

SiH₄ 和 GeH₄ 生长 SiGe 合金 的 CVD 反应研究

顾书林 王荣华 张 荣 韩 平 郑有蚪

(南京大学物理系 南京 210008)

摘要 本文使用快速热处理超低压 CVD 方法,通过分解 SiH₄ 及 GeH₄ 气体生长 SiGe 合金层. 俄歇电子能谱被用来检测 SiGe 合金中 Ge 的组分和 SiGe 合金层的厚度. 实验发现:随着生长温度的升高, SiGe 合金中 Ge 原子的结合率增加到最大值,然后减小; SiGe 合金的生长速率在随生长温度增加过程中存在一个最大值;同时 Ge 原子的结合还会导致 SiGe 合金中 Si 原子淀积速率的上升. 根据低温及低 Ge 组分下氢解吸几率的增加与高温高 Ge 组分下反应基团吸附几率的下降,本文对以上实验结果进行了解释.

PACC: 6855, 6150C, 6845

1 引言

SiGe 合金是一种以 Si 为基质发展的新型半导体材料,它的电学、光学特性可以通过组分、应变等参数进行调制从而发展各种新结构器件^[1]. 因此,高质量的 SiGe 异质外延受到极大重视,包括 Si-MBE^[2] 及不同 CVD 方法^[3-6,10-13] 的各种技术均已被应用于生长 SiGe 合金材料中.

材料的生长方法决定材料的生长机理. 在 SiGe 外延生长技术中, CVD 由于其生长技术与器件制造工艺的兼容而在 SiGe 合金生长技术的发展中受到广泛的关注. 不同的 CVD 方法均已制备出高质量的 SiGe 合金材料,但所报道的关于生长速率、合金组分及衬底温度之间的依赖关系却不尽相同,例如: Curtis Tsai etc^[6] 发现 SiGe 合金的生长速率随 Ge 组分增加而单调下降; 但 Marco Racanelli^[3] 和 Syun-Ming Jang^[7] 却发现随着 Ge 组分增加, SiGe 合金的生长速率随 Ge 组分增加而存在一个极大值或单调下降; D. W. Greve^[4] 和 Yulin Zhong^[5] 认为 SiGe 合金中 Ge 组分仅仅依赖于 SiH₄ 及 GeH₄ 气体的流量比率, 而随生长温度变化很小; 可是 Curtis Tsai^[5] 和 W. B. De Boer^[3] 在实验中发现 SiGe 合金中 Ge 组分随着生长温度增加而减小; 同时还发现 SiGe 合金中 Ge 原子的结合会改变 SiGe 合金的生长激活能, 各种关系呈现出复杂的变化规律.

顾书林 1966 年生, 硕士, 在职博士生. 主要从事锗硅异质结构、超晶格、量子阱材料与器件方面的研究工作

王荣华 1969 年生, 从事材料生长等方面工作

1993 年 11 月 19 日收到初稿, 1994 年 4 月 12 日收到修改稿

2 实验与结果

本文研究了利用 VLP-CVD 技术外延 SiGe 合金的生长规律. SiGe 合金在快速热处理超低压 CVD(RTP/VLP-CVD)系统中通过分解 SiH_4 及 GeH_4 气体外延到 Si 衬底上,具体实验情况参见文献[12,14]. 生长温度从 620°C 到 780°C , SiH_4 流量分别是 1.5sccm 和 2.0sccm, GeH_4 气体流量从 0.07sccm 变到 0.5sccm. 改变反应气源 SiH_4 及 GeH_4 气体的流量比例得到不同组分的 SiGe 合金样品. 通过入射角 50° 、能量 1.5kV 的氩离子束对样品的溅射得到 SiGe 合金薄膜的 AES 深度分布, Si (LVV, 92eV)和 Ge (LMM, 1147eV)信号被用来分析以确定合金中 Ge 原子的组分. AES 深度分布显示用 RTP/VLP-CVD 方法生长的 SiGe 合金中 Ge 组分及厚度处于均匀分布. X 光衍射(XRD)、喇曼(Raman)光散射和霍尔(Hall)迁移率测量表明 SiGe 合金样品是良好的单晶.

图 1 是 SiGe 合金生长速率及合金中 Si 原子及 Ge 原子的淀积速率随 Ge 组分的变化关系,生长温度 650°C , SiH_4 流量分别是 1.5sccm 和 2.0sccm, GeH_4 气体流量从 0.07sccm 变到 0.5sccm. 固定 SiH_4 气体的流量, SiGe 合金生长速率随 Ge 组分增加到一个最大值而后减小. 变化 SiH_4 气体流量从 1.5sccm 到 2.0sccm, 对应生长速率最大值的 Ge 组分也从 0.2 增加到 0.25. Si 原子淀积速率在较低的 Ge 组分下($x=0.15$)达到最大值, 但 Ge 原子淀积速率却随 Ge 组分增加单调上升.

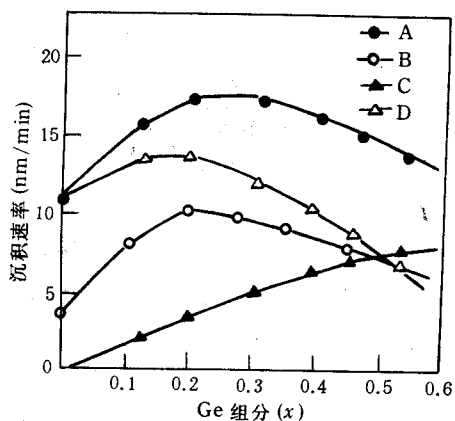


图 1 固定 SiH_4 气体流量, SiGe 合金(A 和 B)生长速率及 SiGe 合金(A)中 Si 原子(D)和 Ge 原子(C)的淀积速率随 Ge 组分的变化关系

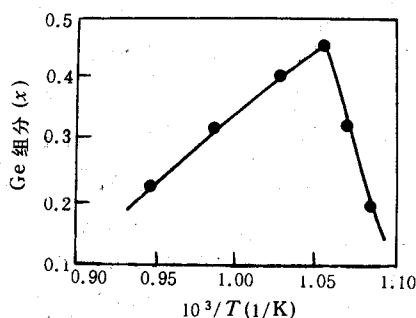


图 2 固定 SiH_4 及 GeH_4 气体流量, SiGe 合金中 Ge 原子组分随衬底温度的变化关系

图(2)是 SiGe 合金中 Ge 原子的组分随衬底温度的变化关系, SiH_4 及 GeH_4 气体流量分别是 1.50sccm 和 0.21sccm, 在适当温度下, SiGe 合金中 Ge 的组分达到最大值, 即随温度增加 Ge 组分首先增加到最大值然后缓慢减小.

图(3)是 Si 及 SiGe 合金的生长速率对衬底温度的依赖关系, SiH_4 及 GeH_4 气体流量分别是 1.50sccm 和 0.21sccm. SiGe 合金中 Ge 原子的加入增加了 SiGe 合金的生长速率, 而激活能(E_a)在低温下增大, 高温下(E_a)减小. Ge 原子的掺入也使 SiGe 合金生长速率曲线的

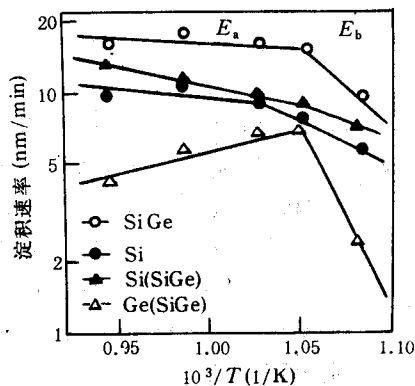


图3 固定 SiH_4 及 GeH_4 气体流量, Si 及 SiGe 合金的生长速率对衬底温度的依赖关系

E_a (kcal/mol) 4.5 2.9

E_b (kcal/mol) 21.7 30.0

为制约因素^[5,6].

在淀积 SiGe 合金过程中, Ge 组分的增加会提高氢的解吸几率, 减小 SiH_4 与 GeH_4 的粘附系数^[7]. 在低 Ge 组分区, 随 Ge 组分的增加, 氢的解吸几率的增加为主要过程; 在高 Ge 组分区, SiH_4 与 GeH_4 粘附系数随 Ge 组分的增大而减小为主要过程. 如图(1)所示, SiGe 生长速率随 Ge 组分增加到一个最大值而后减小, 并且在低 Ge 组分区, Si 原子和 Ge 原子的淀积速率随 Ge 组分的增加而增加, 如图(1).

在高 Ge 组分区, 高 Ge 组分会使 SiH_4 与 GeH_4 粘附系数随 Ge 组分的增大而减小; 但同时通过增大 GeH_4 流量以增加 SiGe 合金中 Ge 的组分会导致生长表面 Ge-基团的高覆盖率和 Si-基团覆盖几率的减小^[13]. 在这种相互竞争的情况下, 高 Ge 组分会使 Si 原子的淀积速率减小, 而 Ge 原子的淀积速率则可能会增加, 如图(1)所示.

较高的温度导致气体分子吸附几率减小而氢解吸几率增大^[6,8], 但 SiH_4 与 GeH_4 气体分子不会在同一程度上减小其吸附几率. 由于 SiH_4 的粘附系数激活能较 GeH_4 的大, 这种 SiH_4 与 GeH_4 在粘附系数激活能上的差别会导致 SiGe 合金中 Ge 的组分在固定 SiH_4 与 GeH_4 流量情况下随温度有一个小的依赖关系. 可以认为, 在一定的高温下, GeH_4 的粘附系数会减小较多, 使 Ge 原子的结合率和 SiGe 合金中 Ge 的组分随温度而降低, 如图(2)所示. 至于在低温区存在的 Ge 组分随温度降低而陡峭下降的原因还不十分清楚.

高温导致的反应气体分子吸附几率的减小会使 SiH_4 及 GeH_4 气体分子的反应几率减小, 并导致 SiGe 合金生长速率和 Si 原子与 Ge 原子的淀积速率下降. 另一方面, SiGe 合金中 Ge 组分随温度增加而减小的趋势则会使 SiGe 合金生长速率增大(根据图(1)). 这样就存在两个竞争过程, 温度增加使 Ge 组分变小从而使 SiGe 合金生长速率增加和高温使 SiH_4 与 GeH_4 气体分子反应几率减小这样两个过程. 因此, 在一个适当的高温下会使 SiGe 合金的生长速率呈现增大的趋势(根据图(1)) 和 Si 原子淀积速率的增大(根据图(1)). 按图(2)所示, 在高温区增加温度会减小 Ge 原子的结合率, 这样 Ge 原子的淀积速率就会减小, 而 Si 原子的淀积速率则会增大, 如图(3)所示. 当然, 在一定条件下, GeH_4 气体分子的加入使 Si

转折温度下降. 同时, Ge 原子的加入也使 SiGe 合金中 Si 原子的淀积速率提高, 而 Ge 原子的淀积速率随温度变化则存在一个最大值.

3 分析与讨论

VLP-CVD 反应是包括 SiH_4 与 GeH_4 气体分子在 Si 衬底表面的吸附和氢原子的解吸的表面控制反应^[3,4]. 高温高 Ge 组分使反应基团吸附几率下降和氢解吸几率增加, 在 CVD 反应中, 存在两个反应过程, 即增大氢原子从生长表面的解吸几率和减小反应气体分子吸附几率这样两个竞争过程^[10]. 在低温或低 Ge 组分情况下, 第一个过程为控制环节, 而在高 Ge 组分或高温下则第二个因素

原子生长速率的增加,在适当高温或高组分时会变为导致生长速率的减小^[7].

4 结论

在 SiGe 合金的 CVD 反应过程中,存在两个竞争过程,即氢原子从生长表面的解吸几率和减小反应气体分子吸附几率这样两个过程.随着生长温度的升高,SiGe 合金中 Ge 原子的结合率增加到最大值,然后减小;SiGe 合金的生长速率在随生长温度增加过程中存在一个最大值;同时 Ge 原子的结合还导致 SiGe 合金中 Si 原子淀积速率的上升.低温及低 Ge 组分下氢解吸几率的增加与高温高 Ge 组分下反应基团吸附几率的下降,导致了以上实验现象.

参 考 文 献

- [1] J. C. Bean, Science, 1985, **230**, 127.
- [2] M. Asai, H. Ueba and C. Tatsuyana, J. Appl. Phys., 1985, **58**, 2577.
- [3] Marco Racanelli and D. W. Greve, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**(25), 2254.
- [4] D. W. Greve and Marco Racanelli, J. Vac. Sci. Technol., 1990, **B8**(3), 511.
- [5] Yulin Zhong, Mehmet C. Ozturk, Douglas T. Grider *et al.*, Appl. Phys. Lett. 1990, **57**(20) 2090.
- [6] Curtis Tsai, Syun-Ming Jang, Julie Tsai *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **69**(12), 8158.
- [7] Syun-Ming Jang and Rafael Reif, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**(6), 707.
- [8] W. B. de Boer and D. J. Meyer, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**(12), 1286.
- [9] Syun-Ming Jang and Rafael Reif, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(24), 3162.
- [10] D. J. Robbins, J. L. Gasper, A. G. Cullis *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **69**(6), 3729.
- [11] T. O. Sedgwick and P. D. Agnello, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **A10**(4), 1913.
- [12] Zheng Youdou, Zhang Rong, Hu liqun *et al.*, Proceeding of 20th ICPS. Edited by E. M. Anastassakis and J. D. Joannopoulos. World Scientific, 1990, 869 Thessaloniki, Greece.
- [13] Manabu Kato, Junichi Murota and Shoichi Ono, J. of Crystal Growth, 1991, **115**, 117.
- [14] 郑有抖, 物理学进展, 1993, **13**(1—2), 204.

Deposition of SiGe Alloys by SiH_4 and GeH_4 CVD Reaction

Gu Shulin, Wang Ronghua, Zhang Rong, Han Ping and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008)

Received 19 November 1993, revised manuscript received 12 April 1994

Abstract SiH_4 and GeH_4 Deposition of SiGe Layers by Rapid Thermal Process at very low pressure has been studied. Ge incorporation rate increases to a maximum value and then decreases as temperature increases, the growth rate of SiGe alloy reaches its maximum value and then decreases as Ge composition increases. Ge incorporation also enhances Si deposition rate in SiGe alloy. These results have been explained by increasing hydrogen desorption rate at low temperature and low value of x and decreasing the adsorption probability of reactive hydrides at high temperature and high value of x .

PACC: 6855, 6150C, 6845.