

# 6H 碳化硅衬底上硅碳锗薄膜的生长特性研究<sup>\*</sup>

林 涛<sup>†</sup> 陈治明 李 佳 李连碧 李青民 蒲红斌

(西安理工大学电子工程系, 西安 710048)

(2007 年 10 月 24 日收到, 2008 年 2 月 1 日收到修改稿)

采用低压热壁化学气相沉积法, 在 6H-SiC 衬底(0001)面上生长了不同温度(1100—1250℃), 不同 GeH<sub>4</sub> 流量比(6.3%—25%)的 SiCGe 薄膜样品, 研究了 SiCGe 薄膜的表面形貌、生长特性以及样品中 Ge 组分含量的变化. 扫描电镜测试结果表明, SiCGe 薄膜在低温下倾向于岛状生长模式, 随着生长温度提高, 岛状生长逐渐过渡到层状生长模式, 同时伴有岛形状和密度的变化. X 射线光电子能谱测试得出 SiCGe 样品中的 Ge 含量约为 0.15%—0.62%, 在其他参数不变的情况下, 样品的 Ge 含量随 GeH<sub>4</sub> 流量比的增大而升高, 随生长温度的降低而升高. 此外还定性分析了样品中的反相边界(APB)缺陷.

关键词: 碳化硅, 化学气相沉积, 反相边界, 岛状生长

PACC: 8115H, 7360F, 6170N

## 1. 引 言

SiC 材料宽的禁带、高的临界击穿电场、高的热导率, 使得 SiC 器件可以在高温、大电流、高器件密度下安全工作, 同时 SiC 还具有硬度高、热稳定性好、耐腐蚀等杰出的理化特征, 正是由于这些卓越的电学、理化特性使得 SiC 材料及 SiC 基的其他化合物半导体材料在高温器件、抗辐射耐腐蚀器件和高频大功率器件等极端电子学领域具有很广的应用前景, 显示出其他材料无法取代的优越性<sup>[1, 2]</sup>.

为了更好地发挥能带工程在 SiC 材料上的应用, 需要像 III-V 族化合物半导体材料那样通过调整组分来自由调节材料的能带结构和晶格常数. 在 SiC 衬底上生长 SiCGe 薄膜, 不仅可以通过调节 SiCGe 中 Ge 组分的含量来调节 SiCGe 材料的禁带宽度, 实现对近红外和可见光的较强吸收<sup>[3]</sup>, 还可以通过调节 SiCGe 的晶格常数使其更适合外延生长 GaN 基材料. Roe 等曾采用离子注入法在 p 型 4H-SiC 衬底上制作了 4H-SiCGe 薄膜, 并在此基础上制成了台阶状的 p-n-p 型 SiC/SiCGe/SiC 结构的 HBT 器件. 该新型 HBT 中使用了 Ge 含量仅为 0.34% 的 SiCGe

层, 就可使其相比常规的 SiC 同质结晶体管, 最大的电流增益和厄利电压分别增加 37% 和 88%<sup>[4]</sup>. 这主要归功于 Ge 的掺入改变了能带差, 增加了 E-B 结的载流子注入效率, 提高了器件增益和厄利电压. 由此可见研发 SiCGe 材料具有很高的实用价值. 但在 SiC 衬底上制备 SiCGe 薄膜时, Ge 组分的掺入比较困难, 同时 SiCGe 薄膜的 n 型、p 型掺杂的有效控制也是困难之一<sup>[5]</sup>. 如果能很好解决以上难题, 制作出高性能的异质结, 便会极大促进 SiC 材料在电力电子器件和光电子器件领域的应用<sup>[4, 6]</sup>.

此前的报道中, 我们发现采用化学气相沉积(CVD)法在 6H-SiC 衬底上采用较低温度( $\leq 1060^\circ\text{C}$ )生长 SiCGe 三元合金时, 薄膜生长为岛状生长模式, 且生长温度的不同将会导致岛状生长特征的不同<sup>[7]</sup>. 本文主要报道经过优化工艺参数后生长的 SiCGe 薄膜, 研究了薄膜的表面形貌、生长特性以及薄膜中 Ge 组分含量等和生长条件之间的关系.

## 2. 实 验

有关本实验所用的设备和工艺流程的详细描述见文献[8]. 采用的反应源气体分别为 H<sub>2</sub> 稀释浓度

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60576044), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040700001), 中国博士后科学基金(批准号: 20070411137)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: llttlintao@163.com

10% 的  $\text{SiH}_4$ 、稀释浓度 10% 的  $\text{C}_3\text{H}_8$  和稀释浓度 5% 的  $\text{GeH}_4$ , 其中纯  $\text{GeH}_4$  的流量百分比( $\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{GeH}_4)$ )为 6.3%—25%, 生长温度为 1100—1250℃, 生长时间均为 60 min. 外延衬底选用 6H-SiC 的(0001)Si 面, 由于 SiC 衬底与 SiCGe 薄膜之间存在晶格失配和界面缺陷, 为此在两者之间生长了 5 min 的 3C-SiC 缓冲层(厚度约为 5 nm)来调节应变, 解决晶格失配问题.

实验中生长了两组样品, 第一组 a, b, c, d 为改变生长温度的样品, 另一组 A, B, C 则为改变  $\text{GeH}_4$  流量比的样品, 这里 d 和 B 样品为同一个样品. 表 1 为 SiCGe 薄膜样品的外延生长工艺参数.

表 1 SiCGe 薄膜样品的外延生长工艺参数

样品	温度/℃	$\text{C}_3\text{H}_8$ 流量/	$\text{SiH}_4$ 流量/	$\text{GeH}_4$ 流量/	$\text{GeH}_4$ 流量
		sccm	sccm	sccm	比/%
a	1100	1	0.5	0.5	14.3
b	1150	1	0.5	0.5	14.3
c	1200	1	0.5	0.5	14.3
d	1250	1	0.5	0.5	14.3
A	1250	1	0.5	0.2	6.3
B	1250	1	0.5	0.5	14.3
C	1250	1	0.5	1.0	25

对外延样品采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌; 采用 JEM-3010 型透射电子显微镜(TEM)测试分析样品的晶体结构和界面状况; 采用 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试样品中的 Ge 组分含量, 测试前首先对样品离子刻蚀 20 min 以尽可能消除表面污染造成的测量误差.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 生长温度对 SiCGe 薄膜的影响

由于低温下生长的 SiCGe 薄膜多是岛状结构<sup>[7]</sup>, 实验中提高了材料生长温度, 样品 a, b, c, d 的生长温度分别为 1100℃, 1150℃, 1200℃, 1250℃. 图 1 为样品 a, b, c, d 的表面 SEM 图像, 其中图(a), (b), (c), (d)分别对应样品 a, b, c, d 的 SEM 图像, 放大倍率均为 1000 倍. 由图 1 可知, 随着生长温度的升高, 样品的表面形貌和生长模式发生着明显变化. 图 1(a)和(b)中, 样品表面的山包样岛状结构密度

较大, 且岛状结构多为带枝杈状的不规则形分形岛. 当生长温度从 1100℃升高到 1150℃时, 观察到样品表面的不规则形分形岛密度逐渐减小, 但岛的体积变大, 同时伴有形状转变. 图 1(c)中, 样品表面的岛状结构密度很小, 且岛为尺寸均匀、形状规则的球形岛. 图 1(d)可看出, 1000 倍放大时样品表面几乎没有岛状物质, 表面较为光滑, 外延生长是层状生长模式.

关于生长温度对 SiCGe 薄膜表面形貌和生长模式的影响, 我们认为在温度较低时, 表面扩散的原子没有足够的能量, 当他们“粘”在成核点时, 会在那停留较长一段时间, 同时不断吸附后来的原子, 这就限制了他们的继续扩散, 而吸附原子将越来越多, 最终成为岛<sup>[9]</sup>.

由于样品 b 的生长温度比 a 的高, 扩散原子有着较高的能量, 可以“粘”到远离初始位置的成核点或岛边缘上, 而较大的岛有大的边缘面积, 俘获扩散原子的概率更大, 生长速率更高, 从而使不规则的分形岛体积变大, 岛密度减小. 更高温度时(1200℃和 1250℃), 表面扩散的原子能量较高, 它们能够较容易的迁移到合适的位置, 生长模式以层状生长为主, 相对来说生长速率较慢, 所以生长表面比较平整.

为了获得样品组分信息与生长温度之间的关系, 对样品进行了 XPS 测试. 测试结果表明样品中的成分主要有 C, Si, O, Ge, 其中 C, Si, Ge 为三元合金组分, O 则主要来自样品制备和储存中的氧化和污染. 采用计算机拟合分析测试结果后发现薄膜样品中 Si 和 O 的含量基本保持不变, 主要是 C 组分和 Ge 组分在相互变化, 因此文中仅以我们主要关注的 Ge 组分含量来分析实验结果. 图 2 为 XPS 测试的不同生长温度样品的 Ge 含量分布图. 由图知样品的 Ge 含量随着生长温度的升高而降低. 生长温度 1100℃时, SiCGe 样品中的 Ge 原子百分比最高(0.62%), 且其随生长温度变化明显; 当温度高于 1150℃时, Ge 组分随温度的变化变缓; 在温度 1250℃时, Ge 原子百分比仅为 0.16%. 造成以上现象的原因是: 低温时, CVD 外延更倾向于生成 SiGe 相, 所以样品中 Ge 含量相对高, 而 SiCGe 中变高的 Ge 组分将加大生长层和衬底层间的晶格失配, 这也会使得生长更倾向于岛状生长; 高温时, 立方 SiC 相比 SiCGe 相更稳定, 随着温度的升高, SiCGe 相逐渐向 SiC 相转变, 导致替位式的 Ge 原子数量不断下降, 同时生长层和衬底层间减小的晶格失配, 也使得

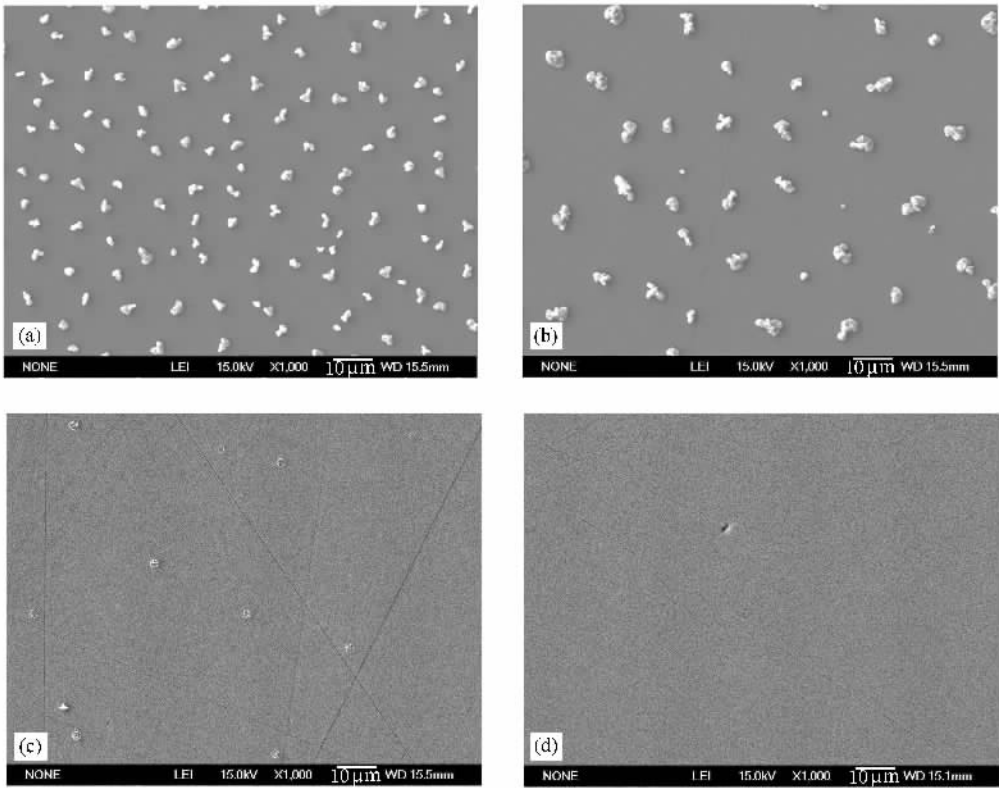


图 1 SiCGe 样品 a, b, c, d 的表面 SEM 图像 (a) 1100°C ;(b) 1150°C ;(c) 1200°C ;(d) 1250°C

SiCGe 薄膜倾向于层状生长模式。

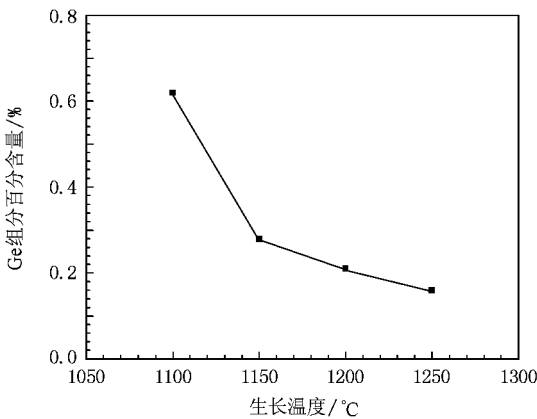


图 2 XPS 测试的不同生长温度样品的 Ge 含量分布图

### 3.2. GeH<sub>4</sub> 流量比对 SiCGe 薄膜的影响

前面分析了生长温度对 SiCGe 薄膜形貌的影响,得到生长温度为 1250°C 时,样品可以得到较好的表面形态,为此实验中固定生长温度,通过调整反应源气体中的 GeH<sub>4</sub> 流量比(6.3%—25%)来获取不同组分的 SiCGe 薄膜。样品的生长参数如表 1 中 A,

B, C 所示。图 3 为生长温度 1250°C, GeH<sub>4</sub> 流量比分别为 6.3%(样品 A), 14.3%(样品 B) 25%(样品 C) 的 SiCGe 薄膜的 SEM 图像,各图的放大倍率均为 3000 倍。其中图 3(b)和图 1(d)为同一样品。图 3(a)和图 3(b)表明 SiCGe 薄膜的表面形貌较好,基本是层状生长模式。但对于图 3(c),可明显观察到样品表面是由许多不规则的、微米量级的小区域连接而成,经分析认为这是 SiCGe 薄膜中存在着 APB 缺陷<sup>[10]</sup>。

同样对不同 GeH<sub>4</sub> 流量比的 SiCGe 薄膜进行了 XPS 测试,该组样品和改变生长温度的样品同一批次测试,以尽可能减小测量误差的影响,这里仍只给出重点关注的 Ge 组分含量的变化。图 4 为 XPS 测试的不同 GeH<sub>4</sub> 流量比样品的 Ge 含量分布图。可以看出样品的 Ge 含量随 GeH<sub>4</sub> 流量比的增加而增大,但三个 SiCGe 样品的 Ge 含量均很低,且它们和气源中的 GeH<sub>4</sub> 流量比并非简单的线性变化关系。在 GeH<sub>4</sub> 流量比从 6.3% 增加到 14.3% 时,样品的 Ge 原子百分比增加幅度很小,仅从 0.15% 到 0.16%;当 GeH<sub>4</sub> 流量比从 14.3% 增加到 25% 时,Ge 原子百分比也仅从 0.16% 增加到 0.21%。由于高的生长温度

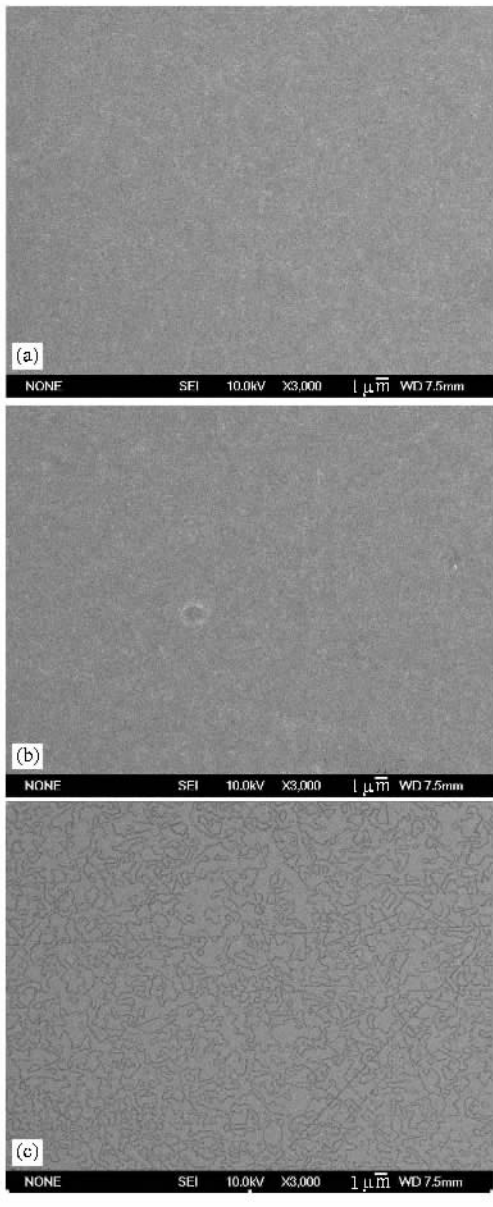


图3 SiCGe 样品 A,B,C 的表面 SEM 图像 (a)样品 A, $\text{GeH}_4$  流量比 6.3%;(b)样品 B, $\text{GeH}_4$  流量比 14.3%;(c)样品 C, $\text{GeH}_4$  流量比 25%

下,Ge 在 SiC 中的固溶度很低,实验中通过简单地改变  $\text{GeH}_4$  流量比目前仅能有限地改变 SiCGe 薄膜中的 Ge 含量.

### 3.3. SiCGe 薄膜缺陷分析

为了确定 SiCGe 薄膜的结构,同时研究生长层与衬底界面处的精细结构,对样品 C( $\text{GeH}_4$  流量比 25% 的 SiCGe 薄膜)的界面处做了高分辨透射电镜(HRTEM)测试.图5为样品 C 中 SiCGe 薄膜与衬底界面处的 HRTEM 图,其中下半部分区域为 SiC 衬

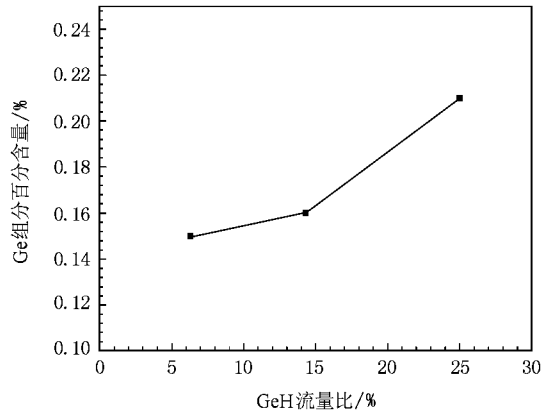


图4 XPS 测试的不同  $\text{GeH}_4$  流量比样品的 Ge 含量分布图

底,上边区域为 SiCGe 薄膜.图中显示衬底为 6H 结构的 SiC,但衬底表面并不是完美的光滑、平直,而是存在一些晶格突变区域, SiC 缓冲层和 SiCGe 薄膜则呈现出 3C 结构.由于本文生长的 SiCGe 样品的 Ge 含量相比 Si,C 组分很低,图中并不能明显看出 3C-SiC 缓冲层和 3C-SiCGe 薄膜间的界面,因此可近似按照在 6H-SiC 衬底上异质外延 3C-SiC 薄膜来分析 SiCGe 薄膜中缺陷的物理特性.

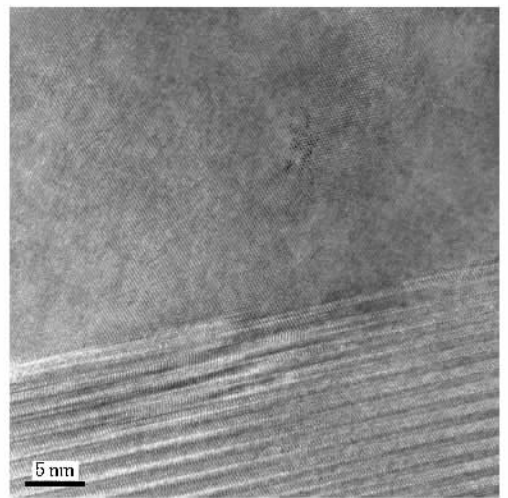


图5 样品 C 中 SiCGe 薄膜与衬底界面处的 HRTEM 图

图6为10000倍下样品C的表面SEM图像.图中清晰可见外延层表面密布大量不规则的分界线. Pirouz 等和 Shibahara 等分别报道了用 CVD 法在 Si 衬底上生长的 3C-SiC 层中存在许多由不规则边界分开的区域,并认为这是 APB 缺陷<sup>[10,11]</sup>.本实验中得到的 APB 缺陷与此前的报道主要有三点不同:在 6H-SiC 衬底上生长的 3C-SiCGe 外延层中出现;外延

薄膜不用进行特定工艺处理便可直接观察到反相边界线,反相区域的尺寸要比文献中小很多(文献中约为数十微米,而本实验仅为几微米)。

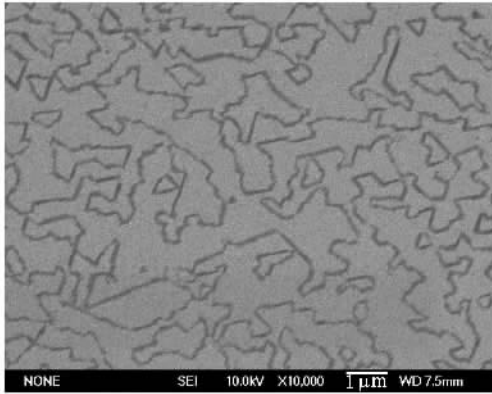


图6 10000倍下样品C的表面SEM图像

采用Si衬底(001)面外延生长3C-SiC薄膜时,由于经过化学机械磨抛处理的衬底表面不是原子级光滑的,因而在Si衬底表面会存在一些高度为 $h = n\alpha_{\text{Si}}/4$ 的台阶,这里 $n$ 为整数, $\alpha_{\text{Si}}$ 为单晶Si的晶格常数。当 $n$ 为奇数时,在对应的台阶处的两侧,外延薄膜成核的两个区域呈现出不同的C,Si原子排列顺序,它们相接便可形成一个APB,同时还在台阶处伴生一个移动边界。对于在Si衬底(111)面CVD外延生长3C-SiC薄膜时,则直接认为是C,Si成键原子在衬底上不同的沉积顺序造成了SiC外延层中的APB,可用下面的形成机理定性解释:...

$\underbrace{\dots A\alpha B\beta C\gamma}_{\text{衬底}}$   
 $\underbrace{A'\alpha B'\beta C'\gamma\dots}_{\text{外延层}}$ 和 $\underbrace{\dots A\alpha B\beta C\gamma}_{\text{衬底}}\underbrace{A'\alpha B'\beta C'\gamma\dots}_{\text{外延层}}$ 为外延生长中的两种成长核堆积方式,两者的交接形成一个APB,其中 $A,B,C$ 和 $\alpha,\beta,\gamma$ 分别代表不同位置处原子组成的晶格密排层的三种堆积方式,不带撇号的字母代表Si的位置,带撇号的字母代表C的位置,衬底和外延层分别为金刚石结构和闪锌矿结构<sup>[10,11]</sup>。借鉴以上理论,我们认为6H-SiC衬底上外延生长的3C-SiCGe薄膜中的APB缺陷也可类似解释。由于SiCGe薄膜中的Ge含量较低,不考虑其影响,仅以6H-SiC衬底的(0001)Si面上外延[111]方向的3C-SiC来定性分析SiCGe薄膜中APB缺陷的成因。我们认为在6H-SiC衬底上外延生长3C-SiC(Ge)时有两种成长核堆积方式:...

$\underbrace{\dots A'\alpha B'\beta C'\gamma A'\alpha C'\gamma B'\beta}_{\text{衬底}}$   
 $\underbrace{A'\alpha B'\beta C'\gamma\dots}_{\text{外延层}}$ 和 $\underbrace{\dots A'\alpha B'\beta C'\gamma A'\alpha C'\gamma B'\beta}_{\text{衬底}}\underbrace{A'\alpha B'\beta C'\gamma\dots}_{\text{外延层}}$ 其中 $A'\alpha B'\beta C'\gamma A'\alpha C'\gamma B'\beta\dots$ 为6H-SiC衬底的堆积顺

序,各字母、符号的指代意义同前面所述。当两种不同堆积方式的生长区域交接时,便形成了相应的APB。经分析认为造成C,Si两种不同堆积方式的原因部分来自衬底表面处不同台阶高度造成的影响,而更多是由不同生长条件下,衬底表面不同位置处的Si-Si键化学结合和Si-C键化学结合的优先次序所决定。

对于文献中报道的Si基SiC外延层中的APB,由于它们的生长速度快,所得外延层的厚度超过几微米,这样多数的反相边界线会因为外延层厚度的增加,而不断沿生长方向延伸,当不同的APB相接后就会合并或抵消<sup>[10,12]</sup>,因而在较厚的外延层表面便不能明显地观察到APB缺陷,需要通过专门的化学腐蚀或湿法氧化工艺来观察表面缺陷。本实验中由于生长时反应室压力较低(400—600 Pa),生长速度较慢,60 min生长的外延层厚度约为100—200 nm。这样的层厚中,绝大多数的APB不能合并消除,因而无需对外延层进行化学处理便能直接观察到APB缺陷。

相比制备工艺十分成熟的Si衬底,实验中生长SiC(Ge)外延层所采用的SiC单晶衬底的材料生长和表面加工工艺均还有待提高。SiC衬底表面并不完全平整光滑,而是存在着一些晶格不完整区域和高度不同的微台阶区域。这样的区域在Si衬底中很少,但在SiC衬底中则分布较广,密度较大。对不同的CVD生长工艺,由于沉积原子在这些区域处的成键环境不同,从而会导致外延时C,Si原子层的排列顺序不同,最终这些堆积方式不同的外延区域相接便形成了反相边界线。同时,由于本文中的SiC(Ge)外延层厚度约为100—200 nm,APB区域在沿生长方向上没有足够的空间进行合并或消除,而对文献中报道的Si基SiC薄膜,外延层足够厚,APB区域相接后会彼此连接而停止延伸,这样随着SiC薄膜厚度增加,APB区域越来越少,生长顺序一致的范围变宽<sup>[2]</sup>。总之,SiC衬底的晶体结构不完善和SiC(Ge)外延薄膜的层厚较薄两方面因素共同作用,使得本文报道的APB区域的尺寸比文献报道小。

## 4. 结 论

本文报道了在6H-SiC衬底上采用低压热壁CVD法生长的SiCGe薄膜。SEM和XPS的测试结果表明SiCGe薄膜在低温下倾向于岛状生长模式,随

着生长温度提高,岛状生长模式逐渐过渡到层状生长,同时样品中的 Ge 含量随淀积温度的升高而降低,当生长温度为 1250℃ 时,样品可以得到较好的表面形态,增加反应源气体中的  $\text{GeH}_4$  流量比可以

在一定程度上增加 SiCGe 样品中的 Ge 含量. 最后本文对 SiCGe 薄膜中观察到的反相边界缺陷做了定性分析.

- [ 1 ] Choyke W J , Matsunami H , Pensl G 2004 *Silicon carbide recent major advances* ( Berlin : Springer Press ) p737
- [ 2 ] Hao Y , Peng J , Yang Y T 2000 *Semiconductor Technology of wide band-gap semiconductor SiC* ( Beijing : Science Press ) p4 ( in Chinese ) [ 郝 跃、彭 军、杨银堂 2000 碳化硅宽带隙半导体技术(北京 科学出版社)第 4 页 ]
- [ 3 ] Lü Z , Chen Z M , Pu H B 2005 *Chin. Phys.* **14** 1255
- [ 4 ] Roe K J , Katulka G. , Kolodzey J , Sadow S E , Jacobson D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2073
- [ 5 ] Katulka G , Roe K , Kolodzey J , Eldridge G , Clarke R C , Swann C P , Wilson R G 2001 *Appl. Surf. Sci.* **175-176** 505
- [ 6 ] Roe K J , Dashiell M W , Xuan G. , Ansgore E , Katulka G , Sustersic N , Zhang X , Kolodzey J 2002 *IEEE PS* **15** 201
- [ 7 ] Li L B , Chen Z M , Lin T , Pu H B , Li Q M , Li J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3470
- [ 8 ] Chen Z M , Pu H B , Wo L M , Lu G , Li L B , Tan C X 2006 *Microelectronic Engineering* **83** 170
- [ 9 ] Wang E G 2003 *Progress in Physics* **23** 20 ( in Chinese ) [ 王恩哥 2003 物理学进展 **23** 20 ]
- [ 10 ] Pirouz P , Chorey C M , Powell J A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 221
- [ 11 ] Shibahara K , Nishino S , Matsunami H 1986 *J. Cryst. Growth* **78** 538
- [ 12 ] Ishida Y , Takahashi T , Okumura H , Yoshida S 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4676

## Study of the growth characteristics of SiCGe layers grown on 6H-SiC substrates<sup>\*</sup>

Lin Tao<sup>†</sup> Chen Zhi-Ming Li Jia Li Lian-Bi Li Qing-Min Pu Hong-Bin

( Department of Electronic Engineering , Xi ' an University of Technology , Xi ' an 710048 , China )

( Received 24 October 2007 ; revised manuscript received 1 February 2008 )

### Abstract

SiCGe layers were grown on 6H-SiC ( 0001 ) substrates by low pressure hot wall chemical vapor deposition at different temperatures ( 1100℃—1250℃ ) and with different  $\text{GeH}_4$  flow-rate ratios ( 6.3%—25% ). Surface morphology , growth characteristics , and Ge contents of the samples were studied. Results of scan electron microscope images show that the SiCGe layers tend to grow in an island growth mode at lower temperatures , and the growth mode will change to the layer by layer mode accompanied by changes in island form and density as the growth temperature increases. X-ray photoelectron spectroscopy tests show that the Ge contents in the samples are in a range of 0.15% to 0.62% , and they increase with the increase of  $\text{GeH}_4$  flow rates and the decrease of growth temperatures when other growth parameters are kept constant. Additionally , antiphase boundary ( APB ) defects in the SiCGe layers were analyzed qualitatively.

**Keywords** : silicon carbide , chemical vapour deposition , antiphase boundary , island growth

**PACC** : 8115H , 7360F , 6170N

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60576044 ) , the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China ( Grant No. 20040700001 ) and the China Postdoctoral Science Foundation ( Grant No. 20070411137 ).

<sup>†</sup> E-mail : lltlintao@163.com