  $\text{SiCH}_4$  产生过快, 这样, C 原子没有足够的时间进入代位位置, 从而造成过渡态 C 原子增加, 影响样品的晶体质量

## 4 结 论

我们用快速加热化学气相淀积方法,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  分别作为 Si, Ge 和 C 源, 在 Si (100) 衬底上成功制备出具有一定代位式 C 含量的  $\text{SiGeC}$  薄膜材料. 喇曼光谱和红外傅里叶变换光谱分析表明: 较低的生长温度和较高的  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  比有助于提高代位式 C 含量和材料的晶体质量. 最后, 我们分析了生长过程中的化学反应动力学

## 参 考 文 献

- [1] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, Bull Alloy Phase Diag., 1984, 5: 484
- [2] J. B. Posthill, R. A. Rudder, S. V. Hattangady *et al.*, Appl Phys Lett., 1990, 56(8): 734
- [3] S. S. Iyer, K. Eberl, M. S. Goorsky *et al.*, Appl Phys Lett., 1992, 60(3): 356
- [4] K. Eberl, S. S. Iyer, S. Zollner *et al.*, Appl Phys Lett., 1992, 60(24): 3033
- [5] H. J. Osten, E. Bugiel and P. Zaumseil, Appl Phys Lett., 1994, 64(25): 3440
- [6] A. R. Powell and S. S. Iyer, Jpn J. Appl Phys., 1994 Pt 1, 33(4B): 2388

- [ 7 ] J. W. Strane, W. J. Edwards, J. W. Mayer *et al* , Mater Res Soc Symp, Proc, 1993, **280**: 609.
- [ 8 ] H. Rucker, M. Methfessel, E. Bugiel *et al* , Phys Rev Lett , 1994, **72**(22): 3578
- [ 9 ] M. W. Dashiell, L. V. Kulik, D. Hits *et al* , Appl Phys Lett , 1998, **72**(7): 833
- [ 10 ] S. Bodnar and J. L. Regolini, J. Vac Sci Technol , 1995, **A13**(5): 2336
- [ 11 ] J. M. i, P. W. Warren, M. Gailhanou *et al* , J. Vac Sci Technol , 1996, **B14**(3): 1660
- [ 12 ] Zheng Youdou *et al* , in : E. M. Anastassakis, J. D. Joannopoulos (Eds ), Proc 20th Int Conf on Physics of Semiconductor, World Scientific, Singapore, 1990, p. 869
- [ 13 ] Rong Zhang, Youdou Zheng, Liqun Hu, Appl Surf Sci , 1991, **48/49**: 356
- [ 14 ] M. Melendez-Liza, J. Menendez, W. Windl *et al* , Phys Rev , 1996, **B54**(18): 12866
- [ 15 ] H. Rucker, M. Methfessel, B. Dietrich *et al* , Superlattices and Microstructures, 1994, **16**(2): 121.
- [ 16 ] J. W. Strane, H. J. Stein, S. R. Lee *et al* , J. Appl Phys 1994, **76**(6): 3656
- [ 17 ] A. D. Johnson, J. Perrin, J. A. M. ucha *et al* , J. Phys Chem. , 1993, **97**(49): 12937.
- [ 18 ] M. P. Delplanche, J. M. Powers, G. J. Vandentop *et al* , J. Vac Sci Technol , 1991, **A9**(3), Pt 1: 450
- [ 19 ] M. J. Loboda, J. A. Seifferly and F. C. Dall, J. Vac Sci Technol , 1994, **A12**(1): 90

## Growth of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ Ternary Alloy on Si By Chemical Vapor Deposition

Jiang Ning, Zang Lan, Jiang Ruolian, Zhu Suming, Liu Xiabing, Cheng Xuemei,  
Han Ping, Wang Ronghua, Zheng Youdou

*(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)*

Hu Xiaoning, Fang Jiaxiang

*(Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)*

Received 11 March 1998, revised manuscript received 20 April 1998

**Abstract** We report the results on the growth of  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  ternary alloy on Si substrate by rapid thermal chemical vapor deposition (RTCVD) using  $\text{C}_2\text{H}_4$  as C source. The Raman spectrum and Fourier transform infrared spectroscopy measurements show that we have successfully grown  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  thin film in which a part of carbon atoms incorporate into the substitutional sites, lower temperature and higher  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  ratio are helpful to form the substitutional C and improve the crystal quality. A possible mechanism for C incorporation in  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  layer grown by RTCVD using  $\text{C}_2\text{H}_4$  is proposed.

**PACC:** 6855, 0765G, 6170B