

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0316-04

6H-SiC 同质外延层上 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金的生长

俞 斐¹ 吴 军¹ 韩 平¹ 王荣华¹ 葛瑞萍¹ 赵 红¹ 俞慧强¹
谢自力¹ 修向前¹ 徐现刚² 张 荣¹ 郑有料¹

(¹ 南京大学物理学系 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 江苏, 南京 210093)
(² 山东大学晶体材料研究所 晶体材料国家重点实验室, 山东, 济南 250100)

摘要 用化学气相淀积(CVD)的方法, 在 6H-SiC 衬底上同质外延生长 SiC 层, 继而外延生长了 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜, 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼散射等方法对所得的样品进行了表征测量, 着重研究了生长得到的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金的晶体结构。SEM 结果显示 6H-SiC 外延层上生长的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜表面平整, 晶粒大小均匀; XRD 衍射谱仅显示单一的特征衍射峰(2θ 约为 28.5°), 表明得到的合金薄膜晶体取向单一, 其晶体类型为 4H 型; 粗略估算, 合金薄膜中 C 含量约为 3.7%。拉曼谱显示: 随生长气源中的 C/Si 比的增加, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜中替位式 C 含量逐渐增大, 当 C/Si 比达到一定值时, 合金薄膜中有间隙式 C 出现, 造成晶体缺陷, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜晶体质量下降。

关键词 化学气相淀积; 4H- $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金; C/Si 比; 替位式 C

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0316

The growth of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ Alloy on 6H-SiC homoepitaxial Layers

Yu Fei¹ Wu Jun¹ Han Ping¹ Wang Ronghua¹ Ge Ruiping¹ Zhao Hong¹
Yu Huiqiang¹ Xie Zili¹ Xiu Xiangqian¹ Xu Xiangang² Zhang Rong¹ Zheng Youdou¹

(¹ Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China
² State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy has been deposited on SiC homoepitaxial layer acquired by chemical vapor deposition method on 6H-SiC substrates. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman shift and other methods were applied to characterize the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy samples, and the crystal structure of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy is mainly focused on. The results are: The $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy has good surface morphology and the XRD spectrum shows only a single characteristic diffraction peak ($2\theta \approx 28.5^\circ$), the crystal type is 4H; it's roughly estimated that the carbon occupies about 3.7% of all. Raman spectrum shows as C/Si ratio increases, the partition of substitute C increases, and when C/Si increases to some extent, the unsubstitute C breaks the rhythm structure of the alloy, and the quality of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy turns bad.

Key words chemical vapor deposition(CVD); 4H- $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy; C/Si ratio; substitute C

1 引 言

SiC 具有宽带隙、高临界击穿场强、高热导率、高电子饱和速率、小介电常量和强抗辐射能力等良

好材料性质, 特别适用制作高温、高频、大功率电子器件和空间探测。应变 Si 材料具有高载流子迁移率, 可用于提高器件的性能。相对于采用新的高迁

基金项目: 国家自然科学基金(60721063)、国家重点基础研究发展规划(2006CB604907)和高等学校博士学科点专项科研基金(20050284004)资助项目。

作者简介: 俞 斐(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事 IV 族半导体材料生长的研究。E-mail: yufei_allen@hotmail.com

导师简介: 韩 平(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事半导体异质结构材料生长的研究。E-mail: hanping@nju.edu.cn (通信联系人)

移率半导体材料, 如 III-V 族化合物半导体等, 在硅中引入应变对 CMOS 器件制造工艺的影响更小, 因而这项利用成熟 Si 工艺提高器件性能的技术日益受到广泛的关注^[1~3]。在 SiGe 上外延应变 Si 薄膜已经实现了具有应用水平的调制掺杂场效应晶体管 and 金属-氧化物-半导体场效应晶体管^[4]。

由于 SiC 的晶格常数比 Si 小, 在 SiC 上可以实现应变 Si 薄膜的外延生长。而在应变 Si 薄膜中引入 C 形成 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金, 既可以有效调节薄膜中的应变、也可以调节材料的能带结构, 从而大大提高材料的载流子迁移率和改善半导体器件的电学性质, 且与成熟的 Si 工艺相兼容^[5, 6]。此外, 微量 C 的掺入 ($<10^{20}$ at. cm^{-3}) 已经被证明可以有效抑制 B 原子的扩散、有效改善 Si 基异质结双极型晶体管的高频性能^[7]。由于 C 在 Si 和 Ge 中的固溶性很低 (在平衡的条件下 C 含量仅仅为 10^8 at. cm^{-3}), 这给 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金的生长带来了困难、严重限制了 C 在合金中的含量。Osten^[8] 和 Mi^[9] 等人分别采用分子束外延和化学气相淀积等非平衡生长方法均获得了 C 组分原子数分数为 0.01 的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金。

本工作用化学气相淀积 (CVD) 方法在 6H-SiC 衬底上外延生长 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜, 分析了 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜的晶体类型, 以及 C/Si 比对 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜的晶体质量及合金中替代式 C 含量的影响。

2 实验

用 CVD 方法在 6H-SiC 衬底上同质外延生长 SiC 缓冲层后, 异质外延生长 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜。生长前对衬底作如下处理: 用浓硫酸和双氧水按 4:1 的比例清洗、经 5% HF 溶液 (HF: H_2O) 腐蚀 10 秒种、用 N_2 吹干后放入 CVD 反应腔中。外延生长中以 SiH_4 为 Si 源, 10% 浓度的 C_2H_4 为 C 源, H_2 为载气, 外延生长时总压强控制在 30 Pa。首先在 1300 $^\circ\text{C}$ 下淀积一层 SiC 缓冲层, 生长时间为 30 min; 其后保持生长温度 $t = 750$ $^\circ\text{C}$ 不变, 分别在 C/Si = 0.2, 0.3, 0.4 和 0.6 下外延生长 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜, 生长时间 50 min。

对所得样品分别采用 D/Max-RA 型 $\text{Cu K}\alpha$ 靶 X 射线衍射仪 (XRD) 和 JY-HR80 拉曼光谱仪对样品的晶体结构和光学性质进行表征, 用 LEO-1350VP 扫描电子显微镜 (SEM) 观测了薄膜的表面形貌和薄膜的厚度。

3 结果与讨论

$\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品的典型 XRD 谱 (图 1 C/Si = 0.2) 显示了来自于 6H-SiC 衬底的 SiC (0006) 衍射峰 ($2\theta = 35.6^\circ$) 和 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金层的衍射峰 (4 个样品衍射峰位置基本相同, 位于 $2\theta = 28.48^\circ$), 除此之外没有其他晶向的明显衍射峰, 表明所得的外延 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜具有良好的单晶取向。应用布拉格公式:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

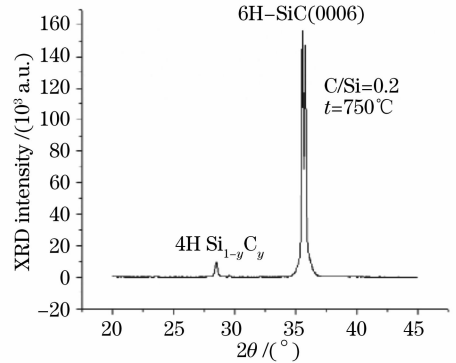


图 1 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品典型 XRD 衍射谱

Fig. 1 typical XRD spectrum of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ samples

计算得到 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金晶面间距 d 为 1.88 nm, 无应变的 4H-Si 的晶格参数 $c = 1.254$ nm (表 1), 由于外延合金薄膜与 SiC 衬底与间存在着压应变, 应变导致其沿 c 轴方向晶面间距调整为 $c' = 1.95$ nm, 这与 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金层晶面间距 $d = 1.88$ nm 相接近。可以判断: 通过 CVD 方法在 6H-SiC 衬底上生长得到的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金为 4H 型, 晶向 $[0001]$, 但计算得到的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金晶面间距 d 的数值比 c' 的数值略小, 这主要是因为原子半径较小的碳的引入, 在一定程度上补偿了外延合金薄膜与 SiC 衬底之间的压应变, 使得晶格参数适当减小。应用维加定理^[10], 粗略估算, 可以知道生长的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜中 C 的含量约为 3.7%。

表 1 不同 H 型 Si 的晶格参数^[11]

Table 1 Lattice parameters of different H-type Si

	2H-Si	4H-Si	6H-Si	3C-Si
a / nm	0.380	0.384	0.384	0.38403
c / nm	0.628	1.254	1.859	0.94068

图 2 为样品的 XRD 衍射峰谱局部图 ($2\theta = 28.5^\circ$ 附近), 当 C/Si 比由 0.2 增大到 0.6 时, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜对应的 XRD 衍射峰的半峰全宽无明显变化, 而峰强却逐渐减弱, 说明薄膜的晶体质量随着

C/Si 比的增大而逐渐降低。

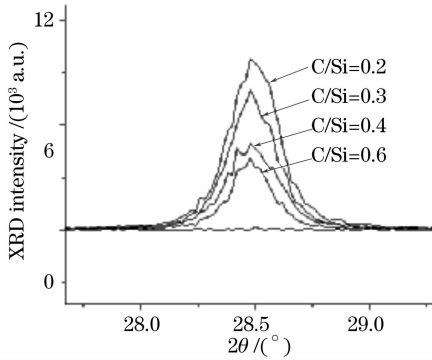


图 2 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品 XRD 衍射谱局部图
Fig. 2 Specific part of XRD spectrum of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ samples

图 3 为 $C/\text{Si}=0.4$ 时外延 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜的样品表面 SEM 形貌图, 从图 3 中可以看出样品表面较为平整, 晶粒大小均匀。图 4 为该样品的剖面 SEM 形貌图, 可确定样品中 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜外延层的厚度为 170 nm, 其生长速率约为 3.4 nm/min; C/Si 比为 0.2, 0.3, 0.6 的其他几个样品的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金外延层的厚度分别为 180 nm, 180 nm, 190 nm; 不同的 C/Si 比, 对 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜的生长速率并无明显影响。

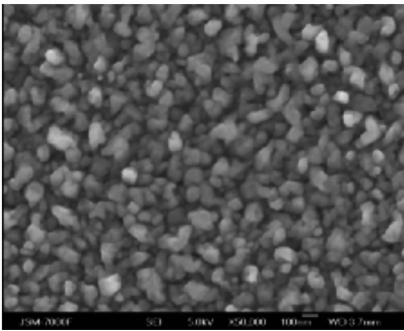


图 3 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品表面 SEM 形貌图
Fig. 3 SEM surface image of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ sample

图 5 是不同 C/Si 比条件下生长的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜外延层的拉曼测试结果, 除了 520 cm^{-1} 处的 Si-Si 峰, 还有 Si-C 键的 4 个峰, 分别为 505 cm^{-1} (FLA)、 767.1 cm^{-1} (FTO)、 788.7 cm^{-1} (FTO)、 966.2 cm^{-1} (FLO) 4 个振动模。

C/Si 比由 0.2 逐渐增大到 0.4 的过程中, Si-C 键(TO, LO)对应的拉曼散射峰峰值逐渐增加, 表明 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜中替位式 C 的含量是逐渐增大的; 当 C/Si 比达到 0.6 时, 各 Si-C 键对应拉曼散射峰都很弱, 是因为间隙式的 C 出现, 晶体质量变

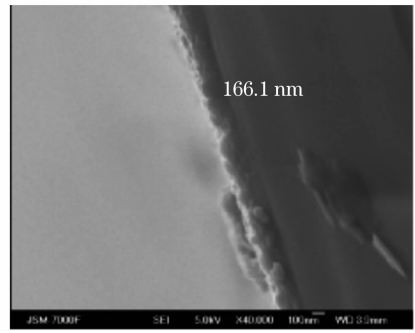


图 4 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品剖面 SEM 形貌图
Fig. 4 SEM profile image of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ sample

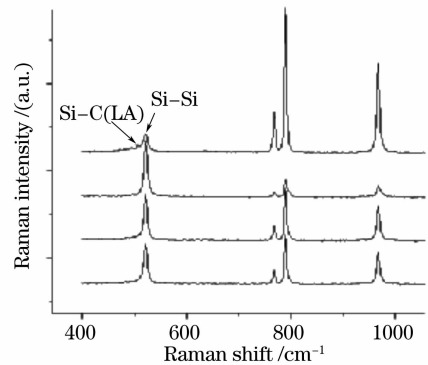


图 5 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ 样品拉曼散射谱图
Fig. 5 Raman spectra of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{SiC}/6\text{H-SiC}$ samples

差, 导致了拉曼散射峰强的降低, 这点与先前 XRD 测试的结果吻合。

4 结 论

用 CVD 方法在 6H-SiC 衬底上外延生长了晶向单一的 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金薄膜, 生长速率为 3.4 nm/min。XRD 分析结果: $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 合金外延层存在应变, 其晶体类型为 4H 型; 生长条件中 C/Si 越大, 晶体质量越差。拉曼结果显示, 在一定范围内, 随着生长条件中 C/Si 比的增加, 合金薄膜中替位式 C 的含量增加, C/Si 比过大时, 间隙式 C 造成的晶体缺陷开始显现, 晶体质量变差, 这与 XRD 的结果相吻合。

参 考 文 献

- 1 Nobuyuki Sugii, Kiyokazu Nakagawa, Shinya Yamaguchi *et al.*. Role of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ buffer layer on mobility enhancement in a strained-Si n-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 2948
- 2 D. K. Nayak, S. C. S. Woo, J. S. Park *et al.*. High-mobility p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor on strained Si[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2853

- 3 T. Tezuka, N. Sugiyama, S. Takagi. Fabrication of strained Si on an ultrathin SiGe-on-insulator virtual substrate with a high-Ge fraction[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 1798
- 4 E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, M. L. Green *et al.*. Totally relaxed $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers with low threading dislocation densities grown on Si substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 811
- 5 H. J. Osten, J. Griesche, S. Scalese. Substitutional carbon incorporation in epitaxial $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ on Si(001) grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(6): 836
- 6 V. Loup, J. M. Hartmann, G. Rolland *et al.*. Reduced pressure chemical vapor deposition of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y/\text{Si}$ and $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}$ heterostructures [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2002, **20**(3): 1048
- 7 H. J. Osten, R. Barth, G. Fischer *et al.*. Carbon-containing group IV heterostructures on Si: properties and device applications [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **321**: 11
- 8 H. J. Osten, Myeongcheol Kim, K Pressel *et al.*. Substitutional versus interstitial carbon incorporation during pseudomorphic growth of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ on Si(001) [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(12): 6711
- 9 Jian Mi, Patricia Warren, Marc Gailhanou *et al.*. Epitaxial growth of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy layers on (100) Si by rapid thermal chemical vapor deposition using methylsilane [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, **14**(3): 1660
- 10 K. Eberl, S. S. Iyer, S. Zollner *et al.*. Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(24): 3033
- 11 A. Fissela, E. Bugielb, C. R. Wanga *et al.*. Formation of Si twinning-superlattice: First step towards Si polytype growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(6): 836