

UHV/CVD 外延生长锗硅碳三元合金中 碳的应变缓解效应*

叶志镇 章国强 亓 震 黄靖云 卢焕明 赵炳辉 汪 雷 袁 骏

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 碳的加入为 Si-Ge 系统在能带和应变工程上提供了更大的灵活性. 处于替代位置的碳可以缓解 SiGe 合金的应变, 同时调节其能带. 报道了用 UHV/CVD 生长的掺碳达 2.2% 的锗硅碳合金, 获得了良好的外延层质量, 应变缓解效应明显. 使用了 X 射线衍射(XRD), 二次离子质谱(SIMS)与高分辨电子透射显微镜(HRTEM)对外延层进行检测; 使用傅里叶红外吸收光谱(FTIR)确定碳原子处于替代位置, 并对实验结果进行了讨论.

关键词: 超高真空化学气相沉积, 锗硅碳, 应变补偿, 外延

PACC: 8115H, 6855

文章编号: 0253-4177(2000)03-0239-06

Effect of Strain Relief on the $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ Alloys Grown by Ultra-High Vacuum/Chemical Vapor Deposition*

YE Zhi-zhen, ZHANG Guo-qiang, QI Zhen, HUANG Jing-yun,
LU Huan-ming, ZHAO Bing-hui, WANG Lei and YUAN Jun

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Received 31 January 1999, revised manuscript received 21 July 1999

Abstract The ternary alloy of SiGeC has attracted much attention in recent years. The strain in $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$, the epilayer can be relieved and the band gap can be modified because of the carbon for substitute. High quality $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy with 2.2% C is grown at a relatively high temperature (760°C) on Si(100) wafer using Ultra-High Vacuum/Chemical Vapor Deposition (UHV/CVD) system. The samples

* 国家自然科学基金重大项目(69890230), 国家自然科学基金(69686002)资助课题[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69890230 and 69686002].

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 硅材料国家重点实验室主任, 主要从事硅基半导体薄膜研究.

章国强 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事硅基半导体薄膜材料研究[E-mail: zhanggq@mse.zju.edu.cn].

1999-01-31 收到, 1999-07-21 定稿

are investigated with high-resolution cross-sectional transmission electron microscope (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). Relatively flat growth profiles of the film are confirmed by secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is also used to testify that the carbon atoms are on the substitutional sites.

Key Words: UHV/CVD, GeSiC, Strain Compensation, Epitaxy

PACC: 8115H, 6855

Article ID: 0253-4177(2000)03-0239-06

1 前言

近年来,硅基IV-IV两相合金的光电性质和荧光特性受到了科学界的广泛关注,其中,锗硅异质结是研究的热点之一。SiGe合金具有载流子迁移率高、能带可调、禁带宽度可容易地通过改变Ge的含量加以精确调节等许多独特的物理性质,而且具有重要的应用价值,有“第二代硅微电子材料”之称^[1]。但是, SiGe薄膜也有缺点,由于Ge的晶格常数比Si大4.2%,因此造成的晶格失配会形成应变。这种应变和薄膜的组成会显著影响材料的能带结构、禁带宽度和能带补偿^[2,3],并要求SiGe层厚度不能超过平衡临界厚度,从而使其应用大大受到限制。在此情形下,硅锗碳三元合金引起了人们的关注,这主要由于碳的加入为Si-Ge系统的能带和应变工程提供了更大的灵活性。一般认为,处于替代位置的碳的作用主要有三方面:(1)由于碳晶格常数比硅锗的晶格常数小得多,所以碳的加入会缓解锗硅因为晶格常数不同而造成的压应变^[4,5];(2)增加临界层厚度^[6],从而有利于外延层的生长及器件的制作;(3)掺入的碳还具备有调节锗硅合金能带结构的作用^[6,7]。

在生长锗硅碳合金的过程中,关键是如何将碳原子掺入到替代原子位置,避免形成碳化硅沉积,因为碳化硅在热力学上具有优先生长的特点。在这一方面,很多人做了大量的工作,许多方法被用来成功地生长出了硅锗碳三元合金。Eberl^[8]等人使用分子束外延(MBE)在400~550℃生长出了锗硅碳合金;Im^[9]等人先用离子注入方法向衬底注入Ge、C,后在800℃用固相外延生长出了锗硅碳三元合金;Liu^[10]等人使用快速加热CVD法(RTCVD)也生长出了锗硅碳三元合金。

实际上, Kelires^[11]早从理论上推断出碳的分布依赖于碳的浓度,而后者又决定于合金的生长工艺,不同的生长温度及锗的含量都会对碳的分布产生影响。Osten^[4]等人曾估计,锗硅中碳的浓度不宜超过2%,否则将会影响结晶层的形成。本文报道以硅为衬底,掺碳超过2%的锗硅碳三元合金中碳的应变缓解效应的研究(以下行文如无特殊说明,则SiGeC、SiGe外延层皆以硅为衬底进行生长)。

2 实验设备及过程

外延生长使用的设备是UHV/CVD系统,该系统由生长室、进样室和气路三部分组成,详细资料见文献[12]。其中,加热系统经过改进后,衬底硅片温度场的均匀性得到了提高。

为了获得洁净的衬底表面,我们采用了改进的RCA清洗方法,即在标准的RCA清洗之后,衬底片放入进样室之前,再用10% HF酸对衬底漂洗,以除去表面的氧化层,并得到富氢表面。生长温度为760℃,生长结束后不进行热处理,生长时间为40min。根据以往的实验经验确定SiH₄:GeH₄流量比为10:1。衬底片为直径约75mm的P(100)(电阻率:15Ω·cm)CZ-Si片。Si、Ge、C的气源分别为高纯SiH₄、GeH₄和C₂H₄。

实验使用的透射电子显微镜的型号为JEM-2010,其参数为,加速电压:200kV;波长:0.00251nm;二次离子质谱仪(SIMS)型号为IMS-THREEF,加速电压4.5kV;傅里叶红外吸收光谱(FTIR)仪为IFS-113v,分辨率为4cm⁻¹,测量温度300K。X射线衍射仪为菲利普公司的PC/APD型。

3 实验结果及分析

表 1 为样品的淀积条件及结果. 在表中, 同时也列出了在相近条件下生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 外延层的数据作为参考. 1[#], 2[#], 3[#] 样品外延层厚度分别为 $0.7\mu\text{m}$, $0.65\mu\text{m}$, $0.58\mu\text{m}$ (其中, 1[#] 与 3[#] 样品外延层厚度由电镜测得, 2[#] 样品外延层厚度由扩展电阻仪(SSM 350)测得). C、Ge 补偿比为 8.3 : 1, 当 Ge 含量为 26.3%, C 含量为 2.2% 时, 则 C 补偿之后的剩余应变相当于 Ge 含量为 8%, 理论上可以算得相当的临界厚度为 $0.34\mu\text{m}$, 远小于外延层厚度, 故认为外延层已完全弛豫. 为了计算样品组分, 根据文献[13], 在完全弛豫的情况下, 假定维格德定律(Vegard' law)对三元系统适用, 则对于 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金系统, 其晶格常数表达式为:

表 1 样品生长条件及相关数据

Table 1 Growth Parameters and Related Data of Sample

样品编号	流量/sccm $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4 : \text{C}_2\text{H}_4$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶面间距/nm	组分 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$
1 [#]	30 : 3 : 0	760	0.137246	$\text{Si}_{0.737}\text{Ge}_{0.263}$
2 [#]	30 : 3 : 8	760	0.136336	$\text{Si}_{0.717}\text{Ge}_{0.263}\text{C}_{0.02}$
3 [#]	30 : 3 : 12	760	0.136239	$\text{Si}_{0.715}\text{Ge}_{0.263}\text{C}_{0.022}$

$$d_{\text{SiGeC}} = (1 - x - y)d_{\text{Si}} + d_{\text{Ge}} + yd_{\text{C}} \quad (1)$$

而应变可由式 $f = (d_{\text{SiGeC}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}}$ 算得, 将(1)式代入, 可得

$$f = x(d_{\text{Ge}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}} + y(d_{\text{C}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}} = 0.042x - 0.343y$$

其中 f 为外延层的应变值; d_{SiGeC} 为锗硅碳三元合金晶格常数; d_{Si} 、 d_{Ge} 、 d_{C} 分别为硅、锗、碳的晶格常数.

锗的浓度是通过测量 XRD 图谱(图 1)中不掺碳时 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的峰位对于硅衬底(400)峰位的相对移动计算出来的. 具体过程如下:

由于 $f = (d_{\text{SiGe}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}}$, 且 $f = 0.042x$, 得

$$(d_{\text{SiGe}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}} = 0.042x \quad (2)$$

将 $d_{\text{SiGe}} = 0.137246\text{nm}$, $d_{\text{Si}} = 0.135748\text{nm}$ 代入(2)式

得 $x = 0.263$

通过对三个样品进行卢瑟福背散射(RBS)测试得出, 在误差范围内, 其锗含量基本相同, 从而可以认为三个样品中锗浓度皆为 26.3%.

在恒定的锗烷流量及温度下, 当乙烯流量做微小改变时, 作为控制步骤的运输过程中 Ge 的运输基本无改变, 因此, 锗的含量不随 C_2H_4 的流量变化而变化. 处于替代原子位置的碳含量可以通过测量 XRD 图谱 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 的峰位对于 Si(400)峰位的相对移动计算得出. 过程如下:

由式:

$$f = (d_{\text{SiGeC}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}}, \quad \text{与} \quad f = 0.042x - 0.343y$$

可得 $(d_{\text{SiGeC}} - d_{\text{Si}})/d_{\text{Si}} = 0.042x - 0.343y$

将 $x = 0.263$, $d_{\text{SiGeC}} = 0.136239\text{nm}$ 和 $d_{\text{Si}} = 0.135748\text{nm}$ 代入上式

得 $y = 0.022$ 即 3[#] 样品中 C 含量为 2.2%. 同理

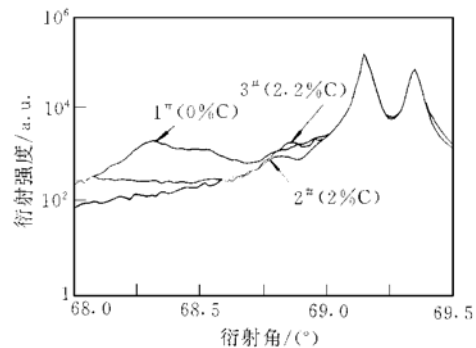


图 1 样品的 X 射线衍射图

FIG. 1 X-ray Diffraction Patterns of the Samples

可求得 2[#] 样品中碳的含量为 2%.

图 1 为三个样品的 XRD 图谱,可以看出,当碳被掺入后, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 峰位向硅峰移动,表明晶格常数正在下降,并向硅晶格常数接近,也就是说,应变减少.

为了研究 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 外延层的材料结构,使用红外吸收光谱 (FTIR) 来进行测试,碳原子在格点位置的扩散激活能为 3.04eV,而处在间隙位置时的能量较高,为不稳定状态,所以,碳原子在晶格中主要处在替代格点位置,实验证明也是如此.测试结果如图 2(衬底峰已被去除),为 2[#] 与 3[#] 的吸收光谱,我们知道,硅中处于替代位置的碳的吸收峰位置为 605cm^{-1} ,而碳化硅中碳的吸收峰位置为 $794\sim 810\text{cm}^{-1}$ 之间,由图可以看出, 605cm^{-1} 处有一显著吸收峰,而 $794\sim 810\text{cm}^{-1}$ 间无吸收峰,表明外延层中无 SiC 的生成,碳原子处于替代位置.据作者所知,这是在较高温度下掺碳超过 2% 外延层质量较好而无碳化硅生成的首次报道.图 3 为 3[#] 的二次离子质谱 (SIMS) 图,由图可以看出,当 C 含量作较大变化时,Ge 含量基本稳定,由此也得出,当碳被引入后,锗含量并没有改变,因此,可以进一步推断出 XRD 图中 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 峰位的移动不是由于锗含量的降低而造成的.

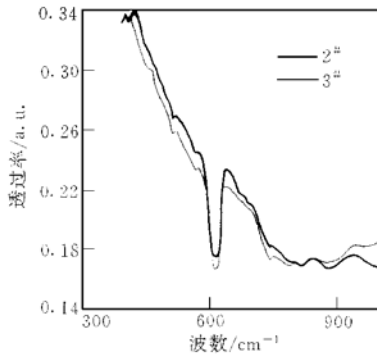


图 2 2[#] 和 3[#] 样品的 FTIR 图谱
FIG. 2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Samples 2[#] and 3[#]

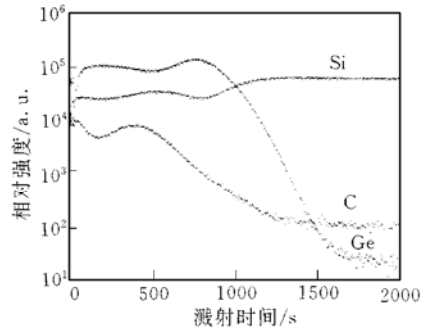


图 3 3[#] 样品的 SIMS 图谱
FIG. 3 Secondary Ion Mass Spectroscopy of Sample 3[#]

图 4(a), (b) 分别为 1[#] 与 3[#] 样品在衬底与外延层界面处的 HRXTEM 照片(电子束沿 $\langle 110 \rangle$ 方向).由图 4(a) 可以看出,衬底与外延层匹配很好,晶格常数极为接近,碳分布也较均匀;图 4(b) 中界面质量则明显不如(a) 中界面,且大量存在位错.我们知道, C、Si、Ge 的晶格常数依次增大,当在硅衬底上生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 外延层时,界面处存在压应变;当生长 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 外延层时,界面处将存在拉应变,因此,在将碳引入 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 外延层后,就使得这两种具有相反作用的应变效应相互补偿,虽然在微观上碳原子的掺入会造成合金中的局部应变,但宏观上应变则得到缓解.图 4(a) 界面质量的改善,就是由于碳的缓解应变效应所引起的.

图 5(a), (b) 分别为 3[#] 样品外延层与界面的衍射斑点图,图 5(a) 中,外延层晶格稳定,图 5(b) 右侧有斑点叠加现象,表明界面处存在晶格失配.在(2) 式中,令应变 f 等于零,可以算出 C、Ge 补偿比为 8.3 : 1,当 Ge 含量为 26.3%, C 含量为 2.2% 时,则 C 补偿之后的剩余应变相当于 Ge 含量为 8%,说明仍存在一定程度的应变.这与实验结果是相符合的.图 5(b) 中,除晶格衍射斑点外,仍有少量其余的斑点,此为孪晶衍射斑点,即界面处存在孪晶,且一直延伸至外延层(由图 5(a) 可以看出,其中也有孪晶衍射斑点).



图 4(a) 3# 样品衬底与外延层界面处 HRXTEM 照片

FIG. 4(a) HRXTEM Photo of Interface Between Substrate and Epilayer in Samples 3#



图 4(b) 1# 样品衬底与外延层界面处 HRXTEM 照片

FIG. 4(b) HRXTEM Photo of Interface Between Substrate and Epilayer in Samples 1#



图 5(a) 3# 样品外延层的衍射斑点图

FIG. 5(a) Diffraction Pattern of Epilayer in Sample 3#

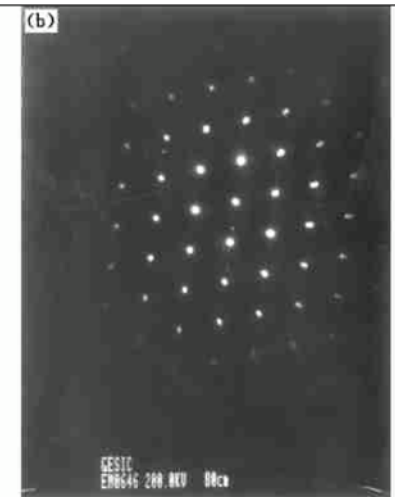


图 5(b) 3# 样品界面的衍射斑点图

FIG. 5(b) Diffraction Pattern of Interface in Sample 3#

4 结论

本实验中,使用 UHV/CVD 方法在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层中掺入一定量的碳原子,经分析实验结果可以得出,碳的掺入使应变得到明显缓解,界面匹配,且外延层质量也得到显著改善,临界层厚度较 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 临界层厚度增大;外延层中无 SiC 生成.据作者所知,这是在较高温下(760°C)掺碳超过 2% 外延层质量较好而无

碳化硅生成的首次报道. 同时也说明了使用 UHV/CVD 方法生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金时具有一定的优势.

致谢 感谢樊先平老师在傅里叶测试中给予的帮助, 感谢中国石油地质研究所的郑义凡同志在 XRD 测试中给予的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] 黄靖云, 叶志镇, 材料科学与工程, 1997, **3**: 34~ 36[HUANG Jingyun, YE Zhizhen, Materials Science and Engineering, 1997, **3**: 34~ 36(in Chinese)].
- [2] R. People, IEEE J. Quantum Electron. , 1986, **QE-22**: 1696~ 1710.
- [3] G. Abstreiter, K. Eberl, E. Friess *et al.* , J. Cryst. Growth, 1989, **95**: 431~ 438.
- [4] H. J. Osten, E. Bugiel, P. Zaumseil, Appl. Phys. Lett. , 1994, **64**(25): 3440~ 3442.
- [5] C. L. Chang, A. St. Amour, J. C. Sturm, Appl. Phys. Lett. , 1997, **70**(12): 1557~ 1559.
- [6] A. St. Amour, C. W. Liu, J. C. Sturm, Appl. Phys. Lett. , 1995, **67**(26): 3915~ 3917.
- [7] P. Boucaud, C. Francis, F. H. Julien *et al.* , Appl. Phys. Lett. , 1994, **64**(7): 875~ 877.
- [8] K. Eberl, S. S. Lyer, S. Zollner *et al.* , Appl. Phys. Lett. , 1992, **60**(24): 3033~ 3035.
- [9] S. Im, J. Ishburm, R. Gronskey, N. W. Cheung *et al.* , Appl. Phys. Lett. , 1993, **63**(19): 2682~ 2684.
- [10] C. W. Liu, A. St. Amour and J. C. Sturm, J. Appl. Phys. , 1996, **80**(5): 3043~ 3047.
- [11] P. C. Kelires, Phys. Rev. Lett. , 1995, **75**(6): 1114~ 1117.
- [12] 叶志镇, 曹青, 张佩, 等, 半导体学报, 1996, **17**(2): 932~ 935[YE Zhizhen, CAO Qing, ZHANG Kan *et al.* , Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**(2): 932~ 935(in Chinese)].
- [13] J. L. Regolini, F. Gisbert, G. Dolino *et al.* , Materials Letters, 1993, **18**: 57.
- [14] Jingyun Huang, Zhizhen Ye, Huanming Lu, J. Appl. Phys. , 1998, **83**(1): 171.