

文章编号: 0258-7025(2009)05-1205-04

Si_{1-x}Ge_x:C 缓冲层的生长温度对 Ge 薄膜外延生长的影响

葛瑞萍 韩 平 吴 军 王荣华 俞 斐 赵 红 俞慧强
谢自力 张 荣 郑有料

(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)

摘要 用化学气相沉积方法, 在 Si(100) 衬底上生长 Si_{1-x}Ge_x:C 合金作为缓冲层, 继而外延生长了 Ge 晶体薄膜, 用 X 射线衍射(XRD)、俄歇电子能谱(AES)、拉曼(Raman)衍射光谱等对所得到的样品进行了表征测量, 着重研究了 Si_{1-x}Ge_x:C 缓冲层生长温度对样品结构特征的影响。结果表明: Si_{1-x}Ge_x:C 缓冲层中的 Ge 原子浓度沿表面至衬底方向逐渐降低, 其平均组分随着生长温度的升高而降低, 这与较高生长温度(760~820℃)所导致的原子扩散效应相关; 在 Si_{1-x}Ge_x:C 缓冲层上外延生长的 Ge 薄膜具有单一的晶体取向, 薄膜的晶体质量随着温度的升高而降低。

关键词 Ge 薄膜; Si_{1-x}Ge_x:C 缓冲层; 化学气相沉积; 生长温度

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1205

Effects of Si_{1-x}Ge_x:C buffers' Growth Parameters on Ge films by Chemical Vapor Deposition

Ge Ruiping Han Ping Wu Jun Wang Ronghua Yu Fei Zhao Hong
Yu Huiqiang Xie Zili Zhang Rong Zheng Youdou

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract In this work, Ge films have been deposited on Si(100) substrates with the Si_{1-x}Ge_x:C buffer by chemical vapor deposition method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman diffusion spectra were applied to characterize the Ge/Si_{1-x}Ge_x:C/Si samples. The results show that the concentration of Ge atoms in Si_{1-x}Ge_x:C buffer declines gradually from the surface to the substrate and the average Ge content in the Si_{1-x}Ge_x:C buffer decreases while the growth temperature of the buffer increasing, this is related to the diffusing of Ge atoms due to the higher growth temperature (780~820℃). Ge films grown on the Si_{1-x}Ge_x:C buffer have only one crystal orientation and the crystal quality of Ge films decreases while the growth temperature increases.

Key words Ge films; Si_{1-x}Ge_x:C buffer; chemical vapor deposition; growth temperature

1 引 言

在 Si 上外延生长 Ge 和高 Ge 组分的 Si_{1-x}Ge_x 合金, 可以用于具有高截止频率(>100GHz^[1])的 Si_{1-x}Ge_x/Si 异质结双极型晶体管、金属-氧化物-半导体场效应晶体管、光电二极管和红外探测器等新

型器件的制造和研究。但由于 Ge 和 Si 之间存在较大的晶格失配, 固有晶格失配率达 4.2%, 直接在 Si 衬底上外延 Ge 薄膜会使外延层中存在较大的应变能, 易引入失配位错, 而晶格发生弛豫的临界厚度也仅为 1nm^[2], 所以难以获得高质量的单晶 Ge

收稿日期: 2008-08-30; 收到修改稿日期: 2008-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(60721063)、国家 973 计划(2006CB604907)、高等学校博士学科点专项科研基金(20050284004)资助课题。

作者简介: 葛瑞萍, 女, 硕士研究生, 主要从事 IV 族半导体材料生长的研究。E-mail: rpge_nju@yahoo.com.cn

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

薄膜。因此,许多报道采用 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Ge_x 作为缓冲层,继而外延生长 Ge 薄膜以减少失配位错、增大晶格发生弛豫的临界厚度,从而提高晶体质量^[3~5]。

Ge 组分渐变的掺 C 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金薄膜 ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$) 同样可以作为 Si 上外延 Ge 薄膜的理想缓冲层。在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中掺入少量 C ($n(e) < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 可以有效抑制 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 中 B 原子的扩散^[6,7],从而有效提高器件性能;C 的晶格常数比 Ge、Si 晶格常数小得多,处于替位式的 C 可以缓解和补偿 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 缓冲层因为晶格常数不同而造成的压应变^[8,9],提高缓冲层的晶体质量。

本工作采用化学气相沉积方法在 Si(100) 衬底上外延生长掺 C 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金 ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$), 并以之作为缓冲层外延生长 Ge 单晶薄膜;文章分析了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层的生长温度 (780~820℃) 对 Ge 薄膜外延生长的影响。

2 实 验

用化学气相沉积方法在电阻率为 $34 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p-Si(100) 衬底上生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 合金缓冲层、继

表 1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 和 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品的生长温度、生长时间。

Table 1 The growth temperature and time of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ and $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ samples

Sample number	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ buffer growth temperature/℃	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ buffer growth time /min	Ge films growth temperature /℃	Ge films growth time /min
1	760	60	—	—
2	760	60	610	60
3	790	60	—	—
4	790	60	610	60
5	820	60	—	—
6	820	60	610	60

3 结果与讨论

在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品的 XRD 谱中 [图 1 (a)], 除了对应于衬底的 Si(400) K_α 、(200) 衍射峰 (2θ 分别为 69.1° 、 30.0°), 样品 3 (790℃)、样品 5 (820℃) 中出现了分别位于 67.3° 、 67.6° 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}(400)$ 衍射峰, 而且衍射峰强度大且半高峰宽 (FWHM) 小, 表明所得的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层的晶体取向较单一、晶体质量较高。样品 1 (760℃) 中出现了 Ge(400) 衍射峰 (66.3°), 而没有出现 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}(400)$ 衍射峰, 表明生长温度 (760℃) 较低时, 衬底中的 Si 原子向表面扩散、外延层中的 Ge 原子向衬底方向的扩散不明显, 导致样品表层 Ge 原子

而外延生长 Ge 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 $W(\text{HF}) : W(\text{H}_2\text{O})$ 腐蚀 10 秒种、用 N_2 吹干后放入 CVD 反应腔中。首先在 790℃ 通入 SiH_4 生长 30 min 的 Si 缓冲层; 然后通入一定流量的 GeH_4 和 C_2H_4 , 通过在一定的生长温度下衬底中的 Si 原子向表面扩散、表面的 Ge 原子向衬底方向扩散 (以填补 Si 向表面扩散所留下的空位) 外延生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层, 生长时间均为 60 min; 再以 GeH_4 为 Ge 源, 在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层上外延生长 Ge 薄膜, 生长温度均为 610℃, 生长时间为 60 min; 在整个生长过程中均通入 H_2 作为载气, 生长时腔体压强约为 30 Pa。为了研究 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层生长温度对于在其上外延 Ge 薄膜的影响, 我们分别生长了没有外延 Ge 薄膜的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品和外延了 Ge 薄膜的 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品。各样品的生长温度、生长时间及相应的样品编号见表 1。

分别用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼散射光谱 (Raman)、和俄歇电子能谱 (AES) 等方法对所得 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 、 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品的结构特征进行表征测量。

表 1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 和 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品的生长温度、生长时间。

浓度较高, 没有在衬底上形成明显的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层, 样品的 AES 测量也证实了上述的观测结果。相对于样品 3 (790℃), 样品 5 (820℃) 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}(400)$ 衍射峰向大角度方向偏移, 说明随着生长温度的升高, Ge 原子向衬底方向的扩散加强, 其平均组分降低, 从而使外延层中沿生长方向上的晶格间距减小, 减小了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层与 Si 衬底之间的应变。

在 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}/\text{Si}$ 样品的 XRD 谱中 (图 1 (b)), 除了对应于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}$ 缓冲层的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{C}(400)$ 衍射峰, 样品 4 (610℃/790℃)、样品 6 (610℃/820℃) 中仅出现了 Ge (400) 衍射峰 (66.0°), 表明 Ge 薄膜的晶体取向较单一、晶体质

量较高。另外,由图 1(b)中可以看出样品 4 的 Ge (400)衍射峰峰强要强于样品 6,表明样品 4 的晶体

质量要优于样品 6 的晶体质量。

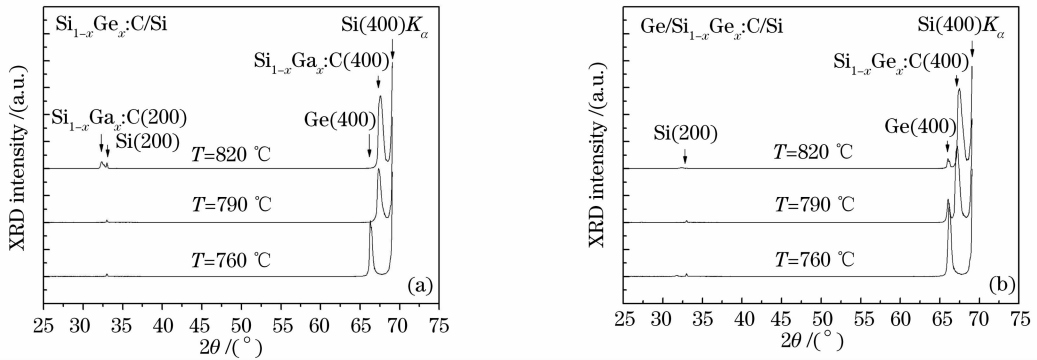


图 1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si (a)和 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si (b)样品的 XRD 谱。

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si Samples (a) and $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si (b) Samples

图 2 显示了 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 Raman 散射测量结果。除了源自 Si 衬底的 Si-Si 峰 (520 cm^{-1})和 Ge 外延层的 Ge-Ge 峰(301 cm^{-1}),在样品 4 ($610^\circ\text{C}/790^\circ\text{C}$)、样品 6 ($610^\circ\text{C}/820^\circ\text{C}$)的 Raman 谱中,还可以观测到对应于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层的位于 410 cm^{-1} 附近的 Si-Ge 峰。另外,样品 4 在 480 cm^{-1} 处出现缓冲层的 Si-Si_{buffer} 峰,而样品 6 的 Si-Si_{buffer} 峰则出现在 488 cm^{-1} 处。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中 Si-Si 峰的光学模式频率与组分的依赖关系是线性的, $\omega_{\text{Si-Si}} = 520 - 70x$ ^[10],因此可以看出, Si-Si 峰向高能量一侧的偏移进一步说明了缓冲层中 Ge 的平均组分随着缓冲层生长温度的升高而降低。

Ge_x :C 缓冲层。另外,在 390 cm^{-1} 附近观测到一相对较弱的峰,通过计算可知该峰应源于 Ge 在布里渊区 K 点 TO 和 TA 双声子模的叠加,这与 Yang 的观测结果^[11]相符。比较三个样品的 Raman 谱可以发现:三个样品的 Ge-Ge 峰(301 cm^{-1})的半高峰宽均约为 7 cm^{-1} ,而其中以样品 4 的 Ge-Ge 峰的强度为最强,这表明在 790°C 生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上外延所得 Ge 薄膜的晶体质量较优,这主要由于生长温度适中的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层中 Ge 组分由衬底向外延层方向逐渐增加,位于缓冲层表层的 Ge 组分较大,从而减小了 Ge 外延层和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层之间的晶格失配。这与外延 Ge 薄膜的 XRD 结果相符。样品 4、6 的 Raman 谱线在低能端存在非对称展宽,结合俄歇能谱(AES)测量,这应与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 外延层中 Ge 组分随深度连续变化而导致的元素深度分布不均匀有关^[12]。

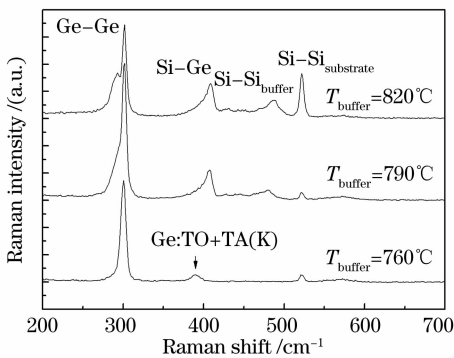


图 2 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 Raman 谱

Fig. 2 Raman scattering spectra of $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si samples

在样品 2 ($610^\circ\text{C}/760^\circ\text{C}$)的 Raman 谱中,没有观测到对应于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层的、位于 410 cm^{-1} 附近的 Si-Ge 峰和 480 cm^{-1} 附近的 Si-Si_{buffer} 峰,这也再一次说明了缓冲层生长温度较低时,不利于 Ge 原子和 Si 原子的互扩散,因此没有在衬底和外延 Ge 薄膜间形成明显的 Ge 组分渐变的 Si_{1-x}

对 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品进行 AES 测量以观测所制备薄膜中 Ge 原子的百分比浓度及其随深度的变化趋势。图 3 为 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品的 AES 谱,不考虑表面效应所致的测量误差区域,可以看出样品 2 中 Ge 原子浓度在表面处最大,当溅射时间达到 800 s 时 Ge 原子浓度快速下降到接近 0,通过计算可知在衬底上形成了仅约 15 nm (由溅射速率和溅射时间得到)厚的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层。这也解释了在 XRD、Raman 的结果中没有发现与缓冲层相对应的峰的现象。样品 4、6 中 Ge 原子浓度由表面至衬底逐渐缓慢下降,而且缓冲层生长温度越高(样品 6),样品表面的 Ge 原子浓度越小,Ge 原子向衬底方向的扩散距离越长,由图 3 计算可知样品 4、6 中缓冲层的厚度分别约为 140 nm 、 180

nm。这表明当缓冲层生长温度在一定范围内变化时,生长温度过低不利于 Ge 原子向衬底方向的扩散而不能形成明显的 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层,而生长温度过高时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层中 Ge 原子与来自衬底的 Si 原子的互扩散效应增强,导致缓冲层的表层中 Ge 组分较低,从而增大缓冲层和外延 Ge 薄膜之间的晶格失配,不利于得到晶体质量较高的外延 Ge 薄膜。由图 3 可以看出样品 4 中的 Ge 薄膜的厚度约为 30 nm(由溅射速率和溅射时间得到),远超过在 Si 上直接外延 Ge 薄膜的临界厚度。另外对 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品进行的 AES 测量中可以观测到缓冲层中 C 原子的存在,其原子数百分浓度约为 1%;但因测量仪器背景噪音和表面效应所致的测量误差的存在,仅根据目前的测量结果尚不能准确确定薄膜中 C 的原子浓度及变化趋势。

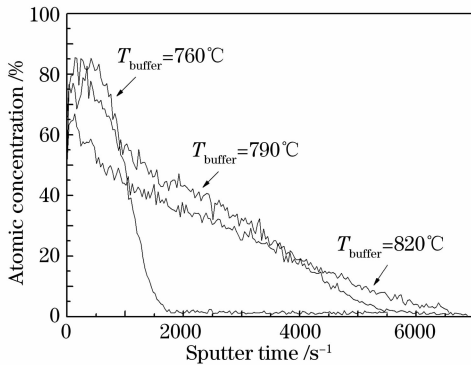


图 3 由 AES 测得的 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si 样品中的 Ge 原子浓度

Fig. 3 Ge atomic concentration of $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C/Si samples obtained from AES measurement

4 结 论

用 CVD 方法在 Si(100)衬底上生长了 Ge 组分渐变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层,进而在其上外延生长了 Ge 薄膜。研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层的生长温度对于在其上外延生长的 Ge 薄膜的影响。结果表明: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层中的 Ge 原子浓度沿表面至衬底方向逐渐降低,其平均组分随着生长温度的升高而降低,这与较高生长温度(760~820°C)所导致

的原子扩散效应相关;在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上外延生长的 Ge 薄膜具有单一的晶体取向,其厚度超过在 Si 上直接外延 Ge 薄膜的临界厚度,薄膜的晶体质量随着温度的升高而降低。

参 考 文 献

- Friedrich Schaffler. High-mobility Si and Ge structures [J]. *Semicond Sci Technol*, 1997, **12**: 1515
- Peole R. Physics and applications of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si strained layer heterostructures[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1986, **22**(9): 1696~1710
- Srikanth, B Samavedam, E. A. Fitzgerald. Novel dislocation structure and surface morphology effects in relaxed $\text{Ge}/\text{Si-Ge}$ (graded) /Si structures[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 3108
- M. T. Currie, S. B. Samavedam, T. A. Langdo *et al.*. Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical-mechanical polishing[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 1718
- Liu Jialei, Liang Renrong, Wang Jing *et al.*. Growth of Ge layer on relaxed Ge-rich SiGe by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2007, **12**(6): 747~751
- 刘佳磊, 梁仁荣, 王 敬等. 用超高真空化学气象沉积方法在弛豫的富锗的锗硅上生长锗外延层[J]. *清华大学学报(英语版)*, 2007, **12**(6): 747~751
- H. J. Osten, B. Heinemann, D. Knoll *et al.*. Effects of carbon on boron diffusion in SiGe: principles and impact on bipolar devices[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998, **16**: 1750
- H. J. Osten, D. Knoll, H. Rucker. Dopant diffusion control by adding carbon into Si and SiGe: principles and device application [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, **87**: 262
- Li Na, Jiang Zuimin. The development of optoelectronic integrated devices between Silicon waveguide and GeSi/Si superlattice photodetector[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(4): 471~473
- 李 娜, 蒋最敏. 硅基波导与 GeSi/Si 超晶格光电探测器之间光电集成器件的研制[J]. *光学学报*, 1998, **18**(4): 471~473
- Zhang Ruizhi, Luo Jinsheng. Spectroscopic ellipsometry of Si/Ge strain layer superlattice[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(7): 870~873
- 张瑞智, 罗晋生. Si/Ge 应变层超晶格的椭圆偏光光谱[J]. *光学学报*, 1997, **17**(7): 870~873
- M. I. Alonso, K. Winter. Raman spectra of c - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**: 10056
- B. K. Yang, M. Krishnamurthy, W. H. Weber. Incorporation and stability of carbon during low-temperature epitaxial growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ($x < 0.1$) alloys on Si (100): Microstructural and Raman studies[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 3287
- Wang Ronghua, Han Ping, Xia Dongmei. Chemical vapor deposition of Ge films on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C buffer[J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2006, **27**: 151~154
- 王荣华, 韩 平, 夏冬梅等. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:C 缓冲层上 Ge 薄膜的 CVD 外延生长[J]. *半导体学报*, 2006, **27**: 151~154