

# 气态源分子束外延 GeSi 合金中的低温生长动力学研究\*

刘学锋 刘金平 李建平 孙殿照 孔梅影 林兰英

(中国科学院半导体研究所材料中心 北京 100083)

**摘要** 用气态源分子束外延(GSMBE)法研究了  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金的低温(500 K)生长动力学问题,所使用的源分别是乙硅烷和固态锗。在恒定的乙硅烷流量(4sccm) Ge 源炉温度(1200 K)下,合金中的 Ge 组分  $x$  随衬底温度的降低而升高;另一方面,当衬底温度(500 K)和乙硅烷流量(4sccm)保持恒定时,合金中的 Ge 组分  $x$  最初随 Ge 源炉温度的升高而增大,当 Ge 源炉温度升高到一定值以上时,  $x$  值不再随 Ge 源炉温度的升高而增大,而趋向于饱和在 0.45 附近。基于乙硅烷及 H 原子在 Si 原子和 Ge 原子表面上不同的吸附和脱附过程,我们定性地解释了上述生长动力学现象。

PACC: 6855, 6860

近来,气态源分子束外延法(GSMBE)生长  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  异质结合金受到国际上广泛重视<sup>[1]</sup>,这种方法的主要优点在于它能够克服 MBE 生长中产生的分裂缺陷以及较难控制的 N 型掺杂,又能自由地交换生长源而不需将生长室暴露于大气以及能够进行选择外延。由于所使用的源中含有氢化物,因而能够利用氢化物裂解后生产的氢原子覆盖于 Si 衬底表面这一特点,达到抑制锗原子表面分凝的作用<sup>[2]</sup>。然而, GSMBE 生长法具有与 MBE 和 UHV/CVD 不同的生长动力学过程。

在以乙硅烷( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )和锗烷( $\text{GeH}_4$ )为源的 GSMBE 生长系统中,其生长动力学过程已有许多报道<sup>[3-5]</sup>,在这种组合中,Ge 合金的组分通常只取决于气态源中  $\text{Si}_2\text{H}_6$  与  $\text{GeH}_4$  的相对流量比,而与衬底温度关系不大,其组分变化范围可以从 0 变化至 1。研究发现,若以固态锗(Ge)源替代气态  $\text{GeH}_4$ , SiGe 合金中的组分与异质结界面的控制更加容易实现<sup>[6,7]</sup>。然而,这种组合源的 GSMBE 生长动力学过程却少有报道<sup>[8]</sup>, F. C. Zhang 等曾报道过 SiGe 合金生长在 630 K 时,随着 Ge 束流的增加,Ge 组分从 0 变化至 1,其生长过程类似于用双气源氢化物。在更低的衬底温度(500 K)下,有关 GSMBE 的生长动力学过程未见报道。然而低温生长对控制高组分 SiGe 合金的应力分布及界面平坦性十分重要,因此有必要对低温生长动力

\* 国家八五攻关项目

刘学锋 男,1963 年出生,副研究员,现从事硅基半导体材料的化学束外延生长以及 HBT 器件研制

刘金平 男,1971 年出生,博士生,现从事硅基半导体材料的化学束外延生长

1997-08-26 收到,1998-01-13 定稿

学过程进行研究,以便更好地控制材料的质量

实验是在自己组建的 GSMBE 系统中进行的,系统及生长过程的详细介绍参见文献 [7],生长源为  $\text{Si}_2\text{H}_6$  和固态 Ge 使用的衬底为掺 B 的 Si (100) 单面抛光晶片,电阻率为  $3\sim 15\Omega\cdot\text{cm}$ . 实验分两组进行,首先,设定  $\text{Si}_2\text{H}_6$  流量为  $4\text{sccm}$ , Ge 炉温度为  $1200^\circ\text{C}$ ,合金的生长温度变化为  $400\sim 600^\circ\text{C}$ ; 在另一组实验中,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  的流量仍为  $4\text{sccm}$ , 生长温度恒定为  $500^\circ\text{C}$ , Ge 炉温度变化为  $1160\sim 1270^\circ\text{C}$ . 生长样品的组分与厚度由卢瑟福背散射 (RBS) 和俄歇电子能谱 (AES) 测定, 部分样品的生长层厚度由透射电子显微镜 (TEM) 验证, 所有样品的 GeSi 合金层厚度均大于  $100\text{nm}$ , X 射线双晶衍射结果表明, 所生长的 GeSi 合金处于完全弛豫状态

图 1 为 GeSi 合金中 Ge 组分随生长温度的变化关系, 在恒定的乙硅烷的流量和 Ge 炉温度下, GeSi 合金的组分  $x$  随生长温度的降低而增大, 为了更清晰地考察 Ge 与 Si 单独随生长温度的变化关系, 我们将总的生长速率  $R$  分解为 Si 的生长速率 ( $R_{\text{Si}}$ ) 和 Ge 的生长速率 ( $R_{\text{Ge}}$ ) 之和<sup>[4]</sup>, 即,

$$R_{\text{Si}} = x R \quad (1a)$$

$$R_{\text{Ge}} = (1 - x) R \quad (1b)$$

由此得到  $R$ ,  $R_{\text{Si}}$  和  $R_{\text{Ge}}$  随生长温度的变化关系, 见图 2, 其中,  $R$ ,  $R_{\text{Si}}$  随衬底温度的升高而单调增大, 而  $R_{\text{Ge}}$  几乎不随衬底温度的变化而变化, 由于 Ge 具有较高的脱附能 ( $2.5\text{eV}$ )<sup>[9]</sup>, 在我们研究的生长温度范围内可以认为 Ge 在 Si 衬底上的粘着系数为 1 并不随衬底温度的变化而变化, 因此,  $R_{\text{Ge}}$  仅仅取决于 Ge 炉温度的变化. 另一方面, 由于  $\text{Si}_2\text{H}_6$  热分解过程产生的 H 原子在 Si 衬底晶格上的吸附和脱附强烈地依赖于衬底温度的变化<sup>[10]</sup>, 故随着衬底温度的升高, H 的脱附增强, 参与生长的 Si 原子增多, 从而 Si 的生长速率增加

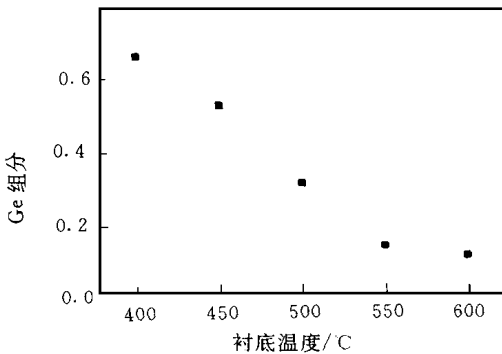


图 1 GeSi 合金中 Ge 组分随生长温度的变化关系

乙硅烷的流量为  $4\text{sccm}$ , Ge 炉温度为  $1200^\circ\text{C}$ .

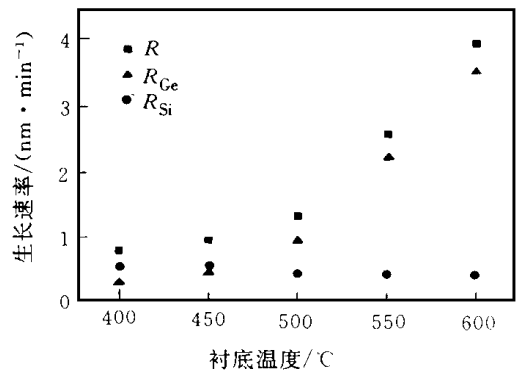


图 2 总的 GeSi 合金生长速率  $R$  和相应的 Si 生长速率  $R_{\text{Si}}$ , Ge 生长速率  $R_{\text{Ge}}$  随生长温度的变化关系

值得一提的是, Ge 合金的组分随衬底温度的降低而增大, 这一点在生长高组分 GeSi 合金中极为有利, 通常降低衬底温度生长高组分 GeSi 合金有利于抑制由失配而产生的岛状生长及获得更大范围的共格生长区域

图 3 为 Ge 组分随 Ge 炉温度的变化关系曲线, 在恒定的乙硅烷流量和衬底温度下, Ge

组分  $x$  首先随 Ge 炉温度的升高而增大, 然而当炉温超过 1220 时, Ge 组分稳定在 0.45 附近, Ge 组分随 Ge 炉温度升高而趋于饱和这一现象在以前的文献中未见报道, 在这里需要明确的是, 增加 Ge 炉温度确实增大了 Ge 束流, 否则就观察不到如图 4 所示  $R_{Ge}$  的增加 图 4 为  $R$ ,  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  随 Ge 炉温度的变化关系, 随着 Ge 炉温度的升高,  $R$ ,  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  单调增大, 其中  $R_{Ge}$  的变化更显著, 图 4 中的实线为 Ge 原子的蒸气压随温度的变化曲线, 它与  $R_{Ge}$  具有相同的变化趋势, 表明  $R_{Ge}$  的生长速率仅仅取决于 Ge 炉温度的变化

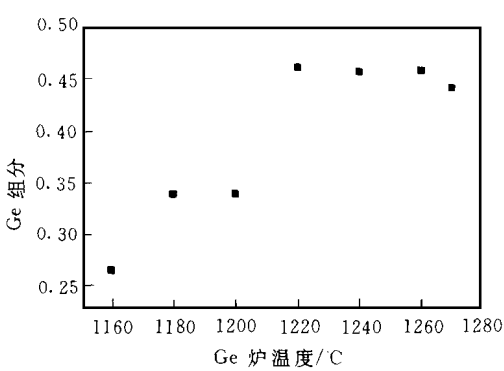


图 3 Ge 组分随 Ge 炉温度的变化关系  
乙硅烷的流量为 4 sccm, 衬底温度为 1200

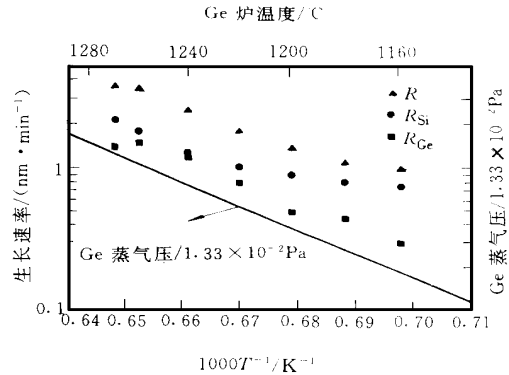


图 4  $R$ ,  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  随 Ge 炉温度的变化关系  
实线为 Ge 原子的蒸气压随温度的变化曲线

为理解上述不同的生长动力学过程, 我们考察  $Si_2H_6$  及 H 原子在衬底表面的吸附与脱附过程 在 GSMBE 中, 当使用  $Si_2H_6$  与  $GeH_4$  双气源时,  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  主要取决于它们之间的竞争吸附过程, H 原子的脱附虽影响合金的生长速率, 但导致  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  的差异并不起主要作用<sup>[4]</sup>, 由于  $Si_2H_6$  与  $GeH_4$  的吸附能差异并不大<sup>[5]</sup>, 由此, Ge 合金的组分随衬底温度的变化关系不大, 而仅仅取决于其流量比 用固态 Ge 替代  $GeH_4$  后, GeSi 合金的 Ge 组分仅仅取决于 Ge 炉的温度, 且  $Si_2H_6$  在 Si 或 Ge 原子上的吸附能差异并不大<sup>[11]</sup>, 而 H 原子的脱附强烈地依赖于衬底温度, 因此, 低温下 H 原子的脱附将大大影响  $R_{Si}$  并且, 在有 Ge 原子存在时 H 原子的脱附会进一步增强<sup>[12]</sup>, 因此  $R_{Si}$  及  $x$  将同时取决于衬底温度和 Ge 束流

为了研究 H 原子在不同的原子上的脱附过程, 我们采用 Zaimai 等提出的方程式来描述其具体的脱附过程<sup>[13]</sup>, 将 H 原子的脱附分解成二部分, 其一为  $Si_2H_6$  吸附在 Si 原子上, 另一为  $Si_2H_6$  吸附在 Ge 原子上, 因此,  $R_{Si}$  可表达为

$$R_{Si} = (1 - \theta)R_{Si/Si} + \theta R_{Si/Ge} \quad (2)$$

这里  $\theta$  是 Ge 原子的表面覆盖率;  $R_{Si/Si}$  和  $R_{Si/Ge}$  分别是 Si 原子在 Si 位和 Si 原子在 Ge 位上的生长速率, 该生长速率正比于  $Si_2H_6$  中 H 原子在 Si 位和 Ge 位上的脱附速率, 即  $K_{Si}$  和  $K_{Ge}$ <sup>[14]</sup>.

在乙硅烷流量和 Ge 炉温度一定时,  $R_{Ge}$  为一定值,  $R_{Si}$  随生长温度呈指数关系, 亦即  $K_{Si}$  和  $K_{Ge}$  也与温度呈指数关系, 因此, 当衬底温度升高时,  $R_{Si}$  增加, 而合金中的 Ge 组分  $x$  可以表达为  $R_{Ge}/(R_{Ge} + R_{Si})$ , 故当  $R_{Si}$  增加时,  $x$  值减小

在乙硅烷流量和衬底温度一定时,  $R_{Si}$  的值取决于 Si 衬底上 Ge 原子的表面覆盖率  $\theta$  在 Ge 炉温度较低的情况下, 随着 Ge 炉温度的升高,  $R_{Ge}$  增加,  $\theta$  值增加, 由于在 500 下  $K_{Ge}$  是

$K_{Si}$  的 100 倍左右<sup>[14]</sup>, 因而  $R_{Si}$  中来自于  $R_{Si/Ge}$  的部分占主导作用,  $R_{Si/Si}$  部分的降低可以忽略不计,  $R_{Si}$  在一定程度上增加 而合金中的 Ge 组分值  $x$  可以表达为  $1/(1+R_{Si}/R_{Ge})$ , 显然, 合金组分值  $x$  的变化趋势将取决于  $R_{Si}$  和  $R_{Ge}$  的相对变化大小,  $R_{Ge}$  增加时, 导致了  $R_{Si}$  在一定程度的增加, 但由于  $R_{Si}$  的增加率没有  $R_{Ge}$  大, 故总体上  $x$  值增加 然而当 Ge 炉温度达到一定值以上时,  $R_{Si/Ge}$  与  $R_{Si/Si}$  都有较为明显的增加, 我们认为产生  $R_{Si/Si}$  较为明显增加的原因是,  $\theta$  值增大后,  $Si_2H_6$  中 H 的脱附速率增大, 从而导致了  $R_{Si/Ge}$  和  $R_{Si/Si}$  的增长速率增大, 并且  $R_{Si}$  的增长速率赶上了  $R_{Ge}$  的增加, 因而合金中的 Ge 组分趋于饱和 事实上, Ning 和 Crowell 在研究氩在清洁的覆盖着 Ge 原子的 Si (100) 面上观察到, 当 Ge 原子的表面覆盖率从 0 增加到 9.6% 时, 激活能  $K_{Si}$  减小了  $2.3 \text{ kcal/mol}$ <sup>[2]</sup>.

综合上述, 我们研究了低温 (500 ) 下 GeSi 合金的生长动力学过程, 结果表明, 在恒定的乙硅烷流量和 Ge 炉温度下, 合金中的 Ge 组分  $x$  随衬底温度的降低而升高; 另一方面, 当衬底温度和乙硅烷流量保持恒定时, 合金中的 Ge 组分  $x$  最初随 Ge 炉温度的升高而增大, 继续升高 Ge 炉温度,  $x$  值趋向于一饱和值 基于乙硅烷及其裂解产生的 H 原子在衬底表面上不同的吸附和脱附过程, 对上述生长动力学现象进行了解释 研究结果对用 GSMBE 法低温生长高组分 GeSi 合金具有较好的指导意义

## 参 考 文 献

- [ 1 ] For review, see: K. Werner, A. Stom, S. Butzke *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1996, **164**: 223
- [ 2 ] B. M. H. Ning and J. E. Crowell, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 2914
- [ 3 ] H. Hirayama, M. Hiroi, K. Koyama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 1107
- [ 4 ] D. J. Tweet, T. Tatsumi, H. Hirayama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 2579
- [ 5 ] Y. Yasuda, Y. Koide, A. Furukawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 2283
- [ 6 ] H. Wado, T. Shimizu, M. Ishida *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1995, **147**: 320
- [ 7 ] 刘学锋, 李建平, 刘金平, 等, *功能材料与器件学报*, 1997, **3**: 127.
- [ 8 ] F. C. Zhang, J. Singh and P. K. Bhattacharya, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **B14**: 2376
- [ 9 ] K. Nakagawa and M. Miyao, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**: 3058
- [ 10 ] R. Tsu, D. Lubben, T. R. Bramblett *et al.*, *Surf. Sci.*, 1993, **280**: 265
- [ 11 ] Y. M. Wu and R. M. Nix, *Surf. Sci.*, 1994, **306**: 59
- [ 12 ] B. S. Mayerson, K. J. Uram and F. K. Legoues, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 2555
- [ 13 ] S. Zaima and Y. Yasuda, *J. Cryst. Growth*, 1996, **163**: 105
- [ 14 ] The values of  $K_{Si}$  are in the range from  $K_{Si} = 7.9 \times 10^{11} \exp(-1.9\text{eV}/k_bT)$  to  $K_{Si} = 7.9 \times 10^{11} \exp(-2.0\text{eV}/k_bT)$ , see T. R. Bramblett, Q. Lu, T. Karasawa, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 1884 and Michalle R. Radeke and Emily A. Carter, *Phys. Rev.*, 1996, **54**(11): 803, and  $K_{Ge} = 3.2 \times 10^{11} \exp(-1.6\text{eV}/k_bT)$ , see N. M. Russell and W. G. Breilarld, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 3525

## Low Temperature Growth Kinetics of SiGe Alloys by Disilane and Germanium Molecular Beam Epitaxy

Liu Xuefeng, Liu Jinping, Li Jianping, Sun Dianzhao, Kong Meiyang, Lin Lanying

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

Received 26 August 1997, revised manuscript received 13 January 1998

**Abstract** Low temperature ( 500 ) growth kinetics of SiGe alloys by disilane and germanium molecular beam epitaxy has been studied. It is found that the germanium composition  $x$  increases with the decrease of substrate temperature in SiGe layers grown with constant disilane flow rate and fixed germanium cell temperature. On the other hand, in SiGe layers grown at a substrate temperature of 500 and a constant disilane flow rate, germanium composition  $x$  first increases with germanium cell temperatures, and then saturates at about 0.45 when further increase with germanium cell temperatures. This composition dependence behavior on substrate temperature and germanium cell temperature is different from that of SiGe grown using disilane and germane, which may be explained by the H atoms desorption limited growth kinetics.

**PACC:** 6855, 6860