

离子注入和固相外延制备 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 半导体薄膜*

刘雪芹 王印月[†] 甄聪棉 张 静 杨映虎 郭永平

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2001 年 12 月 25 日收到, 2002 年 3 月 6 日收到修改稿)

用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)生长了 200nm 的 SiGe 薄膜, 然后将 C 离子注入 SiGe 层, 经两步热退火处理制备了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金半导体薄膜. 应用卢瑟福背散射(RBS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和高分辨率 x 射线衍射(HRXRD)研究了薄膜的结构和外延特性. 发现 C 原子基本处于替代位置, C 原子的掺入缓解了 SiGe 层的压应变.

关键词: $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜, 离子注入, 固相外延

PACC: 7280, 6170T, 8115N

1. 引 言

最近, Si 基 IV 族合金材料的研究在国际上引起了广泛关注^[1]. 在这方面最为引人瞩目的是 SiGe 二元合金. SiGe 合金具有载流子迁移率高, 能带可调, 折射率可变, 器件制作工艺与传统的硅工艺兼容等许多独特优异的性质, 在高速电子器件及光电子器件, 如异质结双极性晶体管(HBT)、场效应晶体管(FET)和光电探测器等方面具有广阔的应用前景, 被称为“第二代硅材料”. 但是, 由于 Ge 的晶格常数比 Si 大 4.2%, 所以 SiGe/Si 是一种晶格失配异质结. 同时, SiGe/Si 的能带结构和光电特性也不甚理想^[2]. 人们研究发现, 小晶格的金刚石 C 掺入 SiGe 合金中形成的 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元半导体合金, 将为硅基能带工程和应变剪裁提供更大的灵活性^[3-7]. 一般认为, C 掺入 SiGe 合金后, 可以缓解 Si 上 SiGe 层压应变甚至可以获得零应变、张应变的 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ /Si 异质结^[8]; 增加外延层临界厚度, 从而有利于器件的制作和应用^[9]; 增加热稳定性, 抑制 SiGe 层 p 型掺杂 B 的热扩散^[10]; 调节 SiGe/Si 能带结构, 显著增加异质结导带偏移, 实现对电子的限制作

用^[9]. 但是, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜的制备极为困难, 这是因为 C 在 Si 中的固溶度极低(即使在 1400°C, 也仅为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)和极易形成热稳定相 β -SiC 沉淀^[11]. 因此, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜的制备只能采用非热平衡生长方法. 目前, 人们用分子束外延(MBE)^[5]、快速加热化学气相淀积(RTCVD)^[6]和固相外延(SPE)^[7, 12]等方法已经成功制备了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金半导体薄膜.

SPE 是制备 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜的一种有效手段. 它的基本原理是将离子注入后的非晶层进行退火处理, 从而实现外延生长. 使用离子注入方法, C 原子不受固溶度的限制, 组分可以做得比较高(1at%—2at%)^[13]. 采用适当退火工艺, 可以减少注入引入的缺陷, 有效地抑制 β -SiC 的出现, 而且促使 C 原子处于替代位置. SPE 工艺过程比较简单, 易于操作, 可与 Si 微电子工艺兼容.

金属气相真空弧(MEVVA)离子源为离子束材料改性提供了强束流, 大注量的金属离子束, 可以达到高浓度离子掺杂的要求^[14]. 本文报道利用 MEVVA 离子源强束流金属离子注入机, 制备 C 掺杂 SiGe 薄膜, 研究了薄膜的结构和外延特性.

* 国家自然科学基金(批准号 69876017)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2. 实 验

先用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制备 200nm 厚的 SiGe 薄膜,所用衬底为 10—15 Ωcm 的 p 型(100)Si,沉积温度为 320 $^{\circ}\text{C}$,气体源为 SiH_4 , GeH_4 和 H_2 ,本底真空为 10^{-4} Pa. 然后在沉积薄膜上用 MEVVA 离子源进行 C 离子的注入. 离子能量为 35keV,注入剂量分别为 1.2×10^{16} 和 $2.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. 注入时靶室真空度为 8×10^{-4} Pa,衬底温度保持为室温.

在 N_2 气保护下对薄膜进行退火实验. 要实现固相外延生长,必须采用合适的退火条件. 两步退火(two-step)是实现离子注入薄膜外延生长的有效方法^[12,15]. 首先是低温预生长,在 450 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30min,以消除注入引入的点缺陷和位错,使晶格部分恢复,然后根据 C 含量的不同,对预生长的薄膜分别在 700—800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 30min,实现固相外延生长. 下文所说的退火温度均指第二步实验的退火温度.

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是用 Nicolet 公司的 AVATAR 360 型谱仪测得的,分辨率为 4cm^{-1} ,测量温度为 300K. 高分辨率 x 射线衍射(HRHRD)使用 Bede XRD 系统,射线为 $\text{CuK}\alpha 1$,波长 0.15406nm.

表 1 样品的制备条件及组分测试结果

样品编号	C 注入剂量 $/10^{16} \text{cm}^{-2}$	C 浓度 $/\%$	退火温度 $/^{\circ}\text{C}$	组分 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$
1	0	0	700	$\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$
2	1.2	1.4	800	$\text{Si}_{0.861}\text{Ge}_{0.125}\text{C}_{0.014}$
3	2.0	2.1	750	$\text{Si}_{0.854}\text{Ge}_{0.125}\text{C}_{0.021}$

3. 结果和讨论

样品的制备条件及组分测试结果总结在表 1 中. 组分是用卢瑟福背散射(RBS)测得的.

我们用 TRIM 程序计算了样品 2(未退火)注入元素 C 的深度分布,见图 1. 由图可以看出,C 原子在薄膜中的分布接近为高斯分布. 图 2 是样品 2 的 RBS 测量和用 SIMNRA 拟合的结果. 在常规的 2.0MeV 的 He 离子的 RBS 测试中,C 原子的散射截面很小,RBS 谱中看不见 C 的信号. 为了测量 C 的

浓度,我们将 He 的能量提高到 4.27MeV. 由图可以看出,测试和模拟的结果非常一致. 由以上的结果知道,利用 C 离子注入的方法,得到了 C 含量远远超过其固溶度限制的 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜.

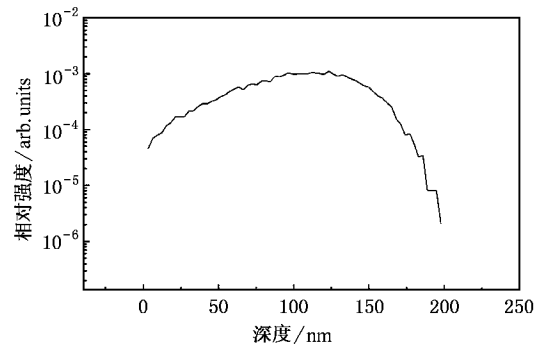


图 1 TRIM 程序计算的样品 2(未退火)注入元素 C 的深度分布

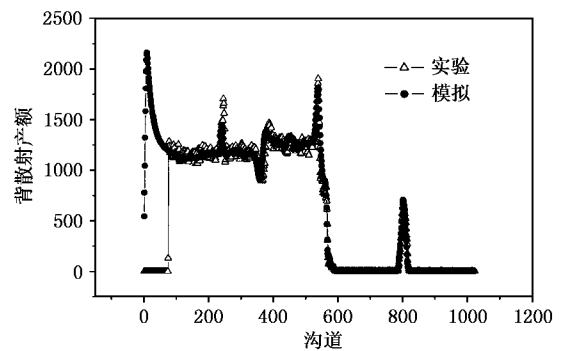


图 2 样品 2 的 RBS 测量和用 SIMNRA 拟合的结果

C 在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中有多种存在方式,例如替位式、填隙式、SiC 以及替位式到 SiC 之间的过渡状态等等. 为了获得较好的外延质量和优异的光电特性,我们期望 C 原子尽可能处在替代位置. Si 晶格中的替位 C 在波数 605cm^{-1} 附近存在强烈 Si-C 定域振动模(C-LVM)吸收,而 SiC 的特征吸收在 800cm^{-1} 附近^[16,17]. 因此,FTIR 测试能够有效的判断 C 原子是否处于替代位置. Kulik 等研究表明,C 原子在替代位置比在填隙位置具有更小的能量^[16]. 因此,采用两步退火,不但可以有效的减少离子注入引入的缺陷,而且可以使 C 原子固定在替代位置,实现薄膜的外延生长. 图 3 为样品 2 的 FTIR 吸收谱. 由图中可以看出,在 605cm^{-1} 处有一显著的吸收峰,而 800cm^{-1} 附近无明显吸收. 表明薄膜中 C 原子基本处于替代位置,没有形成 SiC 结构,外延层质量较好.

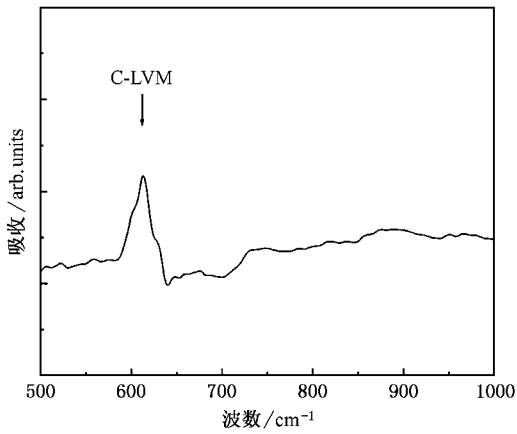


图3 样品2的FTIR吸收谱

如果假定费伽德定律(Vegard law)对三元合金系统适用,那么 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 的晶格常数 a_{SiGeC} 可以表示为^[18]

$$a_{\text{SiGeC}} = (1-x-y)a_{\text{Si}} + xa_{\text{Ge}} + ya_{\text{C}}, \quad (1)$$

其中 a_{Si} , a_{Ge} 和 a_{C} 分别为 Si, Ge 和 α (金刚石) 的晶格常数. 由(1)式可以看出,通过合理调控合金中的 Ge/C 组分比,可以使 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜与硅衬底的晶格常数达到一致,从而实现硅基晶格匹配的外延生长. 我们定义晶格匹配生长时的 Ge/C 原子比为应变补偿率 R_{comp} , 由(1)式,可以得到

$$R_{\text{comp}} = (a_{\text{Si}} - a_{\text{C}})(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}) = 8.21 : 1. \quad (2)$$

也就是说,一个 C 原子可以补偿 8.2 个 Ge 原子的压应变. 应用 HRXRD 可以测量外延层的晶格常数,分析外延层的应变情况. 图 4 为样品 1—3 的 HRXRD 图谱. 从图中可以看出, Si 衬底的(004)衍射峰在 69.1 度,而 SiGe 外延层的相应衍射峰出现在相对低角,说明 SiGe 层的晶格常数比衬底 Si 的大,界面处存在压应变. 当 C 原子掺入后,外延层的晶格常数应当减小,其峰位将向大角方向移动. 样品 2 的峰位几乎与 Si 衬底重合,而样品 3 的衍射峰出现在 Si 衬底峰的右边. 样品 2 几乎实现了完全应变补偿生长,由其组分知道此时的 Ge/C 补偿比为 8.93,比根据费伽德定律预测的结果 8.21 要大. 这可能是我们的样

品中的 C 原子并非都处于替代位置. 其他研究小组的实验和理论研究也得到了比 8.21 大的结果^[5,18,19]. $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金材料之所以倍受瞩目,就是因为它能缓解 SiGe 层的压应变,从而可以在 Si 上得到无应变的外延薄膜,这将大大提高 SiGe 层的临界厚度,增强其热稳定性,显著改善器件的性能.

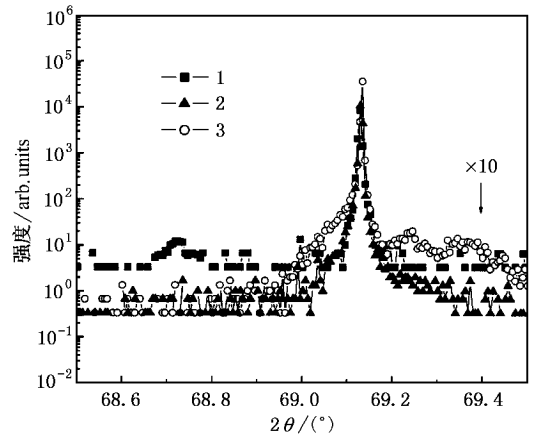


图4 样品的 HRXRD(004)衍射图谱

样品 3 的 Ge/C 原子比小于补偿值,应变补偿后相当于生长了一层 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ 薄膜,其晶格常数比衬底 Si 的要小,薄膜是张应变的,所以衍射峰出现在 Si 衬底峰的右边.

4. 结 论

C 离子注入 SiGe 薄膜,然后进行两步退火,成功地制备了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金半导体薄膜. 应用 RBS, FTIR 和 HRXRD 研究了薄膜的结构和外延特性. 离子注入可以使 C 的含量远远超过其在 Si 和 Ge 中的固溶度限制. 研究表明外延薄膜具有较好的质量. 替代位置的 C 原子掺入 SiGe 薄膜,可以有效地缓解 SiGe 薄膜的压应变,从而增加外延层的临界厚度,提高薄膜的热稳定性,有利于相关材料的器件应用.

- [1] Soref R A 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 913
- [2] People R 1986 *IEEE J. Quantum Electron* QE-22 1696
- [3] Soref R A 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2470
- [4] Ohfuti M ,Awano Y and Yokoyama N 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15515
- [5] Eberl K ,Iyer S S ,Zollner S ,Tsang J C and LeGoues F K 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 3033
- [6] Liu C W ,Tseng Y D ,Chen M Y ,Chang C L and Sturm J C 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2124
- [7] Lu X and Cheung N W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1915
- [8] Osten H J ,Bugiel E and Zaumseil P 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3440
- [9] St Amour A ,Liu C W ,Sturm J C ,Lacroix Y and Thewalt M L M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3915
- [10] Chang C L ,Sturm J C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2501
- [11] Boler P ,Stehle J L ,Fogarassy E 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138—139** 199
- [12] Strane J W ,Stein H J ,Lee S R ,Picraux S T and Mayer J W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2786
- [13] Wang Y S ,Li J M ,Wang Y B ,Wang Y T ,Sun G S and Lin L Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1329 [in Chinese] 王引书、李晋闽、王衍斌、王玉田、孙国胜、林兰英 2001 物理学报 **50** 1329]
- [14] Zhang T ,Wang X ,Liang H ,Zhang H ,Zhou G ,Sun G ,Zhao W and Xue J 1996 *Surf. Coat. Technol.* **83** 820
- [15] Liu X Q ,Wang Y Y ,Cheng W J ,Zhang J and Ma S Y *Acta Metallurgica Sinica(English letters)* in press
- [16] Kulik L V ,Guedj C ,Dashiell M W ,Kolodzey J and Hairie A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15753
- [17] Strane J W ,Stein H J ,Picraux S T ,Watanabe J K and Mayer J W 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3656
- [18] Windl W ,Sankey O F and Menendez J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2431
- [19] Rucker H and Methfessel M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11509

Preparation of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ semiconductor films on Si by ion implantation and solid phase epitaxy^{*}

Liu Xue-Qin Wang Yin-Yue Zhen Cong-Mian Zhang Jing Yang Ying-Hu Guo Yong-Ping

(Department of Physics ,Lanzhou University ,Lanzhou 730000 ,China)

(Received 25 December 2001 ; revised manuscript received 6 March 2002)

Abstract

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ ternary alloy semiconductor films were prepared on Si(100) substrates by C ion implanting SiGe films and subsequent solid phase epitaxy (SPE). Two-step annealing technique was employed in the SPE processing. The properties of the alloy films were determined using Rutherford backscattering spectroscopy(RBS) ,Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and High-resolution x-ray diffraction(HRXRD) measurements. It is shown that C atoms are located at substitutional sites and the incorporation of C relieves the compressive strain in the SiGe layer.

Keywords : $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ films , ion implantation , solid phase epitaxy

PACC : 7280 , 6170T , 8115N

^{*} Project supported by the National Nature Science Foundation of China(Grant No.69876017).