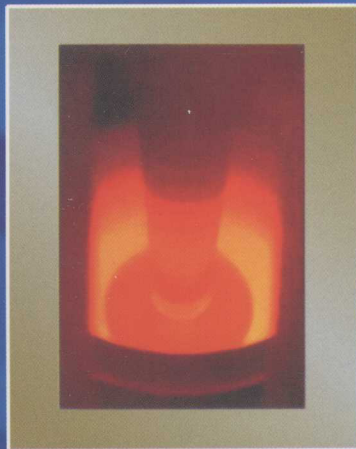


半导体锗材料与器件

[比] C. 克莱 著 屠海令 等译
[比] E. 西蒙



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

半导体锗材料与器件

[比] C. 克莱 著
[比] E. 西蒙
屠海令 等译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2010

北京市版权局著作权合同登记号 图字：01-2010-1258 号

This first edition of Germanium-Based Technologies by editor Cor Claeys & Eddy Simoen is published by arrangement with ELSEVIER LTD. , The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX51GB.

Copyright © 2007 Elsevier BV. All rights reserved

图书在版编目(CIP)数据

半导体锗材料与器件/(比)克莱,(比)西蒙著;屠海令等译.
—北京:冶金工业出版社,2010.4

书名原文:Germanium-based Technologies from Materials
to Devices

ISBN 978-7-5024-5175-2

I. ①半… II. ①克… ②西… ③屠… III. ①锗—半导体
材料 ②锗—半导体器件 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 037178 号

出版人 曹胜利

地址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 李培禄 张 晶 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5175-2

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 4 月第 1 版, 2010 年 4 月第 1 次印刷

165mm×239mm; 25.5 印张; 467 千字; 392 页

70.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

众所周知，半导体硅材料是推动人类社会进入信息化时代的关键材料。然而，在晶体管和集成电路发展的初期阶段，锗是至关重要的半导体材料。正如本书封面显示的那样，世界上第一只点接触三极管的诞生采用的就是锗衬底材料。20 世纪 60 年代，随着硅技术的不断发展，锗作为微电子工业主要材料的地位逐步被替代。近来，锗及锗基半导体材料在微纳电子器件发展中又重新得到了半导体工业界的重视。

本书作者 Cor Claey's 博士和 Eddy Simoen 博士是世界知名的半导体材料和器件专家，均任职于国际著名的微电子研究机构 IMEC，他们在书中系统总结了锗材料与工艺技术的最新进展和锗器件及其在光电子学、探测器与太阳能电池等领域研究成果。我和 Cor Claey's 博士多次在国际会议上交流，他十分支持本书的翻译工作，并欣然在书的扉页上题词；在征得出版机构同意后，特邀邓志杰、朱悟新、米绪军、余怀之、黎建明、张峰燚、肖清华等人一起将该书译成中文，以飨读者。

全书涵盖了锗晶体生长、缺陷控制、杂质影响、加工工艺、锗器件及器件模拟，以及锗在红外与其他领域的应用等内容，并展望了未来锗材料和器件的发展前景。其内容广泛，数据详实，可作为高等院校、科研院所和相关单位中从事半导体器件与材料物理学习和研究人员的参考用书。

在翻译出版本书的过程中，得到了冶金工业出版社和 Elsevier 出版社的大力合作；北京有色金属研究总院黄倬同志、肖芳同志参加了部分组织工作，在此一并表示衷心感谢！

由于时间仓促，译审之中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。



2010 年春于北京

目 录

0 导论	1
0.1 引言	1
0.2 历史沿革和重大事件	1
0.3 锗用作新型超大规模集成电路 (ULSI) 衬底: 机遇与挑战	4
0.4 本书梗概	5
参考文献	8
1 锗材料	10
1.1 引言	10
1.2 体锗片的制备	11
1.2.1 锗原材料: 供应及生产流程	11
1.2.2 锗晶体生长	13
1.2.3 锗片制造	20
1.3 GOI 衬底	27
1.3.1 背面研磨 SOI	27
1.3.2 以薄层转移技术制备 GOI 衬底	29
1.4 结论	32
参考文献	33
2 锗中长入缺陷	36
2.1 引言	36
2.2 锗中本征点缺陷	36
2.2.1 本征点缺陷特性的模拟	36
2.2.2 有关空位特性的实验数据	37
2.2.3 Voronkov 模型对锗的应用	38
2.3 非本征点缺陷	40
2.3.1 掺杂剂	41

· II · 目 录

2.3.2 中性点缺陷	41
2.3.3 碳	42
2.3.4 氢	42
2.3.5 氧	43
2.3.6 氮	44
2.3.7 硅	44
2.4 直拉生长过程中位错的形成	45
2.4.1 热模拟	45
2.4.2 机械应力的发生	45
2.4.3 锗的力学性质	46
2.4.4 拉晶过程中的位错成核和增殖	48
2.4.5 锗中位错的电学影响	49
2.5 点缺陷团	52
2.5.1 空位团的实验观察	52
2.5.2 空位团形成的模型和模拟	53
2.6 结论	55
参考文献	55
3 锗中掺杂剂的扩散和溶解度	59
3.1 引言	59
3.2 半导体中的扩散	59
3.2.1 扩散机制	59
3.2.2 自扩散	61
3.3 锗中的本征点缺陷	63
3.3.1 淬火	63
3.3.2 辐照	64
3.4 在锗和硅中的自扩散和IV族原子扩散	66
3.4.1 放射性示踪实验	66
3.4.2 锗中同位素作用和IV族元素的扩散	67
3.4.3 掺杂和压力的影响	69
3.4.4 锗在硅中的扩散	71
3.5 锗中杂质的溶解度	72
3.6 锗中III、V族掺杂剂的扩散	75
3.6.1 III族受主的扩散	76

3.6.2 V族施主的扩散	77
3.6.3 锗中掺杂电场对掺杂扩散的作用	79
3.6.4 小结	80
3.7 结论	81
参考文献	81
4 锗中氧	85
4.1 引言	85
4.2 间隙氧	85
4.2.1 氧浓度的测量	86
4.2.2 扩散率和溶解度	87
4.2.3 振动谱结构和缺陷模型	90
4.3 TDs 和氧二聚物	92
4.3.1 TDs 的电子态	94
4.3.2 TDs 的振动谱	98
4.3.3 氧二聚物的振动谱	102
4.4 氧沉淀的红外吸收	105
4.5 空位-氧缺陷	107
4.6 结论	109
参考文献	109
5 锗中金属	114
5.1 引言	114
5.2 锗中的铜杂质	115
5.2.1 分配系数 K_d	115
5.2.2 锗中铜原子结构	116
5.2.3 游离铜的扩散机理	117
5.2.4 掺杂浓度对铜扩散和溶解度的影响	119
5.2.5 锗中铜扩散 Kick-out 机理	121
5.2.6 锗中铜的沉淀	122
5.2.7 替位铜的能级和俘获截面	124
5.2.8 间隙铜原子与 Cu_s-Cu_i 原子对的能级	129
5.2.9 铜对锗中载流子寿命的影响	130
5.3 锗中的银、金和铂	132

5.3.1	分凝系数、溶解度和扩散系数	132
5.3.2	能级和俘获截面	136
5.3.3	对载流子寿命的影响	140
5.4	锗中的镍	141
5.4.1	镍在锗中的溶解度和扩散率	141
5.4.2	镍在锗中的能级和俘获截面	142
5.4.3	对载流子寿命的影响	143
5.5	锗中的过渡金属	146
5.5.1	铁	146
5.5.2	钴	146
5.5.3	锰	147
5.5.4	其他金属	148
5.6	锗中金属性能的化学趋势	148
5.6.1	电学性能	148
5.6.2	锗中金属的光学性质	150
5.6.3	影响锗中载流子寿命的因素	151
5.7	结论	154
	参考文献	155
6	锗中缺陷从头计算的建模	161
6.1	引言	161
6.2	量子力学方法	161
6.3	Kohn-Sham 能级和占据能级	164
6.4	形成能、振动模和能级	164
6.5	锗中的缺陷模拟	165
6.6	锗中的缺陷	167
6.6.1	锗中的空位和双空位	168
6.6.2	自间隙	171
6.6.3	氮缺陷	172
6.6.4	锗中的碳	172
6.6.5	锗中的氧	172
6.6.6	热施主	174
6.6.7	锗中的氢	175
6.7	缺陷的电学能级	176

6.8 结论	178
参考文献	179
7 锗中辐射缺陷及行为	184
7.1 引言	184
7.2 辐照和材料的相互影响	185
7.2.1 损伤过程	185
7.2.2 电子、 γ 射线、中子和质子造成的损伤比较	187
7.2.3 离子注入损伤	190
7.3 初级辐照缺陷及其与锗中杂质的相互作用	190
7.3.1 锗中的弗仑克尔对, 晶格空位、双空位和自间隙原子	190
7.3.2 锗中本征点缺陷与杂质的相互作用	192
7.3.3 离子注入损伤: 锗中的多空位和多自间隙原子复合体	195
7.4 对器件的影响	197
7.5 结论	199
参考文献	200
8 锗器件的电学性能	203
8.1 引言	203
8.2 锗基 p-n 结	204
8.2.1 大面积 p-n 结原理	205
8.2.2 平面 p-n 结原理	208
8.2.3 理想锗 p-n 结原理	209
8.2.4 锗体 p-n 结二极管	211
8.2.5 锗 p-n 浅结新技术	212
8.3 锗基栅极堆叠	214
8.3.1 等效氧化物厚度	214
8.3.2 Ge/HfO ₂ 栅极堆叠	215
8.3.3 超薄 GeON 中间层钝化	216
8.3.4 硅表面钝化	220
8.3.5 PH ₃ 表面钝化	224
8.3.6 锗表面其他高 k 介电层	225
8.4 结论	226
参考文献	227

9 器件模拟	231
9.1 引言	231
9.2 锗模拟与硅模拟的比较	231
9.3 能带结构	234
9.3.1 体锗材料的导带	234
9.3.2 体锗材料的价带	236
9.3.3 在锗反型层中能量色散: 电子	238
9.3.4 在锗反型层中能量色散: 空穴	241
9.4 性能限制 (极限)	241
9.4.1 弹道电流的分析表示式	242
9.4.2 锗、硅 MOSFET 的比较结果	244
9.5 半经典输运	245
9.5.1 BTE: 体半导体	246
9.5.2 BTE: 2D 反型层	247
9.5.3 玻耳兹曼输运方程的解: 基于矩的方法	247
9.5.4 玻耳兹曼输运方程的解: 蒙特卡洛法应用于体锗	248
9.5.5 量子修正的蒙特卡洛法	250
9.5.6 多子带蒙特卡洛 (MC)	251
9.6 结论	252
参考文献	253
10 纳米尺度锗 MOS 栅介质和 MOS 结	256
10.1 引言	256
10.2 锗的氮氧化物电介质	256
10.2.1 氮氧化锗合成和性质	257
10.2.2 基本 MOS 电学特性	260
10.2.3 电介质-衬底界面分析	263
10.2.4 电介质的漏电行为	266
10.2.5 小结	268
10.3 高介电常数金属氧化物电介质	268
10.3.1 高 k 电介质选择判据	269
10.3.2 高 k 电介质的 ALD	270
10.3.3 高 k 电介质的 UVO	281

10.3.4 其他的高 k 沉积技术	291
10.3.5 纳米电介质泄漏 (电流) 和可等比缩小性	295
10.3.6 小结	297
10.4 锗中的浅结	297
10.4.1 离子注入掺杂	299
10.4.2 SSD 掺杂	309
10.4.3 金属锗接触	313
10.4.4 小结	314
10.5 结论	315
参考文献	316
11 先进的锗 MOS 器件	322
11.1 引言	322
11.2 寻找高迁移率 MOSFET 沟道	322
11.2.1 常规 CMOS 等比缩小所面临的问题	322
11.2.2 高迁移率沟道的证实和选择	325
11.3 弛豫的体沟道锗 MOSFET	327
11.3.1 p 沟道 MOSFET	327
11.3.2 n 沟道 MOSFET	330
11.4 应变外延沟道锗 MOSFET	333
11.4.1 表面应变外延沟道	333
11.4.2 掩埋应变外延沟道	334
11.5 绝缘体上的锗 MOSFET	336
11.6 肖特基源-漏锗 MOSFET	337
11.7 锗纳米线 MOSFET	340
11.8 结论	341
参考文献	341
12 锗的其他应用	345
12.1 引言	345
12.2 用于其他方面锗的引人注目的材料特性	345
12.2.1 生长模式	345
12.2.2 应变对电子学调控的影响	346
12.2.3 波导	347

12.2.4 输运特性	348
12.2.5 布里渊区折叠	348
12.3 光电子学	348
12.3.1 有关集成问题	349
12.3.2 可见光到近红外光探测器	350
12.3.3 调制器	356
12.3.4 波导	358
12.3.5 光发射器	359
12.4 太阳电池	360
12.4.1 叠层电池	361
12.4.2 用于 III/V 族太阳电池的人工衬底	362
12.5 QD 应用	363
12.5.1 应变器	363
12.5.2 存储器	364
12.5.3 隧穿	364
12.6 场效应晶体管 (非 MOS 器件)	364
12.6.1 MODFET	365
12.6.2 DotFET	366
12.7 自旋电子学	366
12.8 虚拟衬底	366
12.8.1 应变调制	367
12.8.2 薄虚拟衬底	367
12.9 结论	368
参考文献	368
13 发展趋势与展望	371
13.1 引言	371
13.2 GOI 和外延锗衬底	372
13.2.1 锗沉积技术	372
13.2.2 硅上锗外延生长	373
13.3 其他锗基器件	376
13.3.1 锗上 GaAs 和 III-V 族化合物 FET 器件	377
13.3.2 锗纳米线与量子点器件	378
13.4 结论	379

参考文献	380
附 录	385
附表 1 文献中所能得到的铜的不同荷电态的俘获截面数据总汇	385
附表 2 锗中金的 4 个能级的电子和空穴俘获截面	388
附表 3 锗中银的 4 个能级的电子和空穴俘获截面	390
附表 4 锗中两个镍能级的俘获截面	391

0 导 论

Cor Claeys, Eddy Simoen

0.1 引言

虽然门捷列夫早就预测过元素周期表IV族主族元素锗，但仅在 120 多年前的 1886 年才被 Winkler^[1]发现，比硅晚了 66 年。有意思的是 Winkler 的博士论文研究的却是硅和硅的化合物。在半导体晶体管和集成电路发展初期，锗是关键衬底材料，只是后来被硅完全取代。但有一点很清楚，即锗为硅日后的发展铺平了道路^[2]。本章 0.2 节回顾了锗的发展历史并讨论了锗技术的关键重大事件。0.3 节阐述锗作为 32nm 以下技术节点的超大规模集成电路（ULSI）先进衬底所面临的机遇与挑战，这一内容也将在本书的其他章节中详细论述。然而必须指出的是，本书不仅侧重于 IC 技术同时也将讨论探测器和太阳电池等其他类型器件。本章最后一部分将概述书中各章内容并提供一些总的观点，以供读者更好地阅读本书。

0.2 历史沿革和重大事件

Shockley、Bardeen 和 Brattain 三人在研究场效应器件时，偶然发明了半导体三极管^[3]。在 20 世纪 40 年代末，由于当时锗具有最好的晶体质量，因此成为首选材料^[4]。图 0.1 是 1948 年贝尔实验室研究人员研制的第一只点接触三

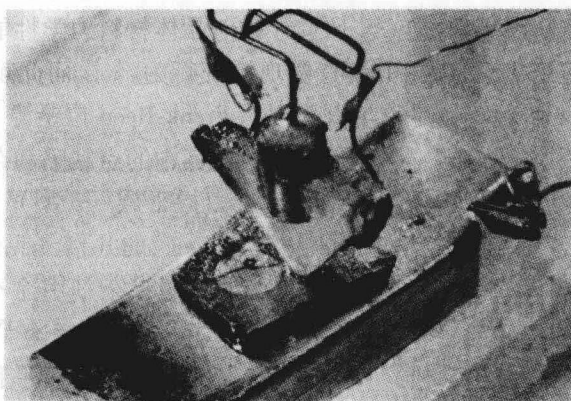


图 0.1 1948 年贝尔实验室的研究人员研制的第一只点接触三极管

极管图片。图中锗片大约 0.5cm 长，其上为一塑料脚压的两条金箔。无论从科学上还是技术上这无疑是 20 世纪最重要的发现之一。它奠定了当前世界上最大的工业即微电子工业的基础，2005 年半导体工业产值达 2280 亿美元，预计到 2010 年可达 3650 亿美元。到那时，一个电子系统将包含 25% 左右的半导体部件。微电子产品使互联网发生了革命性变化，提供了全球通讯，并对我们的日常生活和未来健康具有重要意义。Haller^[5]最近撰写了从锗的发现到 SiGe 器件的历史性综述。

直到 20 世纪 50 年代末、60 年代初以前的十几年间，锗都是双极型晶体管的主要支撑材料。但由于表面性质不太有利，锗在用于场效应器件方面进展不很理想，其主要原因是 GeO_2 质量不高，表面钝化不够充分^[6]。由于 SiO_2 具有更好的性能，同时又在 20 世纪 60 年代初引入了硅平面工艺^[7]，最终导致了锗作为微电子材料时代的终结。此后，硅长期以来替代锗成为微电子工业的主要支撑材料。

2004 年全年消费硅材料约 80 亿美元，与之相比，锗的份额很小。锗现在仅用于某些特殊场合，例如用作卫星上 III-V 族太阳能电池的外延衬底或制备核辐射探测器的高阻材料。

在半导体电子学发展早期，使用锗材料进行了大量原型器件和材料物理的研究。由此得出的若干重要理论和物理原理至今仍然非常重要；其中一个著名的例子就是关于 $1/f$ 噪声的 McWhorter 理论，它阐明贯穿器件的电荷传输涨落与被称为慢氧化物陷阱的隧穿有关。经过一些改进，该理论今天仍然用于解释深亚微米 MOSFET 器件的 $1/f$ 噪声^[9]。目前正在研究的深亚微米锗器件将再次检验关于这方面的一些早期假设。

1952 年 Gallagher^[10]首次报道了在锗材料（共价键面心立方金刚石结构的半导体）中高温塑性的例证。而在室温下，IV 族半导体由于位错的高 Peierls 能是脆性材料。对形变锗的进一步研究导致对晶体材料力学性能新的认识：例如在 fcc 材料的应力-应变特性中没有发现蠕变行为^[11]，而此现象仅可用材料中的位错动力学来解释。锗是最早真正揭示 Frank-Reed 位错源^[12]的材料^[13]。

半导体材料中多数令人感兴趣的性质源于其中的点缺陷和杂质，杂质决定了局部电阻率、掺杂类型和掺杂密度。掺杂由掺 III 族（p 型）和 V 族（n 型）杂质来实现，其 $S_{\max}$ （最大溶解度）可达 10^{20}cm^{-3} 的几倍（见图 0.2）^[14]。其他杂质如过渡金属元素 $S_{\max}$ 很低，因此作为浅能级掺杂剂用途不大。一般这些杂质可在带隙中引入深能级，形成如 Shockley-Read-Hall 理论^[15]成功描述的复合中心或产生中心。换句话讲，IV 族金属杂质是有效寿命杀手和产生漏电流的中心。因此，20 世纪 50 年代对浅能级和深能级杂质均进行了大量的研

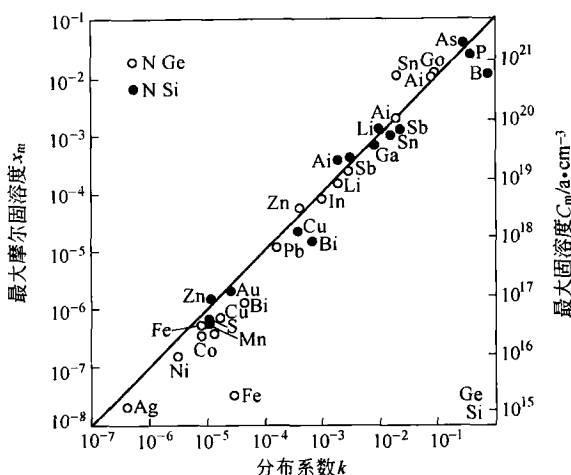


图 0.2 锗和硅中各种杂质在熔点下最大摩尔固溶度与分布系数间的关系

图中右侧有关最大固溶度的单位为 a/cm^3 (根据 Fischler^[14])

究^[16,17]。其中一个主要性质是扩散率 (D)，它是基质晶格中的浓度梯度下物质传输难易的量度。以锗为基础研究了有关半导体中的一些扩散模型。如 Frank-Turnbull 模型^[18]原是解释锗中铜扩散提出的，现仍为锗和其他半导体材料中金属扩散提供了最好的图像^[19,20]。该模型的基础是考虑相对不动的替位部分（决定溶解度）和可动的间隙部分之间的交换，交换是通过锗空位 (V) 进行的；并建立了锗中杂质通过空位扩散的机制^[21]。

除电活性杂质外，锗中还存在不活泼或中性杂质，这些杂质不会在带隙中形成能级。典型的例子是 IV 族半导体中另一种 IV 族元素：除造成力学应变外，一个硅原子可完全替代晶格格点上的锗原子。锗与硅可在整个浓度范围内完全溶解，对于足够大的原子分数，形成的相关应变可改变材料的带隙，换言之，通过精确调控硅中锗（或锗中硅）的浓度，可实施能带工程。近年来，能带工程已有大量应用^[22]。除内建能带平衡外，富锗的 SiGe 化合物还有益于提高迁移率。

在锗单晶生长中由石墨坩埚或气氛引入的其他中性杂质主要是氧和氢。后来很快发现位于两个锗原子键中央的（一个镶嵌的 GeO_2 分子）间隙氧仅表现为红外活性 ($11.7\mu\text{m}$ 的振动模)^[23]。但在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围进行热处理后，发现其中施主行为与氧团簇有关。最初把上述行为归结为与原始间隙氧浓度 (O_i) 有关的 GeO_4 复合体，原因是氧热施主 (OTD) 浓度首先是与 $[\text{O}_i]^4$ 成正比。后来发现存在一系列的双施主中心，它们具有相同的核结构，但周围相

连的氧原子的数量不同^[24]。虽然目前尚没有完全清晰的缺陷结构能够解释有关 OTD 的所有试验现象,但普遍接受的观点为对于团簇内更大量的氧原子来说,OTD 的离化能不会太高。其后不久发现,在直拉硅中氧的行为与其相似,并且对工艺技术产生更强的影响。这也解释了后来硅中氧和氧浓度方面投入的巨大研究力量,最终形成了如本征吸除 (IG)^[25]、洁净区制备、新施主^[26]等技术和概念。

氢是在过去 20 年中另一种具有重要技术影响的中性杂质。关于硅和锗中氢的研究最初集中在扩散系数方面,例如 van Wieringen 和 Warmoltz 等人的经典工作^[28]。很长时间以后,人们才意识到除钝化作用外,氢还可电激活如碳、氧和硅等中性杂质。这一现象首次在氢气氛下生长的高纯锗 (HP-Ge) 中发现^[29],这也是半导体中与氢相关的缺陷研究领域的开端,并导致了如 Smart-Cut[®] (智能剥离) 薄层剥离技术等一些“氢工程”的新应用^[30]。

由于半导体电子学的最初发展受益于军事需求,因此,从一开始辐照损伤就受到关注。最初的辐照缺陷研究主要在锗材料中进行,并产生了关于 Frenkel 对 (空位 V、间隙原子 I) 以及材料中空位、间隙原子和其他杂质之间的二次反应的基本概念^[31],而中子嬗变掺杂^[32]就是这一研究的副产物。

除了一些更基础的和材料导向的研究之外,在锗研究中也最先 (或者是并行的) 演示了一些器件的基本原理。其中有趣的例证就是具有双重掺 $p^{2+}-n^{2+}$ 结的江崎二极管。在正向工作时,该二极管出现微分电阻区 (NDR),原则上可制备共振隧道二极管。NDR 现象也出现在金属掺杂的锗电阻器^[34,35]和结之中^[36]。另一个缘于锗的领域则是低温电子学。McWhorter 和 Rediker 早在 1959 年就提出了一种低温计算机组件 Cryosar^[37],该提议比在 77K 下工作的硅基 ETA 计算机^[38]早 30 年。事实上,这一早期低温器件的工作原理与近期提出的 77K 下在锗上演示的冲击-离子化 MOS (I-MOS) 器件十分相似^[39]。最后,应该指出的是早在 1956 年就已对锗的高 k MOS 器件的性能进行了首次评估^[40]: Montgomery 和 Brown 采用了 k 值为 300 的 0.5nm 的钛酸锶片来研究场效应。

0.3 锗用作新型超大规模集成电路 (ULSI) 衬底: 机遇与挑战

直至 90nm CMOS 技术节点,器件的等比缩小均可通过图形几何尺寸的减小 (包括栅长 L_{gate} 、栅氧化层厚度 t_{ox} 、耗尽宽度 W) 和外加电压某种程度的降低来实现。然而,一旦栅氧化层物理厚度小于电子隧穿的极限 (约 3nm) 时,开态沟道中的栅漏电流密度将高得不可接受。为使 65nm 及以下线宽的集成电