

Si(100) 衬底上部分弛豫外延薄层 Ge 膜的 应变研究*

裴成文 秦 捷 刘晓晗 胡冬枝 张翔九 黄大鸣 蒋最敏

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

贾全杰 郑文莉 王洲光 王 俊 姜晓明

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 利用表面活化剂 Sb 在 Si(100) 衬底上分子束外延生长了不同厚度的 Ge 膜, 同步辐射 X 射线衍射测量表明 Ge 膜为部分应变膜, 其应变随厚度增大而减小, 相应的喇曼光谱中的 Ge-Ge 振动峰位随应变不同而变化, 与应变的关系和文献上认为的线性关系在较大应变处有很大的偏离, 本文对此进行了分析和讨论

PACC: 8140J, 6240, 6860

1 引言

众所周知, 喇曼光谱可以作为表征材料应变的一种手段, Cerdeira 等人研究了完全应变的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格的应变^[1], 喇曼光谱表明应变仅存在于合金层中, 和完全弛豫的同一组分合金层相比, 两种情况下的 Si-Ge 振动峰位之差与应变成线性关系, Dietrich 等人研究了完全应变单层 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金外延层中的应变^[2], 合金组分 x 从 4% 变到 23%, 结果表明其喇曼光谱 Si-Si 峰位相对于纯 Si 的 Si-Si 峰位之差随组分 x 线性变化, 他们进一步认为部分弛豫外延层 Si-Si 峰位与完全应变情况下的峰位之差, 可以作为外延层应变弛豫的尺度, 两者成线性关系, 本文, 我们用 Sb 作活化剂在 Si 衬底上生长了具有不同应变的 Ge 外延层, 利用 X 射线衍射测量其应变, 同时测量不同应变下 Ge 膜的喇曼光谱, 从实验上得到 Ge-Ge 喇曼频移和应变的关系, 发现与文献上的线性关系有很大的偏离, 本文对引起偏离的可能原因作了详细的讨论

2 实验条件

样品的生长是在超高真空分子束外延生长系统 Riber EVA-32 中进行, 首先在 600 °C 下

* 本研究由国家自然科学基金资助项目 69776010 资助
裴成文 男, 1971 年出生, 硕士研究生, 主要从事材料生长及结构表征方面的研究
1998-03-15 收到, 1998-08-02 定稿

生长 30nm 的 Si 缓冲层, 然后在 500 淀积 1 个原子单层 (ML) 的 Sb 作为活化剂, 在相同温度 500 下外延不同厚度的 Ge 膜, 生长速率为 0.04nm/s , 厚度分别为 3、7、14、28 和 42nm, 误差不大于 $\pm 5\%$. 生长完 Ge 膜后, 反射高能电子衍射 (RHEED) 为清晰的 2×1 图样, 表明样品表面平整 X 射线衍射实验在北京同步辐射实验室漫散射站上完成, X 射线波长为 0.154nm . 喇曼光谱测量在 Jobin Yvon U 1000 喇曼谱仪上完成, 采用背散射实验配置, 在这种配置下, 测量的是纵光学声子 LO 的散射信号, 采用氩离子激光器的 488.0nm 谱线激发, 激光功率为 200mW , 分辨率优于 0.5cm^{-1} .

3 实验结果

图 1 为不同厚度 Ge 膜的 X 射线衍射谱, 位于 34.81° 的强峰为衬底 Si(400) 峰, 另一峰为 Ge(400) 峰 随着外延层厚度的增加, Ge(400) 峰位趋近体材料 Ge(400) 峰位 33.22° ; 表明外延层的应变随厚度的增加逐渐释放 根据泊松关系由 Ge(400) 峰位可以算出其沿表面横向应变, 图 2 为晶格弛豫与厚度的关系, 单位由完全应变 Ge 膜的横向应变归一. 厚度在 14nm 以下的 Ge 膜, 其晶格弛豫随厚度的改变变化迅速 当厚度为 42nm 时, Ge 膜中 95% 的应变已弛豫

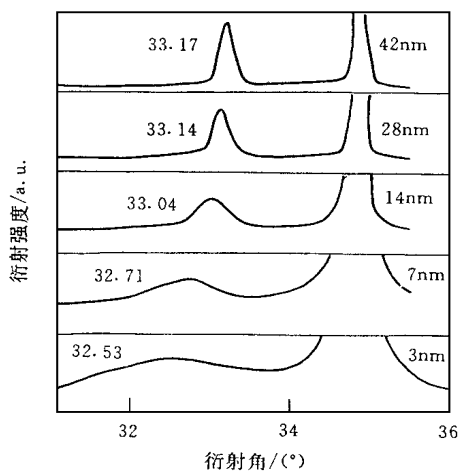


图 1 不同厚度 Ge 膜的 X 射线衍射图

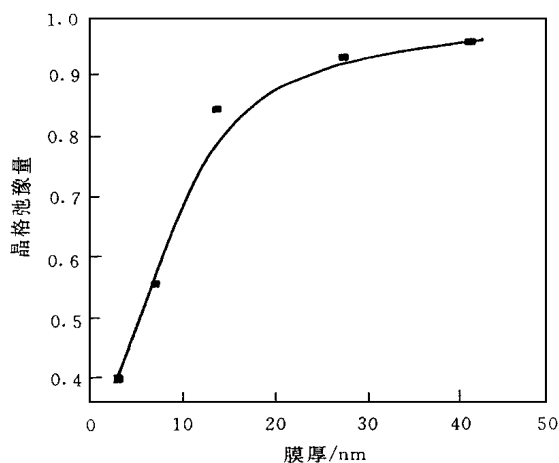


图 2 晶格弛豫和厚度的关系曲线

图 3 为不同厚度 Ge 膜的喇曼光谱, 位于 300cm^{-1} 左右的峰为 Ge-Ge 振动峰, 峰位的确定以衬底 Si-Si 峰位 520cm^{-1} 为参考点 随厚度的增加, Ge-Ge 峰位逐渐靠近 Ge 体材料峰位 300.5cm^{-1} . 由于衬底 Si 的 2TA 双声子峰与 Ge-Ge 振动峰相接近, 对于较厚的样品, Si 的双声子峰相对于 Ge-Ge 振动峰弱得多, Ge-Ge 峰位很容易测定, 但对于 3nm 厚的 Ge 膜, Si 的双声子峰与 Ge-Ge 振动峰相比已占主导地位, 因而所得到的 Ge-Ge 振动峰位误差较大 图 4 为 Ge-Ge 振动峰位随厚度的变化

我们知道, 喇曼光谱中 Ge-Ge 峰位相对于体材料的附加频移是由应变引起, 压应变使其向高波数方向移动 如果以 X 射线衍射得到的外延层应变为横轴, 以 Ge-Ge 喇曼频移为纵轴, 便可得到部分应变 Ge 外延层喇曼频移随应变的变化曲线, 如图 5 中虚线所示 根据

Cerdeira 等人得到的 Si 衬底上完全应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的 Ge-Ge 峰喇曼频移和应变的线性关系外推, 可得到完全应变纯 Ge 情况下 Ge-Ge 峰频移为 319.5cm^{-1} [11]. Dietrich 等人进一步认为对于部分弛豫的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料[2], 其弛豫量由实验上 Ge-Ge 峰位 $\omega_{\text{实验}}$ 确定, 其值为 $r = (\omega - \omega_{\text{实验}}) / (\omega - \omega_0)$, 其中, ω 和 ω_0 分别为完全应变和完全弛豫的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料的 Ge-Ge 振动峰位. 根据这个关系, 我们得到部分应变的 Ge 材料 Ge-Ge 振动峰位与应变的关系为图 5 实线所示

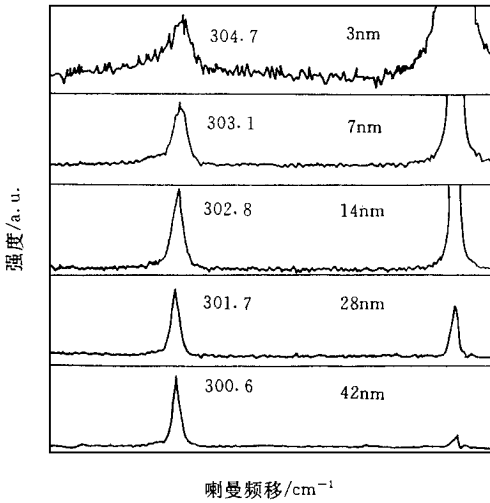


图 3 不同厚度 Ge 膜的喇曼光谱

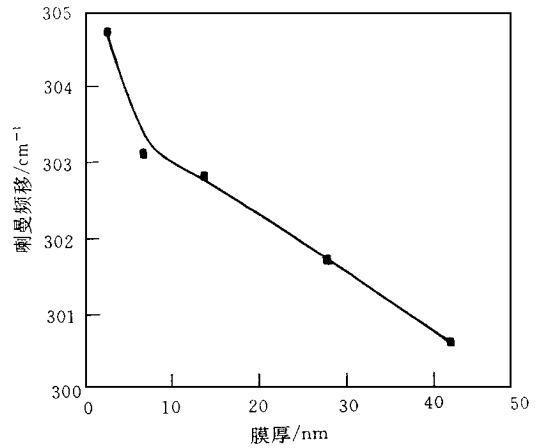


图 4 Ge-Ge 振动峰位随厚度的变化

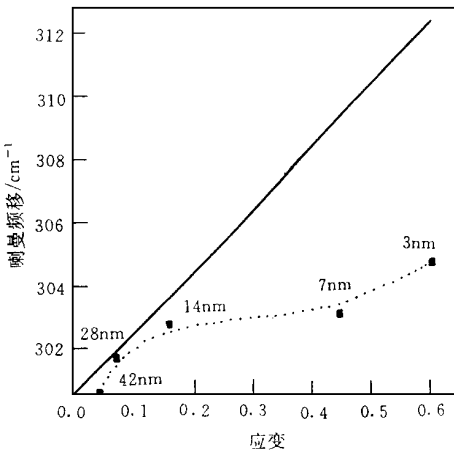


图 5 Ge-Ge 振动峰位和应变的关系

实线代表线性关系, 虚线为实验曲线(应变的单位由完全应变 Ge 膜的应变归一化).

和实验值相比, 在应变较大时, 即生长的 Ge 膜厚度较薄时, 两者相差很大. 在我们的样品中决定 Ge-Ge 峰位除了应变以外, 还有以下几个因素需要考虑. 首先, 在生长 Ge 外延膜时, 为使应力逐渐释放而引入了活化剂 Sb[3], Sb 原子掺入 Ge 材料中可能会引起 Ge-Ge 峰的位置变化, 但是, 由于 Sb 有较强的偏析[4,5], 生长温度 500 时, Ge 外延层中 Sb 的含量少于 10^{17}cm^{-3} [6], 如此小的浓度, 几乎不会引起 Ge-Ge 振动峰位的移动, 所以外延层 Ge 中 Sb 原子的掺入对 Ge-Ge 振动峰位的影响很小. 其次, Ge/Si 界面的互混会导致 Ge-Ge 峰向低波数方向移动[7], 我们曾研究过表面活化剂 Sb 对 Ge/Si 界面互混的影响, 在生长温度 650 时, 有 Sb 参与生长的外延层界面陡峭, Ge-Si 互扩散被抑制. 在 500 生长的样品, Ge-Si 界面互混则应更小, 从而不会引起 Ge-Ge 峰的移动. 最后考虑到我们的样品厚度均较薄, 样品的厚度限制可能对 Ge-Ge 峰位有影响, 这是由于当样品很薄时, 光散射中准动量守恒条件并不严格要求满足, Γ 点附近的声子将参与散射, 由于 Γ 点的声子频率最高(符合准动量守恒条件参与散射的声子可

不会引起 Ge-Ge 峰的移动. 最后考虑到我们的样品厚度均较薄, 样品的厚度限制可能对 Ge-Ge 峰位有影响, 这是由于当样品很薄时, 光散射中准动量守恒条件并不严格要求满足, Γ 点附近的声子将参与散射, 由于 Γ 点的声子频率最高(符合准动量守恒条件参与散射的声子可

以近似地认为是 Γ 点声子), Γ 点附近声子的参与将引起总的 Ge-Ge 峰展宽, 并使得峰位向低波数移动。随着厚度的减少, Ge-Ge 振动峰形变宽并表现出不对称, 这一点从图 3 中可以看出, 对于这种有限厚度引起的峰位移动已有人作过计算, Masaya 等人采用线性链模型计算过 Ge 外延层有限厚度对喇曼光谱的影响^[8], 在自由边界条件和固定边界条件下, 厚度为 20 个原子层 (ML) 的外延层的空间限制效应引起的红移约为 0.5cm^{-1} , 并且两种边界条件所得结果相差不大。本实验用的样品厚度均在 3nm 以上, 大于 20ML 厚度, 因而空间限制效应引起的频移修正不会大于 0.5cm^{-1} 。

将以上各种影响因素均考虑进去, 也无法解释实验值和线性关系曲线在应变较大时的差异, 约 6cm^{-1} , 该实验结果无法用线性关系来描述。可能的一个原因是与材料的微结构有关, 对于部分弛豫的样品, 大量的失配位错往往发生在界面, 形成界面层。初步的 Rutherford 背散射实验结果表明, Ge/Si 界面处确实存在这样一个位错层。样品越薄, 该位错层相对于整个膜的比重越大。当样品很薄时, Ge-Ge 峰的信号主要来自于这个界面层, 界面层的微结构决定 Ge-Ge 的峰位和峰形。有许多位错网络的薄层 Ge, 可以认为是由很多微晶组成的薄膜。从振动特性上看, 除沿生长方向存在空间限制效应外, 还有由于位错引起的横向空间限制效应, 致使 Ge-Ge 振动峰位更明显红移^[9]。当样品较厚时, 界面层的贡献相对减小, 部分应变 Ge 层的结构简单明确, 相应的喇曼频率与应变关系表现为简单的线性关系。有关的进一步工作正在进行。

4 结论

在活化剂 Sb 的参与下, 分子束外延生长了不同厚度的 Ge 外延层, X 射线衍射的结果表明, 外延层是部分应变的, 其应变随 Ge 膜厚度的增大逐渐释放。其喇曼光谱中的 Ge-Ge 振动峰位随应变不同而变化, 实验上得到的峰位与应变的关系与文献上的线性关系在较大应变处有很大的偏离。

参 考 文 献

- [1] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J. C. Bean *et al* , *Appl Phys Lett* , 1984, **45**: 1138
- [2] B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt *et al* , *J. Appl Phys* , 1993, **74**: 3177
- [3] J. M. C. Thornton, A. A. Williams *et al* , *J. Vac Sci Technol B*, 1991, **9**: 2146
- [4] Takahisa Ohno, *Phys Rev. Lett* , 1994, **73**: 460
- [5] K. D. Hobart, D. J. Godbey, P. E. Thompson *et al* , *Appl Phys Lett* , 1993, **63**: 1381
- [6] M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen *et al* , *Phys Rev. B*, 1990, **42**: 11682
- [7] E. Friess, R. Schorer, K. Eberl *et al* , *J. Vac Sci Technol B*, 1991, **9**: 2045
- [8] Masaya Ichimura, Akira Usami, Akihiro Wakahara *et al* , *J. Appl Phys* , 1995, **77**: 5144
- [9] Jian Zi, H. Buscher, Kaiming Zhang *et al* , *Appl Phys Lett* , 1996, **69**(2): 200

Strain Study of Partially Relaxed Ge Epilayers on Si(100) Substrate

Pei Chengwen, Qin Jie, Liu Xiaohan, Hu Dongzhi,
Zhang Xiangjiu, Huang Daming, Jiang Zumin

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Jia Quanjie, Zheng Wenli, Wang Zhouguang, Wang Jun, Jiang Xiaoming

(BSRF, Institute of High Energy Physics, Beijing 100039)

Received 15 March 1998, revised manuscript received 2 August 1998

Abstract Ge epilayers of different thicknesses are grown by molecular beam epitaxy with Sb as a surfactant on Si(100) substrate. X-ray diffractions illustrate that these Ge thin films are partially strained, and strain decreases gradually with increasing thickness. Raman spectra reveal a peak downward shift of Ge-Ge mode with increasing thickness of epilayers. In region of high strain, the relationship between Raman shift of this mode and the strain in the partially relaxed samples is great different from the linear relationship reported before, the possible reasons are discussed.

PACC: 8140J, 6240, 6860