

文章编号: 1673-9981(2020)01-0009-05

硅基锗硅弛豫衬底的外延生长*

陈城钊, 李云, 邱胜桦, 刘翠青

燕山师范学院 物理与电子工程学院, 广东 潮州 521041



摘要:应用低温缓冲层的方法,采用超高真空化学汽相沉积法(UHV/CVD)在硅(100)衬底上外延出应变弛豫的低位错密度的锗硅(SiGe)薄膜,分别采用利用 X 射线双晶衍射和拉曼光谱仪、原子力显微镜和化学腐蚀位错坑等方法,对薄膜进行分析检测.结果表明,在 300 oc 低温时 Ge 量子点缓冲层上生长的 SiGe 外延层厚度仅为 380 nm,弛豫度已达 99%,位错密度低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,表面无 Cross-hatch 形貌,表面且粗糙度小于 2 nm.

关键词:硅基锗硅薄膜;弛豫衬底;外延生长

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

近半个世纪以来, Si 一直是应用最广的半导体材料, Si 基集成电路及 Si 基光电子器件如 Si 基光电探测器、Si 基太阳能电池等已经进入人们生活和生产的众多领域中. Si 基材料之所以有着广泛的应用,一是因为 Si 是地球上含量最多的半导体元素,具有廉价的价格优势;二是因为 Si 基材料即 Si, SiGe 及 SiGe 材料具有优良的高频、高速、光电等性能,可以制备高迁移率金属氧化物半导体晶体管、光电探测器等器件,并且其制造工艺与成熟的 Si 工艺相兼容.

Si 基 SiGe 异质结构因其优良的物理性质,且与成熟的硅工艺相兼容,成为制备高性能 Si 基微电子与光电子器件的重要材料. 目前生产 Si 片的制造工艺很成熟,且成本较低廉,而批量生产 SiGe 圆片是不现实的,因此获得 SiGe 材料通常都是通过 Si 片外延生长获得. 然而由于 SiGe 与 Si 衬底之间的晶格失配,很难在 Si 衬底上直接外延获得较大厚度、低位错密度、高 Ge 组分的 SiGe 层^[1]. 需要制备 SiGe 弛豫缓冲层,以此为平台,才能外延出满足器件需求的高质量的具有一定厚度的较高 Ge 组分的

SiGe 层^[2-3]. 因此,低位错密度 SiGe 弛豫缓冲层构成的 Si 基虚衬底,是实现高速应变 Si、应变 Ge-MOSFET、Si 基长波长 Ge 光电探测器、中远红外 SiGe/Si 量子级联探测器以及硅基光电子与微电子器件集成的基础,具有极其重要的应用价值.

1 Si 基 SiGe 弛豫层的制备

为了促进 SiGe 应变弛豫,消除表面 Cross-hatch 形貌,首次提出了低温 Ge 量子点缓冲层制备 SiGe 弛豫衬底的技术,即先在 Si 衬底上生长一层低温 Ge 量子点形成柔性图形衬底(低温下生长的 Ge 层中含有大量点缺陷,机械强度弱,并且量子点形成起伏的图形表面,相对于刚性平面衬底,称之为柔性图形衬底),再在柔性图形衬底上高温生长 SiGe 外延层^[4-5].

生长过程:四英寸 N 型 Si(100)衬底(电阻率为 $0.1 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$)经过标准 RCA 清洗后传入生长室,在保持反应室高真空度条件下缓慢加热衬底到 900 °C 保持 30 min,去除衬底表面水汽和氧原子等,

收稿日期: 2019-10-08

* 基金项目: 广东省自然科学基金项目(2016A030307038); 广东省教育厅创新强校工程自然科学特色创新项目(2015KTSCX090).

作者简介: 陈城钊(1975-), 男, 广东潮州人, 副教授, 博士, 研究方向为锗基材料及其光电器件.

形成清洁的生长表面. 去氧后降低衬底温度开始生长, 首先在 750 °C 下生长 300 nm 厚的 Si 缓冲层, 以减小衬底表面玷污和晶格不完整对外延层晶体质量的影响, 然后降低温度到低温 (LT) 300 °C 并稳定, 通入生长源气体 GeH_4 开始生长 Ge 量子点. 随后缓慢升高温度生长 SiGe 外延层, 生长过程中一直通入生长源气体, 边升温边生长. 在低温 (300 °C) 和高温 (HT, 500 °C) 之间增加生长了一层中温 (400 °C) 30 nm 厚的 SiGe 层, 主要用来抑制升温过程中 Ge 量子点的起伏^[6], SiGe 外延层的总厚度约为 380 nm. 生长时生长室内压强在 10~2 Pa 左右, 压强随通入气源的类型和流量以及衬底温度的不同略有不同.

对 SiGe 样品通过多手段进行了分析和表征. 采用高精度 X 射线衍射仪 (HRXRD, 英国 Bede 公司 D1 系统, X 射线源为 $\text{Cu}_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 和拉曼光谱仪 (英国 Renishaw UV-1000x 型紫外-可见共焦显微拉曼光谱仪, Ar^+ 激光器, 波长为 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) 分析样品的组份、应变弛豫度以及结晶质量; 原子力显微镜 (AFM, 日本 S II Nano Technology 公司, SPI4000-SPA400, 轻敲模式) 和光学显微镜观察

样品的表面形貌; 化学腐蚀位错坑法, 检测位错分布及密度^[7].

2 结果与分析

分别分析了低温 Ge 量子点缓冲层和在低温 Ge 量子点缓冲层上生长的 SiGe 外延层的两个样品 (Ge 量子点生长温度同为 300 °C).

2.1 表面形貌

采用原位 RHEED 监控生长过程中表面形貌变化, 图 1 为 SiGe 外延层生长过程中代表性的 RHEED 衍射花斑. 图 1(a) 为生长完 Si 缓冲层后的花斑, 2×1 条纹清晰明亮, 说明表面非常平整; 生长完低温 Ge 层后, 花斑的 (图 1(b)) 条纹变得模糊, 并且出现了点状, 表明样品表面有 Ge 量子点生成. 覆盖上中温 SiGe 层后, 2×1 条纹重新变得清晰 (图 1(c)), 表明随着 SiGe 外延层的生长, 表面逐渐变得平整; 生长完高温 SiGe 层, RHEED 花斑几乎恢复到 Si 缓冲层的水平 (图 1(d)).

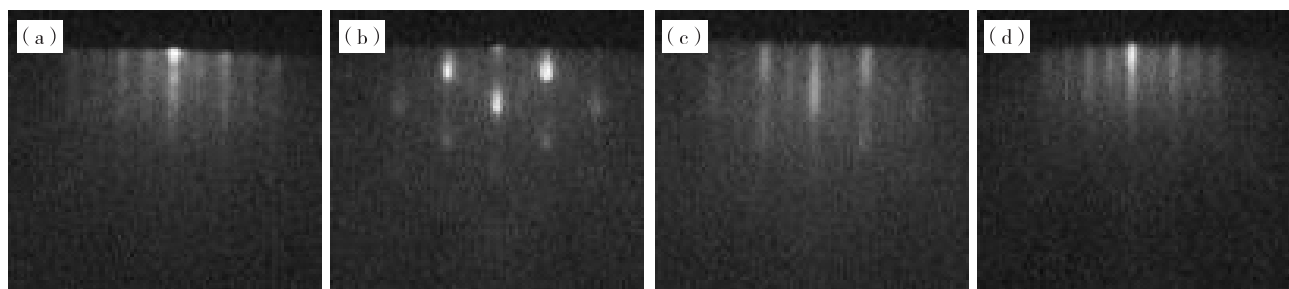


图 1 生长过程中原位 RHEED 监控图案

(a) 生长完高温 Si 缓冲层后; (b) 生长完低温 Ge 量子点后; (c) 生长完中温 SiGe 层后; (d) 生长完高温 SiGe 层后

Fig. 1 In situ RHEED monitoring patterns during samples growth

(a) after growth of high temperature Si buffer layer; (b) after growth of low temperature Ge dots; (c) after growth of medium temperature SiGe layer; (d) after growth of high temperature SiGe layer

采用原子力显微镜直接观察表面形貌, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 为低温 Ge 量子点的表面形貌, 扫描范围为 $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$. 从图 2(a) 可以看到大量小型的量子点, 量子点的底座直径和高度分别在 20~50 nm 和 2~6 nm 范围内, 量子点的密度为 $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. 图 2(b) 为低温 Ge 量子点上生长 SiGe 外延层的表面形貌, 扫描范围为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. 从图 2(b) 可见, SiGe 外延层表面平整, 表面粗糙度为 1.9 nm. AFM 观察表面形貌变化与原位 RHEED 监测

结果一致. 正如前文分析, 量子点的存在消除了 SiGe 层表面的 Cross-hatch 形貌.

2.2 应变弛豫

图 3 为低温 Ge 量子点缓冲层上生长的 SiGe 层高分辨率 X 射线衍射 (004) 对称面和 (224) 非对称面摇摆曲线. 从图 3 可以看到: 每条曲线均对应两个主峰, 较窄的衍射峰来自 Si 衬底, 较宽的衍射峰 ($\sim 2000 \text{ arc sec}$ 左右) 来自 SiGe 外延层, 由于 Ge 量子点太薄 (小于 5 nm), HRXRD 没有检测到 Ge 量

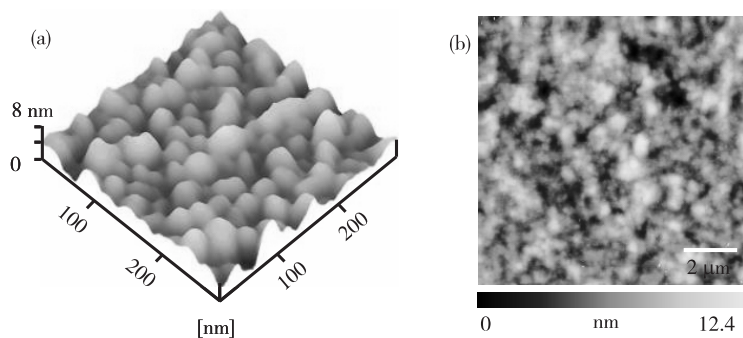


图 2 表面形貌 AFM 图

(a)Ge 量子点缓冲层;(b)SiGe 层

Fig. 2 AFM images for the samples

(a)Ge quantum dots buffer layer;(b)SiGe layer

子点的衍射信号;SiGe 层(004)面和(224)面衍射峰的峰形非常对称,应力弛豫比较均匀。根据峰位利用公式求得 SiGe 层的垂直和平行晶格常数,进而计算 SiGe 层的 Ge 组份为 0.28,弛豫度高达 99%。

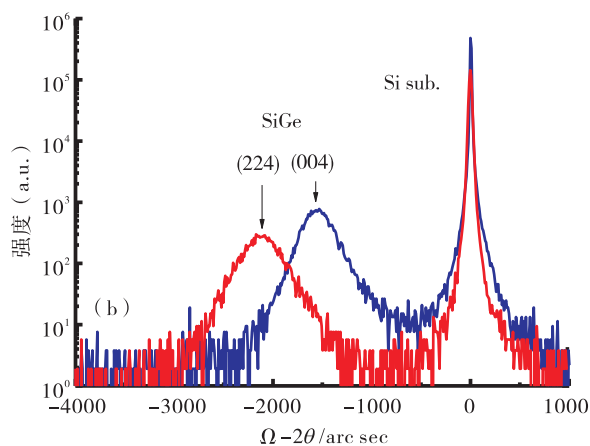


图 3 SiGe 层 HRXRD(004)和(224)面摇摆曲线

Fig. 3 HRXRD rocking curves of SiGe films with symmetric (004) and asymmetric (224) Omega-2theta measurements

由于 Ge 量子点缓冲层的厚度较薄,无法采用 HRXRD 检测其应变状态,因而进一步进行了拉曼散射实验,结果如图 4 所示。图 4 中曲线 a 和曲线 b 分别为低温 Ge 量子点缓冲层的拉曼散射谱及 Ge 量子点上生长 SiGe 层的拉曼散射谱,从图中可以观察到丰富的散射峰。根据 SiGe 外延层的 Si-Si 模和 Si-Ge 模,利用公式计算得到 SiGe 层的 Ge 组份和弛豫度分别为 0.26 和 100%。拉曼散射实验与 HRXRD 测试结果在实验误差范围内基本一致,分别独立地表明 SiGe 外延层的弛豫度高。生长在 Ge

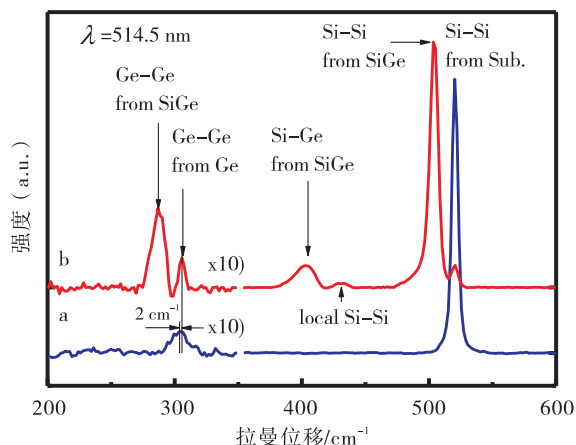


图 4 拉曼散射谱(激发波长 $\lambda=514.5 \text{ nm}$)

Fig. 4 Raman spectrum of the sample (514.5 nm Ar^+ line as the exciting source.)

量子点缓冲层上的 $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}$ 层厚度只有 380 nm,弛豫度几乎达到 100%,表明低温 Ge 量子点非常利于 SiGe 外延层的应力释放。在 SiGe/Si 材料系中,Ge/Si 的晶格失配度最大,为表面起伏和(或)位错产生与传输提供便利的应力释放条件,仅生长 Ge 量子点时应变弛豫度就很高。图 4 中曲线 a 为低温 Ge 量子点的拉曼散射谱,Ge-Ge 模的峰位为 304 cm^{-1} ,接近体 Ge 的 Ge-Ge 模 300.2 cm^{-1} (完全压缩应变 Ge 层的 Ge-Ge 模峰位在 317 cm^{-1})。

根据公式:

$$\omega = \omega_0 - b \cdot \epsilon_{\parallel} \quad (1)$$

其中 ω_0 为体 Ge 峰位($\omega_0 = 300.2 \text{ cm}^{-1}$)、 b 为应力常数($b = 400$),计算得到低温 Ge 层的压应变 $\epsilon_{\parallel} = 0.95\%$,弛豫度 R 高达 77%。在高弛豫度的 Ge 量子点上生长 $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}$ 层,SiGe 层的压应变极易释放,

甚至可能使 SiGe 层受到张应变(体 Ge 的晶格常数大于 SiGe). 实际上观察到 SiGe 层的压应变完全弛豫, 没有观察到张应变, 可能是因为 Ge 量子点弛豫了的晶格又被压缩了, 起到应变调制作用. 图 4 中曲线 b 来自 SiGe 弛豫衬底中 Ge 量子点的 Ge-Ge 模峰位为 306 cm^{-1} , 比单独低温 Ge 量子点样品 Ge-Ge 模的峰位向压应变方向移动了 2 cm^{-1} , 计算得到 Ge 量子点的压应变变为 1.45% , Ge 量子点压应变增加证实了后续生长 SiGe 对 Ge 量子点晶格调制

的解释(低温 Ge 量子点缓冲层晶格调制过程如图 5 所示). Ge 量子点晶格之所以容易被调制是因为 Ge 量子点较薄, 承受着大部份失配应变, 并且 Ge 量子点生长在低温下, 结晶质量差, 机械强度减弱. 我们观察到生长高温 SiGe 层后, Ge 量子点 Ge-Ge 模的峰值半高宽从 17 cm^{-1} 减小到 7 cm^{-1} , 说明低温 Ge 层结晶质量较差, 高温生长 SiGe 时相当于对 Ge 量子点退火, 减少了 Ge 量子点中的缺陷, 提高了晶体质量, 峰值半高宽变小.

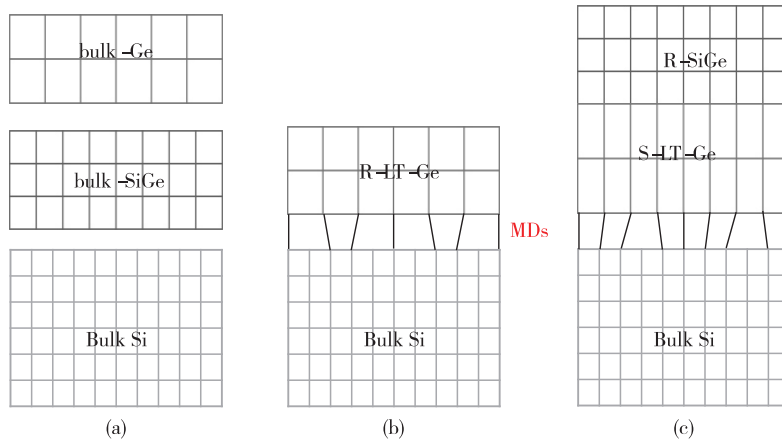


图 5 SiGe/LT-Ge/Si 衬底的晶格结构示意图

(a)体 Si、体 SiGe、体 Ge 的晶格结构; (b)Si 衬底上生长低温 Ge 层, Ge 层晶格弛豫; (c)低温 Ge 缓冲层上生长 SiGe 层, SiGe 层晶格完全弛豫而 Ge 层晶格收缩

Fig. 5 The schematic diagram of lattice structure of SiGe/LT-Ge/Si

(a)lattice structure of bulk Si, SiGe and bulk Ge; (b)lattice relaxation of Ge grown at low temperature on Si; (c)lattice complete relaxation of SiGe layer and lattice contraction of Ge layer in the situation of SiGe layer grown on low temperature Ge layer

采用化学腐蚀位错坑的方法测量了 SiGe 外延层的位错密度, 腐蚀溶液为 Secco^[7] 溶液, 去除表面 SiGe 层的厚度约为 80 nm. 图 6 为腐蚀后 SiGe 层表面形貌光学显微镜图. 从图 6 可见, 位错露头很少, 位错密度在 $1 \times 10^5\text{ cm}^{-2}$ 以下. 位错密度低的原因有两点: 一是生长 Ge 量子点时应力已经释放, 生长 SiGe 外延层时不再需要产生新的失配位错; 二是 Ge 量子点缓冲层起到调节应力作用, 将大部份位错限制在 LT-Ge/Si 衬底界面, 而 SiGe/LT-Ge 界面位错密度低.

4 结 论

通过实验验证了低温 Ge 量子点缓冲层制备 SiGe 弛豫衬底技术的优越性, 改善了表面形貌、促

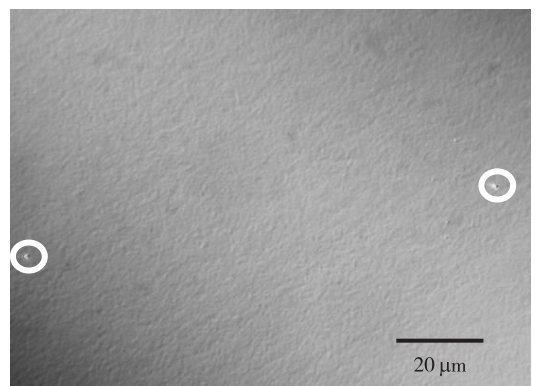


图 6 SiGe 层经 Secco 溶液腐蚀后表面形貌光学显微镜图
Fig. 6 Optical microstructure of the etched SiGe sample by Secco etchant

进了应变弛豫, 以及降低位错密度. 厚度仅为 380 nm 的 $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}$ 弛豫衬底, 弛豫度高达 99% , 位错

密度低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 表面无 Cross-hatch 形貌, 表面粗糙度小于 2 nm, 并且观察到低温 Ge 量子点缓冲层的应变调制作用.

参考文献:

- [1] ZUBIA D, HERSEE S D. Nanoheteroepitaxy: The application of nanostructuring and substrate compliance to the heteroepitaxy of mismatched semiconductor materials [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(9): 6492-6496.
- [2] SMITH F W, GHIDINI G. Reaction of oxygen with Si (111) and (100): critical conditions for the growth of SiO_2 [J]. *J Electrochem Soc*, 1982, 129(6): 1300-1306.
- [3] GHIDINI G, SMITH F W. Interaction of H_2O with Si (111) and (100): critical conditions for the growth of SiO_2 [J]. *J Electrochem Soc*, 1984, 131(12): 2924-2928.
- [4] DONAHUE T J, REIF R. Low temperature silicon epitaxy deposited by very low pressure chemical vapor deposition [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(8): 1691-1697.
- [5] MEYERSON B S. Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(12): 797-799.
- [6] SAKAI A, SUGIMOTO K, YAMAMOTO T, et al. Reduction of threading dislocation density in SiGe layers on Si(001) using a two-step strain-relaxation procedure [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(21): 3398-3400.
- [7] SECCO D'ARAGONA F. Dislocation etch for (100) planes in silicon [J]. *J Electrochem Soc*, 1972, 119(7): 948-951.

Epitaxial growth of strain relaxed SiGe layer on Si substrates

CHEN Chengzhao, LI Yun, QIU Shenghua, LIU Cuiqing

School of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China

Abstract: High-quality strain relaxed SiGe layer with a low dislocation density has been fabricated on a Si (100) substrate using low temperature buffer layer by ultra-high vacuum chemical vapor deposition system. The microstructure and morphology of the samples were investigated by high-resolution X-ray diffraction, Raman spectra and atomic force microscope, and using a diluted Secco etchant to reveal dislocation content. The results show that the thickness of the SiGe epitaxial layer grown on the Ge quantum dots buffer layer at a low temperature of 300 °C with a thickness of 380 nm. The relaxation degree has reached 99%, while the dislocation density is less than $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ without cross-hatch morphology. A root mean square surface roughness of less than 2 nm is achieved.

Key words: Si-based SiGe film; strain relaxed; epitaxial growth