

# 硅分子束外延中硼 $\delta$ 掺杂生长研究

陈祥君 杨宇 龚大卫 陆防  
王建宝 樊永良 盛麓 孙恒慧

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 复旦大学李政道物理综合实验室 上海 200433)

**摘要** 利用硅分子束外延技术和  $B_2O_3$  掺杂源,成功地实现了硅中的硼 $\delta$ 掺杂,硼 $\delta$ 掺杂面密度  $N_B$  可达  $3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (1/2 单层)以上,透射电镜所示宽度为 1.5nm. 我们首次用原位俄歇电子能谱(AES)对硼在 Si(100)表面上的 $\delta$ 掺杂行为进行了初步的研究,发现在  $N_B < 3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  时,硼 $\delta$ 掺杂面密度与时间成正比,衬底温度  $650^\circ\text{C}$ ,掺杂源温度  $900^\circ\text{C}$  时,粘附速率为  $4.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}/\text{min}$ ; 在  $N_B > 3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  时,粘附有饱和趋势,测量表明在硼 $\delta$ 掺杂面密度  $N_B$  高达  $4.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , 都未观察到氧. 我们还用反射式高能电子衍射(RHEED)和 C-V 测试对硼 $\delta$ 掺杂样品进行了观察.

PACC: 8115G, 6855, 6170T, 8265

## 1 引言

低温硅分子束外延技术的发展使得硅外延层能以原子层精度逐层生长,同时使掺杂元素控制在垂直于晶体生长方向的原子层精度的平面内,即 $\delta$ 掺杂,成为可能. 在 $\delta$ 掺杂层的V型势阱<sup>[1]</sup>形成的二维电子(空穴)气,可应用于新型的器件,如硅 $\delta$ 掺杂场效应晶体管<sup>[2,3]</sup>、硅 $\delta$ 掺杂红外探测器<sup>[4,5]</sup>.

N型 $\delta$ 掺杂通常利用Sb源结合固相外延(SPE)<sup>[6]</sup>或低能离子注入<sup>[7]</sup>实现,掺杂浓度可高于固溶度. 近来也报道了镓源,元素硼源的 $\delta$ 掺杂<sup>[8,9]</sup>,最高载流子面密度为  $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ,半高峰宽 1.7—5nm.

硼的熔点高达  $2300^\circ\text{C}$ ,用元素硼作掺杂源需复杂的特殊高温炉( $1500$ — $2000^\circ\text{C}$ ),如此的高温容易引起炉杂质的脱附,影响外延生长的质量.  $B_2O_3$  掺杂源所需的掺杂温度较低,其中的氧可通过生长工艺的控制而消除. 杨小平等人<sup>[10]</sup>用  $B_2O_3$  源已实现  $4.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  无氧掺杂. Lin 等人<sup>[11]</sup>用热力学模型研究了  $B_2O_3$  掺杂源的最高无氧掺杂浓度与生长工艺的关系,并实现了  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  无氧掺杂. 生长速率减少,衬底温度提高,无氧掺杂浓度也提高,在本文中我们利用  $B_2O_3$  源成功地实现了无氧的面密度达  $3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  以上硼 $\delta$ 掺杂,透射

陈祥君 1967年生,1992年获得复旦大学材料科学硕士,并进入物理系攻读凝聚态物理博士. 于1994年改入美国纽约州立大学化学系深造  
1994年3月26日收到初稿,1994年8月16日收到修改稿

电镜(TEM)所测宽度为 1.5nm,并首次用俄歇电子能谱(AES)原位表征硼在 Si(100)面上的  $\delta$  掺杂行为,同时用 C-V 测试对样品进行了分析.

## 2 实验技术

硅中的硼  $\delta$  掺杂实验是在法国 Riber 公司、型号为 SSC 的超高真空电子束蒸发台中进行,该系统包括预备室、生长室、分析室.生长室里想有反射高能电子衍射(RHEED),可作表面结构的原位观察.生长时真空度优于  $1 \times 10^{-7}$ Pa.我们增加了一个普通 PBN 坩埚,用  $B_2O_3$  共蒸发进行硼掺杂,并用钽皮套增加封闭性,压低热本底掺杂.分析室真空度优于  $1 \times 10^{-7}$ Pa.装有俄歇电子能谱仪(AES),用计算机控制,可连续多次扫描平均以提高信噪比<sup>[12]</sup>.

衬底为  $\Phi 39$ mm P 型 Si(100)单晶片,其中用于 C-V 测试的电阻率为  $0.01-0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ ,用于其他测试的电阻率为  $1-5 \Omega \cdot \text{cm}$ .衬底首先用 Shiraki 法<sup>[13]</sup>清洗,再用 HF 浸渍,进入生长室退火至  $300^\circ\text{C}$ 用 RHEED 可观察到有序 Si(100) $2 \times 1$  再构表面,再经  $700^\circ\text{C}$ 退火 10 分钟,RHEED $2 \times 1$  图形更为清晰.

进行  $\delta$  掺杂时,首先生长厚度为  $200-300$ nm 硅缓冲层,速率为  $0.05-0.1$ nm/s.然后中断硅外延生长,打开升温至  $750^\circ\text{C}$ 或  $900^\circ\text{C}$ 的硼掺杂源挡板,在 Si(100)面上喷射掺杂,衬底温度恒为  $650^\circ\text{C}$ ,硼面密度  $N_B$  由掺杂源温度和喷射时间控制.最后关掺杂源挡板,打开硅挡板,继续硅外延生长.这样就在硅外延层中形成一个硼  $\delta$  掺杂层.

实验中利用俄歇电子能谱(AES)对  $\delta$  掺杂后,未继续硅外延生长时的 Si(100)表面上的  $\delta$  掺杂硼面密度  $N_B$  进行原位分析,其中入射电子能量  $E_p$  为  $3\text{keV}$ ,束流为  $100\mu\text{A}$ ,真空度优于  $1.1 \times 10^{-7}$ Pa.硼  $\delta$  掺杂层的电镜分析是在 Philip EM400 透射电子显微镜上进行的.C-V 测试是在 Benton 7200 型 C-V 仪上进行的.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 硼 $\delta$ 掺杂层的 TEM 观察

用透射电子显微镜对硼  $\delta$  掺杂后的硅外延层进行观察.样品的设计结构为  $100\text{nmSi}/2.4\text{nm Ge}_{0.33}\text{Si}_{0.67}/150\text{nm Si}/\delta$  掺杂/ $200\text{nm Si}/\text{Si}(100)$ . $\delta$  掺杂 6 分钟,掺杂源温度  $900^\circ\text{C}$ .生长  $2.4\text{nm Ge}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ 层作原位对比.图 1 为(110)方向的横截面 TEM 照片(见图版 I),第一条宽约  $2.5\text{nm}$  的黑线为 GeSi 层,与设计值相符.第二条较淡的线为硼  $\delta$  掺杂层,宽度约为  $1.5\text{nm}$ .XTEM 衬度可能来源于 B 在 Si 中的微应力或 B 与 Si 对电子的散射差异.硼  $\delta$  掺杂层的电子衍射图与 Si 的相比看不出差别.

### 3.2 C-V 测试

我们用常规 C-V 测试对一系列硅中硼  $\delta$  掺杂样品进行了测量.图 2 是掺杂源温度  $750^\circ\text{C}$ , $\delta$  掺杂 10 分钟样品的 C-V 测试载流子分布图,峰值浓度  $3.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,半高峰宽  $5.0\text{nm}$ ,面密度  $N_B$  约为  $1.6 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ .图中所示热本底掺杂浓度约为  $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ .我们观察到最高峰值浓度  $6.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,半高峰宽  $6.0\text{nm}$ ,硼  $\delta$  掺杂面密度  $N_B$  为  $3.6 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$  的  $\delta$  掺杂样品.大多数样品因  $N_B$  较大很容易电击穿而很难观察到完整的 C-V 谱,所以对高

浓度的硼 $\delta$ 掺杂样品采用AES进行测量。

### 3.3 硼 $\delta$ 掺杂面密度 $N_B$ 的AES原位分析

图3、图4分别为 $\delta$ 掺杂时间2分钟和8分钟的AES谱(见图版1)。其中Si(LVV)峰位91eV, B(KLL)峰位为180eV。图中150—200eV间的B(KLL)俄歇峰是扫描30次后平均再放大5倍得到的。

利用硼与硅的相对灵敏度因子可以对 $\delta$ 掺杂后Si(100)面上的硼面密度 $N_B$ 进行定量分析。我们根据俄歇峰峰值公式<sup>[14]</sup>, 求得硼面密度 $N_B$ 为:

$$N_B = N_{Si} \frac{H_B}{H_{Si}} \frac{S_{Si}}{S_B} \frac{\lambda_B}{d} \cos\theta \quad (1)$$

其中 $N_{Si}$ 为硅单层面密度,对Si(100)其值为 $6.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ,  $H_B$ 和 $H_{Si}$ 分别为B(KLL)和Si(LVV)俄歇峰的峰-峰高,  $S_B$ 、 $S_{Si}$ 分别为B(KLL)和Si(LVV)俄歇峰的相对灵敏度因子,取值为0.15和0.45<sup>[15]</sup>,  $\lambda_B$ 为硼的俄歇电子非弹性平均自由程,其值为0.7nm<sup>[16]</sup>,  $d$ 为Si(100)面上单层厚度,其值为0.136nm,  $\theta = 46^\circ$ ,是俄歇电子出射方向与样品法向的平均夹角。由此得:

$$N_B = 7.3 \times 10^{15} H_B / H_{Si} \text{cm}^{-2} \quad (2)$$

图3和图4中B(KLL)与Si(LVV)的峰-峰高之比 $H_{B(KLL)}/H_{Si(LVV)}$ 分别为 $1.25 \times 10^{-2}$ 和 $4.78 \times 10^{-2}$ 。根据公式(2),对应的 $\delta$ 掺杂面密度 $N_B$ 分别为 $9.1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 和 $3.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。

对清洁Si(100)RHEED $2 \times 1$ 表面的一系列 $\delta$ 掺杂进行AES分析,得到硼 $\delta$ 掺杂面密度 $N_B$ 与 $\delta$ 掺杂时间 $T$ 的关系,如图5所示,在 $\delta$ 掺杂面密度低于1/2单层( $3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ),

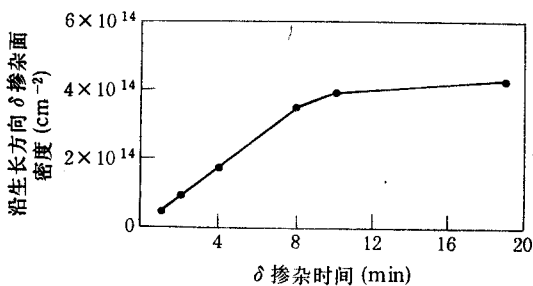


图5 硼 $\delta$ 掺杂面密度与 $\delta$ 掺杂时间的关系  
衬底温度 $650^\circ\text{C}$ , 掺杂源温度 $900^\circ\text{C}$

硼在Si(100)面上的粘附与 $\delta$ 掺杂时间成正比,粘附速率为 $4.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}/\text{min}$ 。在面密度 $N_B$ 大于1/2单层时,粘附速率大大减低,仅为 $4.9 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}/\text{min}$ ,并有饱和趋势。Parry等在用元素硼进行重掺杂时也观察到类似现象<sup>[17]</sup>。 $\delta$ 掺杂10分钟 $N_B$ 为 $3.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ,达到了制作器件所需的掺杂浓度。

Headrick等人<sup>[18]</sup>在研究硼在Si(100)清洁表面上的再构时发现,B在Si(100)表面能形成稳定的 $2 \times 1$ 再构。实验中RHEED测试表明,在 $\delta$ 掺杂过程中,RHEED图形都是 $2 \times 1$ ,起初主要是Si(100) $2 \times 1$ ,以后过渡到B/Si(100) $2 \times 1$ ,在10分钟后背景强度增强,与他们的实验一致。

实验中对1—19分钟 $\delta$ 掺杂样品用计算机控制在480—530eV范围对O(KLL)俄歇峰连续50次扫描平均,并放大5倍,都未观察到O(KLL)峰。可以从原子灵敏度因子中估算出

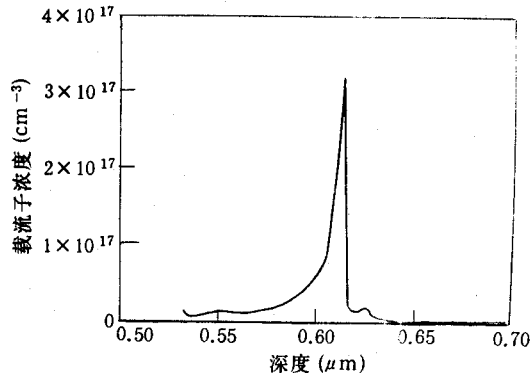
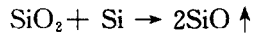
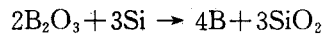


图2 硼 $\delta$ 掺杂层的C-V测试载流子分布  
衬底温度 $650^\circ\text{C}$ , 掺杂源温度 $750^\circ\text{C}$

表面氧浓度低于  $1.0 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . 因此, 我们认为, 在用  $\text{B}_2\text{O}_3$  源进行  $\delta$  掺杂时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  分子与  $\text{Si}(100)$  表面上的 Si 原子仍然进行如下反应:



在粘附度低于 1/2 单层时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  分子与  $\text{Si}(100)$  面接触充分, 反应过程能够顺利进行, 因此粘附速率为常数. 当表面硼含量较大时, 限制了  $\text{B}_2\text{O}_3$  与衬底 Si 的有效接触, 阻碍反应的进行, 从而使粘附速率大大减低, 粘附度趋于饱和. 未观察到氧, 这与 Lin 等人<sup>[11]</sup>的减少生长速率可增加无氧掺杂浓度的实验相符.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Klaus Ploog, J. Crystal Growth, 1987, **81**:304.
- [ 2 ] A. A. van Gorkum, K. Nakagawa and Y. Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys., 1987, **26**:L1933.
- [ 3 ] J. S. Park, R. P. G. Karunasiri, Y. J. Mui and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**:1083.
- [ 4 ] H. P. Zeindl, B. Bullemer and I. Eisele, J. Electrochem. Soc., 1989, **136**:1129.
- [ 5 ] H. C. Liu, J. P. Noel, L. J. Li, M. Buchanan and J. G. Simmons Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:3298.
- [ 6 ] H. P. Zeindl, T. Wegehaupt, I. Eisele, H. Oppolzer, H. Reisinger, G. Tempel and F. Koch, Appl. Phys. Lett., 1987, **50**:1164.
- [ 7 ] W. X. Ni, G. V. Hansson, J. E. Sundgren, L. Hultman, L. R. Wallenberg, J. Y. Yao, L. C. Markert and J. E. Greene, Phys. Rev., 1992, **B46**:7551.
- [ 8 ] N. L. Matthey, M. Hopkinson, R. F. Houghton, M. G. Dowsett, D. S. Mcphail, T. E. Whall, E. H. C. Parker, G. R. Booker and J. Whitehurst, Thin Solid Films, 1990, **184**:15.
- [ 9 ] H. Jorke and H. Kibbel, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1763.
- [ 10 ] 杨小平, 蒋维栋, 樊永良, 盛旒, 王迅, 俞鸣人, 李炳宗, 半导体学报, 1992, **10**:642.
- [ 11 ] T. L. Lin, R. W. Fathauer and P. J. Grunthaner, Thin Solid Films, 1990, **184**:31.
- [ 12 ] 卫星, 周铁城, 杨小平, 俞鸣人, 张翔九, 盛旒, 王迅, 红外与毫米波学报, 1992, **11**:103.
- [ 13 ] A. Ishizaka and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc., 1986, **133**:666.
- [ 14 ] 陆家和, 陈长彦等编著, 表面分析技术, 北京: 电子工业出版社(1987).
- [ 15 ] Auger Electron Spectra Catalogue, Anelva Corporation, Tokyo: 1979.
- [ 16 ] D. R. Penn, J. Elec. Spec., 1976, **9**:29.
- [ 17 ] C. P. Parry, R. A. Kubiak, S. M. Newstead, T. E. Whall and E. H. C. Parker, J. Appl. Phys., 1992, **71**:118.
- [ 18 ] R. L. Headrick, B. E. Weir, A. F. J. Levi, D. J. Eaglesham and L. C. Feldman, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:2779.

## Boron $\delta$ Doping in Silicon Grown by Molecular Beam Epitaxy

Chen Xiangjun, Yang Yu, Gong Dawei, Lu Fang, Wang Jianbao,  
Fan Yongliang, Sheng Chi and Sun Henghui

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University and Fudan T. D. Lee Physics  
Comprehension Laboratory, Shanghai 200433*)

Received 26 March 1994, revised manuscript received 16 August 1994

**Abstract** We have successfully realized boron  $\delta$ -function-shaped doping in silicon epilayer grown by molecular beam epitaxy with a  $B_2O_3$  doping source. The sheet carrier concentration  $N_B$  of the boron  $\delta$  doping layer can exceed  $3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Transmission electron microscopy (TEM) cross-section picture shows that the width of the  $\delta$  doping layer is 1.5 nm. Meanwhile, we have firstly applied in situ Auger electron spectroscopy (in situ AES) to quantitatively analyze the relationship of boron  $\delta$  doping sheet carrier concentration  $N_B$  and the  $\delta$  doping time. For  $N_B < 3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (1/2 monolayer), the boron incorporation onto Si(100) at the substrate temperature of 650°C and the doping source temperature of 900°C is proportional to the doping time, and the sticking coefficient is  $4.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}/\text{min}$ ; while for  $N_B > 3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , the incorporation tends to saturate. The residual oxygen hasn't been detected even  $N_B$  is up to  $4.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Reflection high energy electron diffraction (RHEED) and  $C$ - $V$  measurements are also applied to characterize the boron  $\delta$  doping layer.

**PACC:** 8115G, 6855, 6170T, 8265

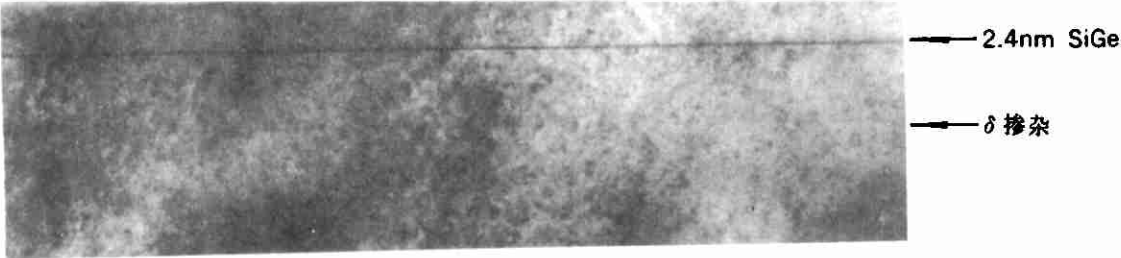


图1 硼  $\delta$  掺杂横截面的 TEM 照片

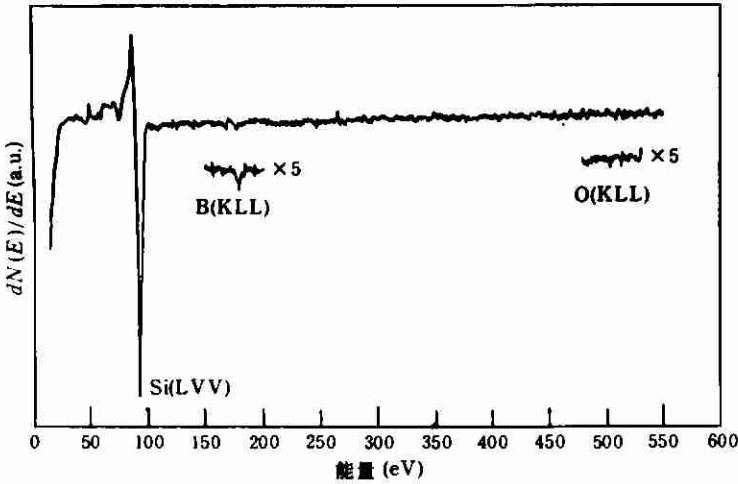


图3 硼  $\delta$  掺杂 2 分钟的 AES 谱 (衬底温度 650°C, 掺杂源温度 900°C)

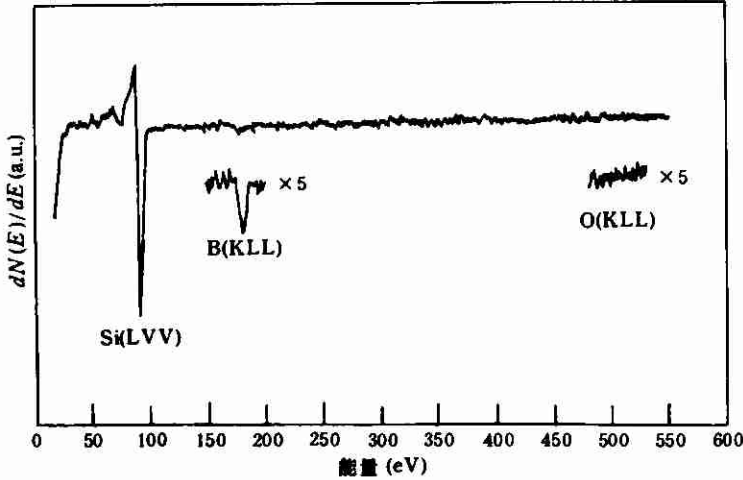


图4 硼  $\delta$  掺杂 8 分钟的 AES 谱 (衬底温度 650°C, 掺杂源温度 900°C)