

Si_{0.5}Ge_{0.5}合金的热氧化物的研究

邢益荣 崔玉德

(中国科学院半导体研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100083)

殷士端 张敬平* 李 侠

朱沛然 徐田冰

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 利用卢瑟福背散射(RBS)、X光电子谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)分析,研究了 Si_{0.5}Ge_{0.5}合金在 1000℃下湿氧化所生成的氧化物的特征.结果表明:这种氧化物为双层结构.靠近表面的一层为(Si,Fe)O₂混合层,在其下面是纯的 SiO₂层,Ge 被排斥并堆积在 SiO₂/Si_{0.5}Ge_{0.5}界面附近.在本实验条件下,(Si,Ge)O₂层的厚度约为 2500 Å,它的形成时间不足 5 分钟.当氧化的时间延长时, SiO₂的厚度随之增加,但(Si,Ge)O₂的厚度几乎不变.还发现:在这些氧化物中, Si 2p 和 Ge 3d 芯能级的化学位移比在单晶 Si 和 Ge 上生长的 SiO₂和 GeO₂中相应的值明显增大.

PACC: 8160C, 7920N, 7960

1 引言

SiGe 合金是非常有吸引力的半导体能带工程材料, SiGe/Si 异质结构是最有希望与大规模集成工艺兼容的人工晶体体系, 具有发展新型微电子和光电子器件的潜力. 近几年来, 这一研究课题越来越引起人们的重视.

在实验应用中, 氧化是非常重要的工艺之一. 研究 SiGe 合金的氧化特征无疑是有意义的. 早在 20 年前, S. Margalit 等人^[1]便开始研究 SiGe 合金的氧化特征, 以试图发展新型的 MOS 器件. 在过去的五、六年中, 这一研究日趋活跃. 迄今, 诸如热氧化^[1-7]、快速氧化^[8,9]、高压氧化^[10]、等离子体氧化^[11,12]和离子束氧化^[13,14]等各种方法已先后被利用来研究 SiGe 合金的氧化行为. 据报道, SiGe 合金的氧化过程比较复杂, 且符合二元合金的氧化理论^[15], 其氧化物的生成强烈地依赖于 SiGe 合金中 Ge 的相对含量. 就其氧化物的组分来说当 Ge 的含量低于 50at. % 时, 只有 Si 被氧化而形成纯 SiO₂, Ge 被堆积在 SiO₂/SiGe 界面附近^[1-9]; 当 Ge 的含量为 50at. % 或更高时, 氧化后形成两层组份不同的氧化物. 靠近表面的

邢益荣 男, 1938 年生, 研究员, 现主要从事半导体表面和界面物理以及半导体异质结材料外延生长的研究

* 现在英国 Surrey 大学电子工程系工作

1993 年 11 月 29 日收到初稿, 1994 年 5 月 3 日收到修改稿

一层为 SiO_2 和 GeO_2 的混合层,在其下面是一层纯的 SiO_2 ,同样 Ge 也被堆积在 SiO_2/SiGe 的界面附近^[3,7].

本文报道用分子束外延生长的 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金经 1000°C 合金的热氧化物具有双层结构,即包括 $(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_x$ 和 SiO_x 两层氧化物,同时揭示了它们与氧化时间的关系,并分析了它们的化学状态.

2 实验

$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金是利用分子束外延(MBE)方法生长在 n-Si(100)衬底($\rho=5-10\Omega\cdot\text{cm}$)上的外延层,厚度为 3200 \AA . 在 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金与 Si 衬底之间有一层 3000 \AA 厚的 Si 缓冲层. 氧化工艺是在典型的湿氧化装置上完成的. 氧气通过 95°C 的水,氧化温度为 1000°C ,氧化时间分别为 5 分钟(样品 A)和 3 小时(样品 B).

RBS、XPS 和 AES 技术被利用来检测氧化层的厚度、组分及其化学状态. RBS 分析束采用 4.2MeV 的 ^7Li 离子,测量时散射角为 165° ,束流为 $\sim 10\text{nA}$,束斑直径为 $\sim 1\text{mm}$. 系统的测量分辨率约为 25keV . XPS 和 AES 实验是分别在 PHI550 型电子能谱仪和 PHI610 型扫描俄歇微探针(SAM)上进行的. XPS 用于分析 Si 和 Ge 在氧化物的各个区域中的化学状态. XPS 的激发光源为 $\text{MgK}\alpha$ 射线,其能量 $h\nu=1253.6\text{eV}$. 在测量中,记录芯态能级 Si $2p$ 和 Ge $3d$ 光电子发射峰的能量位置和强度随样品深度的变化.

3 实验结果和讨论

图 1(a)、(b)和(c)分别给出未氧化的和样品 A 及 B 的 RBS 谱. 图中箭头表示被样品表面的 Si、Ge 和 O 所散射的粒子能量的对应道数. 图(b)及(c)的 Ge 谱和 Si 谱的前沿与图(a)一致,且 O 峰的前沿也正是箭头所指的位置,说明表面同时存在 Si 和 Ge 的氧化物,即 $(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_x$ 层,在其下面则是单一的 SiO_x 层,未被氧化的 Ge 被堆积在界面附近. 这种组份结构在样品 B 的谱图(图 1(c))中尤为明显. 这与文献^[3,7]的报道相一致.

图 2 给出 AES 深度分布测量的结果,可以

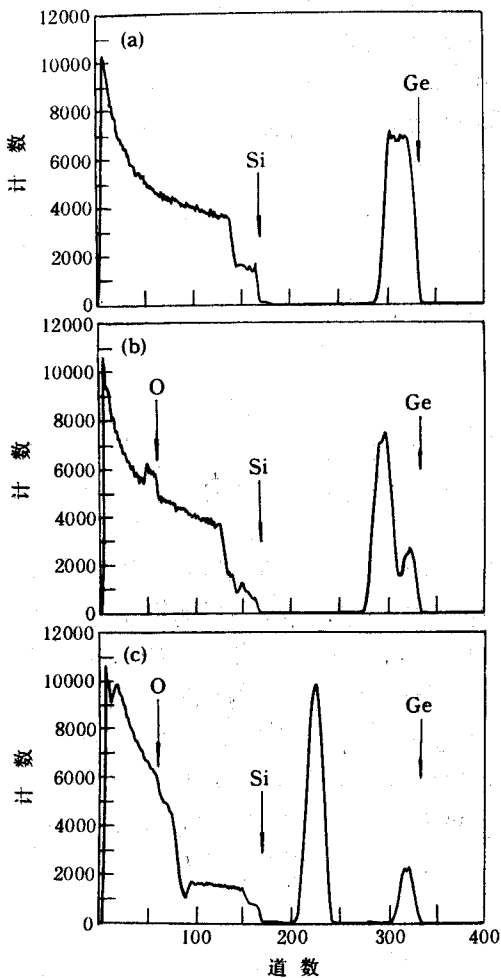


图 1 未氧化的 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金(a), 氧化的样品 A(b)和样品 B(c)的 RBS 谱

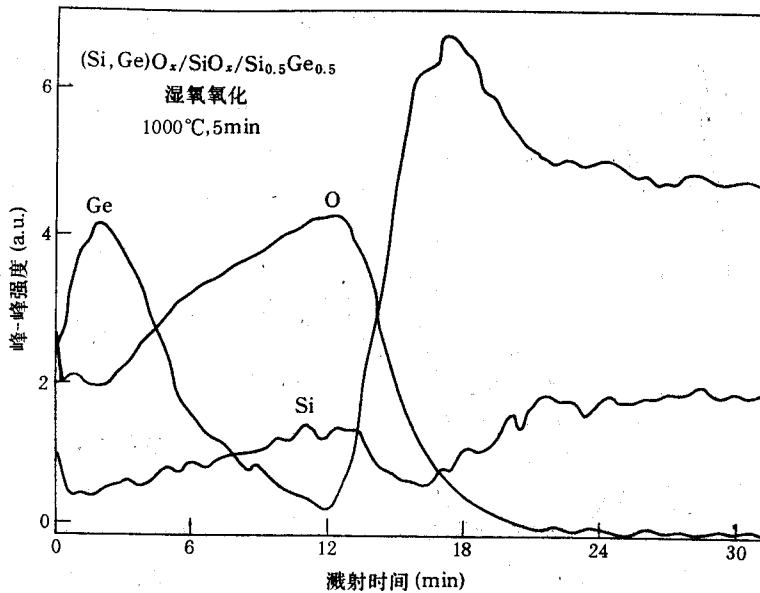


图2 样品 A 的 AES 深度分布测量结果

看出:在氧化层中,从表面到体内,Si 的浓度基本上保持恒定,而 Ge 的浓度在距表面约 400 Å 处存在一个极大值,然后随深度逐渐减小,最终导致出现单一的 SiO_x 层,并伴随着 Ge 在其界面附近的堆积。

根据图 1(b)和(c)计算得出:样品 A 的 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x$ 和 SiO_x 层的厚度分别为 2520 Å 和 650 Å;样品 B 相应的值分别为 2670 Å 及 11000 Å. 这些结果表明: $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金在 1000°C 下进行湿氧化时,靠近表面的 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x$ 混合层在最初 5 分钟内基本上已完全形成,在本实验的条件下,其厚度约为 2500 Å. 更长时间的氧化基本上只增加在其下面的纯 SiO_x 层的厚度。

关于 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x$ 层的有限厚度,我们的解释如下. 与 Si 单晶一样, SiGe 合金的氧化是依靠氧原子不断地向体内扩散而进行的. 由于 SiO_2 的形成热比 GeO_2 的低(两者分别为 204 千卡/克分子和 119 千卡/克分子^[16]),Si 比 Ge 容易氧化. 在氧化的最初阶段,氧原子从表面进入体内,首先与 Si 原子结合形成 Si 的氧化物. 被释放的 Ge 原子则由于它在 Si 的氧化物中的固溶度很小而被迫向体内扩散. 然而氧原子的扩散速度比 Ge 原子的大,在靠近表面的薄层中,氧的供应充足,它除了满足与 Si 的结合外,还有一部分与 Ge 结合而产生 Ge 的氧化物,从而形成 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x$ 混合层. 随着氧化层的增厚,扩散到 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x/\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 界面的氧原子随之减少,有机会被氧化的 Ge 原子也越来越少,最后只有 Si 能被氧化,形成纯 SiO_x 层,而 Ge 不再被氧化,并通过“雪犁”效应不断地被推向 SiO_x/SiGe 界面的前沿。

图 3 给出样品 A 的 Si 2p 能级附近的光电子发射谱. 三条谱线分别采自 $(\text{Si,Ge})\text{O}_x$ 混合层(a)、纯 SiO_x 层(b)和 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金层(c)三个不同的区域,其 Si 2p 的发射峰位置分别位于 104.2 eV、103.8 eV 和 98.4 eV. 为了进行比较,图中也给出对 $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 样品的测量结果. 该样品的制备条件与样品 A 完全相同. 所给的两条谱线分别采自 SiO_2 体内(d)和 SiO_2/Si 界面(e). 界面处 Si 2p 的光电子发射来自 $\text{SiO}_x(x < 2)$ 过渡区和 Si 的衬底. 在 SiO_2

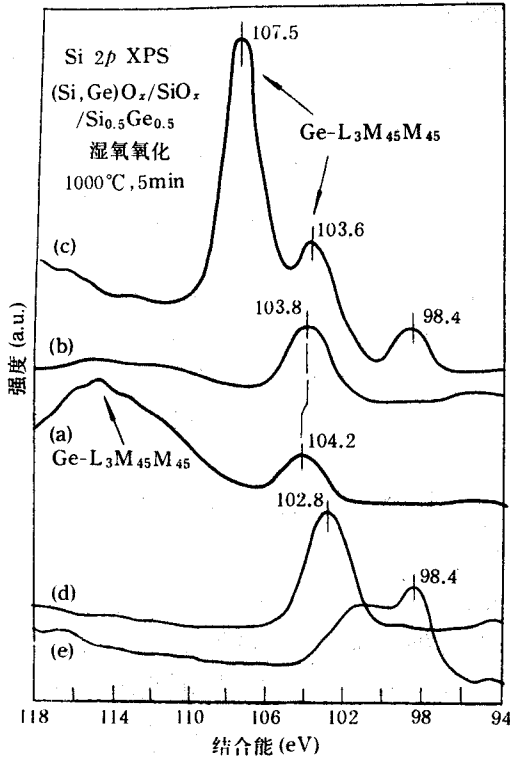


图3 样品A中不同区域的Si 2p芯能级光电子谱
参考样品SiO₂/Si(100)的相应光电子谱
为(d)(SiO₂体内)和(e)(SiO₂过渡区)

SiO_x区域中,Ge 3d的光电子发射强度已低于探测的灵敏度,证明了这里是缺Ge的纯SiO_x层.这一层的存在是SiGe合金氧化的主要特征之一,对其器件的工艺来说,也许是有利的.在(Si,Ge)O_x混合层和Si_{0.5}Ge_{0.5}合金中,Ge 3d峰的能量位置分别为33.2eV和28.6eV.为了比较,图中也给出了Ge(100)单晶的Ge 3d光电子谱(d),其峰值能量为28.8eV,与Si_{0.5}Ge_{0.5}合金中相应的值几乎一致.因此,结合Si 2p的光电子谱结果(图3),可以认为:与Si和Ge单晶相比,Si_{0.5}Ge_{0.5}合金中的芯能级Si 2p和Ge 3d的结合能几乎没有变化.从图4还可以看到,在(Si,Ge)O_x中Ge 3d的结合能相对于合金衬底位移了4.6eV,也比单晶Ge衬底上生长的GeO₂中相应的值4.2eV^[17]稍为偏大,这与Si 2p的情况类似.

和Si衬底中,Si 2p峰值的能量位置分别为102.8eV和98.4eV.这表面在SiGe合金中Si 2p的能量位置相对于Si单晶没有产生位移.值得注意的是,对于Si_{0.5}Ge_{0.5}合金的热氧化物,在(Si,Ge)O_x和SiO_x中的Si 2p能级相对于Si_{0.5}Ge_{0.5}衬底的化学位移分别为5.8eV和5.4eV.对于参考样品SiO₂/Si(100),相应的值仅为4.4eV.前两者明显比后者大.

顺便说明,对于Si_{0.5}Ge_{0.5}合金的光电子发射,在Si 2p峰附近还有另外两个峰分别出现于107.5eV和103.6eV处.这是来自Ge的L₃M₄₅M₄₅俄歇电子发射.在(Si,Ge)O_x层中,相应的发射中心位移至~115eV处,其峰宽也明显变大,这可能是由于(Si,Ge)O_x混合层为非晶状态所致.

图4是样品A中的Ge的3d能级的光电子谱,也分别采自(Si,Ge)O_x混合层(a),纯SiO_x层(b)和Si_{0.5}Ge_{0.5}合金层(c)三个区域,是与Si 2p谱同时记录的.可以看出,在

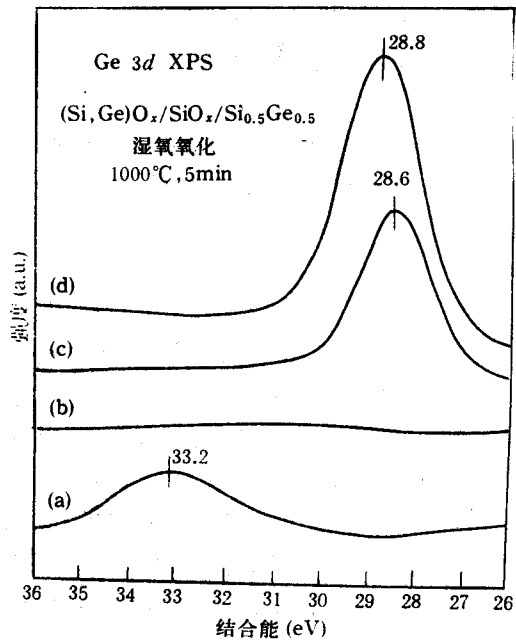


图4 样品A中不同区域的Ge 3d芯能级光电子谱

上述的 Si $2p$ 和 Ge $3d$ 芯能级化学位移比单晶体上的 SiO_2 和 GeO_2 偏大的原因尚不清楚,估计与其化学结构有关.例如: $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 合金氧化时,可能形成富氧的氧化物,即不是严格符合化学配比的 SiO_2 或 GeO_2 .具体地说, SiGe 合金与单晶 Si 的情况不同,在单晶 Si 的氧化过程中,氧原子进入体内并使其 Si—Si 键断裂后,便同时与两个硅原子结合,形成 Si—O—Si 键,即构成 SiO_2 .但是,对于 SiGe 合金,存在着择优氧化的问题,即 Si 和 Ge 容易氧化,进入合金体内的氧原子首先与 Si 结合,形成具有悬挂键的 Si—O—键,而 Ge 原子一般地说是被排斥而向体内扩散,其悬挂键有可能与“当地”的 Ge 原子键合,也有可能迁移过来的 Si 或 O 原子相键合,如果是与 Si 结合,便构成 Si—O—Si,即 SiO_2 ;如果是与 O 结合,形成 Si—O—O 结构,然后再与 Si 或 Ge 结合,那就是富氧的 SiO_x 或 $(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_x$.情况比较复杂.总之,对 SiGe 合金,氧化物的化学结构还有待进一步的探讨.毫无疑问,这方面的研究对发展 SiGe 合金的器件应用是有意义的.

致谢 本课题得到北京中关村地区联合分析测试中心和中国科学院半导体材料科学实验室的资助,王维明和蔚燕华完成 XPS 的测试工作,在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] S. Margalit, A. Bar-lev, A. B. Kuper, H. Aharoni and A. Neugroschel, *J. Cryst. Growth*, 1972, **17**:228.
- [2] F. K. Legoues, R. Rosenberg and B. S. Meyerson, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**:644.
- [3] H. K. Liou, P. Mei, U. Gennser and E. S. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1200.
- [4] O. W. Holland, C. W. White and D. Fathy, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**:520.
- [5] D. Fathy, O. W. Holland and C. W. White, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**:1337.
- [6] F. K. Legoues, R. Rosenberg, T. Nguyen, F. Himpfel and B. S. Meyerson, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**:1724.
- [7] J. Eugene, F. K. Legoues, V. P. Kesan, S. S. Lyer and F. M. d'Heurle, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:78.
- [8] D. Nayak, K. Kamijoo, J. C. S. Woo, J. S. Park and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**:66.
- [9] D. K. Nayk, K. Kamijoo, J. S. Park, J. C. S. Woo and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:369.
- [10] D. C. Paine, C. Caragianis and A. F. Schwartzman, *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**:5076.
- [11] S. Hall, J. F. Zhang, S. Taylor, W. Eccleston, P. Beahan and G. J. Tatlock, *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **39**:57.
- [12] P. W. Li, H. K. Liou, E. S. Yang, S. S. Lyer, T. P. Smith and Z. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**:3265.
- [13] Y. S. Tang, J. P. Zhang, P. L. F. Hemment, B. J. Sealy, H. D. Liu, J. E. Castle, S. M. Newstead, A. R. Powell, T. E. Whall and E. H. C. Parker, *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**:7151.
- [14] J. P. Zhang, P. L. F. Hemment, U. Bussmann, A. K. Robinson, J. E. Castle, H. D. Liu, J. F. Watts, S. M. Newstead, A. R. Powell, T. E. Whall and E. H. C. Parker, *Nucl. Inst. and Meth.*, 1991, **B55**:691.
- [15] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**:369; 1956, **103**:627.
- [16] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed, edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle and W. H. Beyer, CRC, Boca Raton, 1989.
- [17] D. Smeisser, R. D. Schwell, A. Bogen, F. J. Himpfel, D. Rieger, G. Landgren and J. F. Morar, *Surf. Sci.*, 1986, **172**:455.

Investigation of Thermal Oxides Formed from SiGe Alloy

Xing Yirong and Cui Yude

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083
and National Laboratory for Surface Physics,
The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080)*

Yin Shiduan, Zhang Jingping and Li Xia

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

Zhu Peiran and Xu Tianbing

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080)

Received 29 November 1993, revised manuscript received 3 May 1994

Abstract RBS, XPS and AES were used to study the characteristics of thermal oxides formed from SiGe alloy at 1000°C in wet oxygen. Experimental results show that oxidation of Si_{0.5}Ge_{0.5} alloy resulted in formation of a double layer structure: a top (Si,Ge)O_x mixed oxides followed by a pure SiO_x layer. Ge atoms were found to be repelled and piled up near the SiO_x/Si_{0.5}Ge_{0.5} interface. The (Si,Ge)O_x layer was formed with thickness about 2500 Å in the initial oxidation stage of about 5 min. The thickness of the SiO_x layer increased with increasing the oxidation time, remaining the thickness of the (Si,Ge)O_x layer nearly unchangeable. We also found that, in these oxides, the chemical shifts of Si 2*p* and Ge 3*d* core levels were significantly larger than those in SiO₂ and GeO₂ formed from Si and Ge crystals.

PACC: 8160C, 7920N, 7960