

Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si 应变层超晶格材料退火稳定性的 X 射线双晶衍射研究*

朱南昌 陈京一 胡文捷 李润身 许顺生

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

周国良 张翔九 俞鸣人

(复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

摘要 本文通过 X 射线双晶衍射和计算机模拟摇摆曲线方法研究了在 Si(001)上生长的 Ge_xSi_{1-x}/Si ($x \approx 0.46$) 应变层超晶格在不同退火条件下的稳定性和结构变化, 结果表明: 在退火过程中, 应变层发生了应变弛豫, 其弛豫时间常数与退火温度有关, 弛豫的激活能为 0.55eV。同时, 退火过程中超晶格的层与层之间发生了互扩散, 直至为均一成份的合金层。平均扩散激活能为 2.7eV, 950°C 时的扩散系数 $D_{T=950^{\circ}\text{C}} = 1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 。在退火过程中外延层的晶体完整性明显下降。

PACC: 8140J, 6110F, 6630, 6865

1 引言

由于 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格材料独特的光学和电学性能以及易于集成的特点, 吸引了人们广泛的兴趣^[1]。在较低的生长温度下(如 350~450°C), Ge_xSi_{1-x}/Si 应变层超晶格可生长出共格的界面, GeSi 合金层与 Si 层之间的失配由 GeSi 合金层的应变来容纳, 使应变层超晶格处于亚稳状态, 在较高的温度将发生应变的弛豫^[2~4]。此外, 由于 GeSi 合金层与 Si 层之间的成分差别, 两层之间将发生扩散, 使界面平滑。超晶格的应变弛豫和界面扩散往往是同时存在的, 并相互影响。X 射线双晶衍射被广泛应用于超晶格材料的结构与界面的研究^[5~7]。通过测定成分调制薄膜的 X 射线衍射峰强的变化是测定扩散特性的灵敏手段^[8]。因此 X 射线双晶衍射可以同时研究应变层超晶格材料的应变弛豫过程及其运动学, 以及界面的扩散机理。本文将利用 X 射线双晶衍射研究 Ge_xSi_{1-x}/Si ($x \approx 0.46$) 应变层超晶格材料的热稳定性, 应变弛豫和界面扩散。

* 中国科学院上海冶金研究所青年科学基金和国家自然科学基金资助项目

朱南昌 男, 1964 年生, 助研, 博士, 主要从事晶体结构缺陷的 X 射线衍射研究, 目前在美国 Stanford 大学进修

李润身 男, 1942 年生, 副研究员, 主要从事晶体结构缺陷的 X 射线衍射研究

1993 年 7 月 23 日收到初稿, 1993 年 11 月 3 日收到修改稿

2 实验

2.1 生长及热处理

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格材料由分子束外延(MBE)方法在 Riber 系统上生长, 生长温度为 450°C, 生长期数为 20, 经 X 射线双晶衍射测定样品有较好的均匀性, Si 层的厚度 t_a 为 214.7 Å, 合金层厚度 t_b 为 45.8 Å, 相应的成分为 $x_a = 0.006$, $x_b = 0.46$, 超晶格外延层的平均点阵常数为 5.4497 Å^[9]. 样品分割成小片后放于预热的石英舟上, 然后迅速推入通 N₂ 保护的管状退火炉中进行一次性退火, 两组退火条件为: 550°C、650°C、750°C、850°C 和 950°C 的恒时 30 分钟退火; 恒温 950°C 进行 5、10、60 和 180 分钟的退火. 热处理后的样品迅速移出炉子进行空冷. 退火温度由置于石英舟下的铂铑热电偶校正.

2.2 X 射线双晶衍射测试

X 射线双晶衍射实验在自制的计算机控制高精度 X 射线双晶衍射仪上进行, 摆摆曲线的测角精度优于 1 秒. 采用(n, -n) 双晶排列, 第一晶体为 Si(001), 铜靶 K_{α1} 辐射(点焦点模式), 工作电压和电流分别为 35kV 和 20mA, 记录了样品晶体的(004^S, -004^S) 和 (115^V, -115^V) 二条衍射揆摆曲线, 这里仅给出了对称衍射的实验曲线, 如图 1 和图 2 所示.

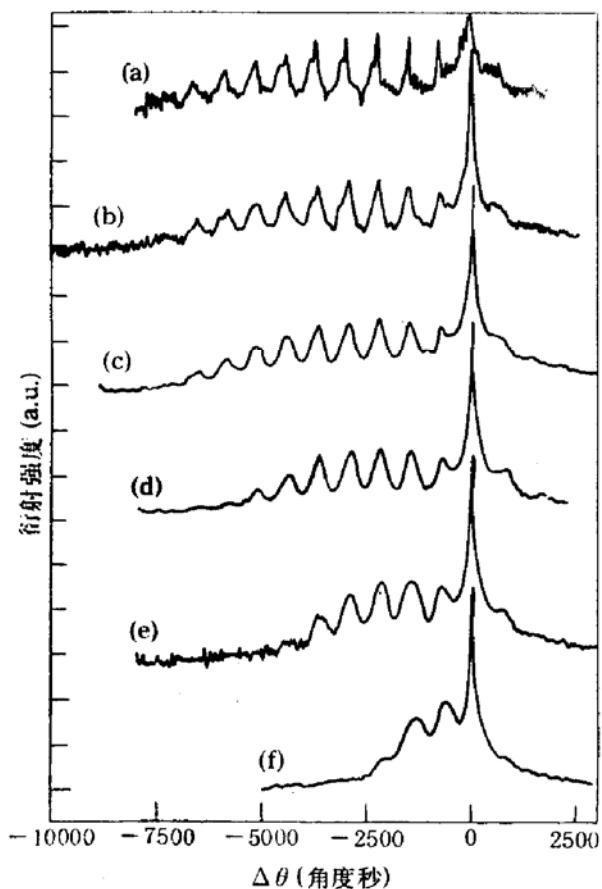


图 1 恒时 30 分钟经不同温度退火后 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格样品的实验(004^S, -004^S)双晶揆摆曲线

(a) 生长态 (b) 550°C (c) 650°C
(d) 750°C (e) 850°C (f) 950°C

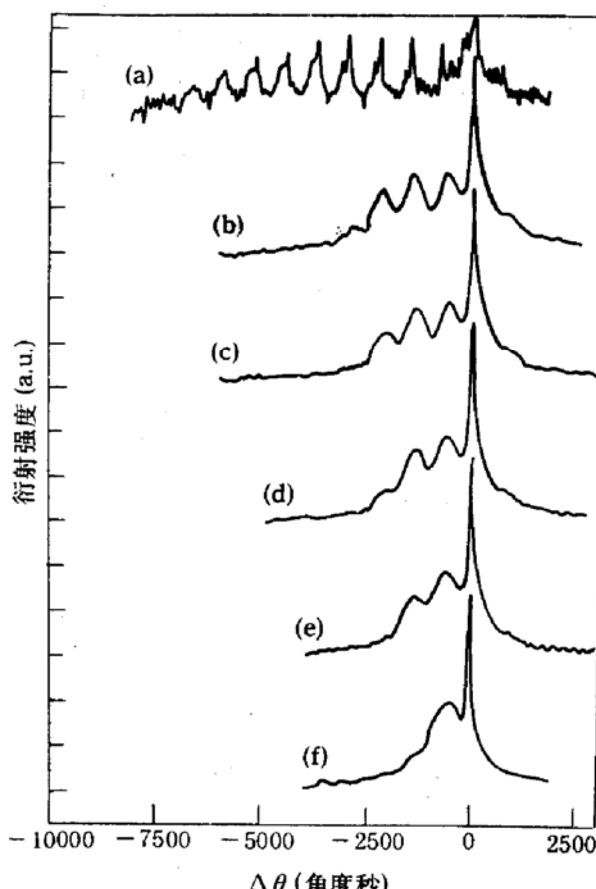


图 2 恒温在 950°C 经不同时间退火后 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格样品的实验(004^S, -004^S)双晶揆摆曲线

(a) 生长态 (b) 5min (c) 10min
(d) 30min (e) 60min (f) 180min

3 结果与分析

3.1 应变弛豫

应变超晶格的应变量与界面共格因子有关,应变的弛豫表现为界面共格度的下降.超晶格零级卫星峰的峰位 $\Delta\theta_0$ 与界面共格因子 f 的关系如下^[9]:

$$\Delta\theta_0 = -\frac{\bar{a} - a_{Si}}{\bar{a}} [\tan\theta_B^{Si} (1 - f + \frac{f}{K_v} \cos(\varphi + \alpha) \cos\varphi) + \frac{f}{K_v} \sin(\varphi + \alpha) \cos\varphi] \quad (1)$$

其中 K_v 为与弹性常数有关的校正因子(对 $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 为 0.5648), \bar{a} 为平均点阵常数, a_{Si} 为 Si 的点阵常数(5.4308 \AA), θ_B^{Si} 为 Si 的 Bragg 衍射角, α 为晶体表面偏离(001)的角度, φ 为衍射晶面与(001)的夹角. 样品在生长态时经 X 射线双晶衍射测定^[9]: $\alpha = -0.75^\circ$. 对(004)^s 衍射,(1)式可简化为:

$$\Delta\theta_0^{004} = -\frac{\bar{a} - a_{Si}}{\bar{a}} (0.6889 + 0.5069f) \quad (2)$$

在退火过程中超晶格零级卫星峰峰位发生了位移,如图 3,即发生了应变弛豫. 虽然 Ge 组分往衬底的扩散也会影响零级峰的峰位,但在本文所用的条件下这一影响可以忽略不计. 因此,零级卫星峰的峰位仅与应变弛豫有关. 研究表明,超晶格层的应变弛豫是作为一个整体进行的^[2]. 用界面共格因子表征应变的弛豫过程,

$$\Delta f = \Delta f_0 [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad (3)$$

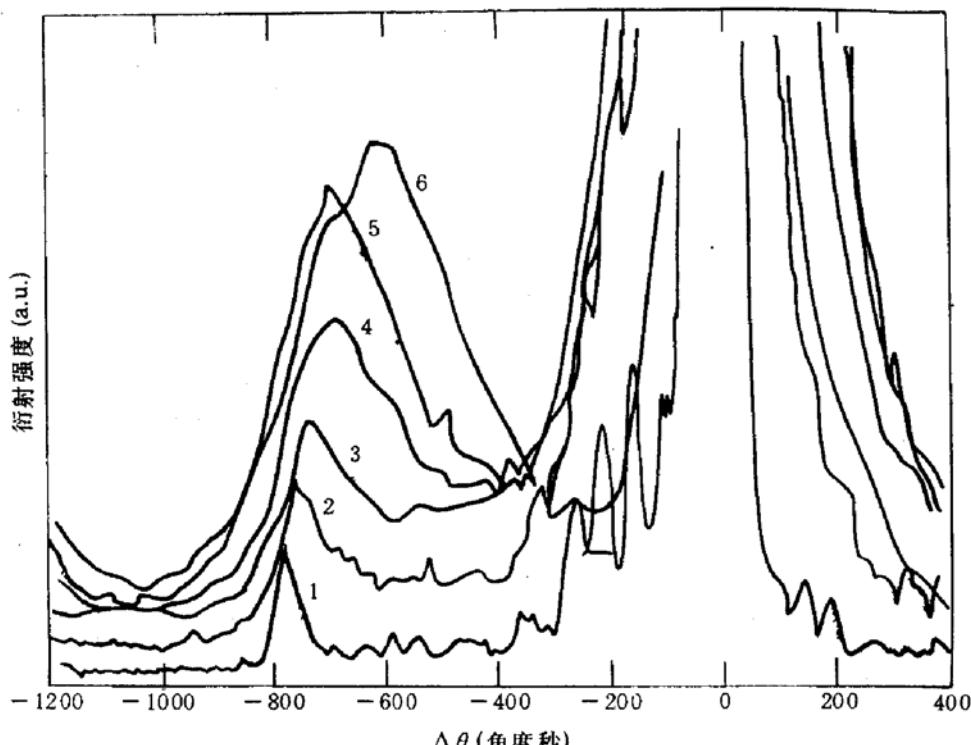


图 3 恒时 30 分钟经不同温度退火后 $Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si$ 应变层
超晶格样品零级衍射峰的位移(004 对称衍射, 曲线作了垂直平移)
(1)生长态 (2)550°C (3)650°C (4)750°C (5)850°C (6)950°C

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) \quad (4)$$

其中 $\Delta f_0 = f_R - f_0$, $\Delta f = f - f_0$, f_R 为残余共格因子, 表示经足够长时间退火后仍保留的界面共格因子. f_0 为退火前的界面共格因子. τ_0 为弛豫的时间常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为退火温度(K), t 为热处理时间, E_R 为应变弛豫的激活能. 由(3)(4)式可得

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta f}{\Delta f_0}\right) = \frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) \quad (5)$$

样品在生长态时经测定其生长态共格因子 $f_0 = 0.8$, 即在退火前已弛豫了 20% 的应变. 而样品经 950°C 和 3 小时的退火后 $f_R \approx 0.07$.

图 4 给出了恒时退火时 $\ln[-\ln(1 - \frac{\Delta f}{\Delta f_0})]$ 与 $\frac{1}{kT}$ 的线性关系, 求得激活能 $E_R = 0.55$ ± 0.04 eV, 时间常数 $\tau_0 = 0.15 \pm 0.05$ min.

恒温退火时超晶格零级卫星峰也发生了与图 3 类似的峰位移, $\ln(1 - \frac{\Delta f}{\Delta f_0})$ 与时间 t 的线性关系, 得 950°C 退火时的时间常数 $\tau = 30$ min, 与计算值基本一致.

从以上结果可以看出, 应变层超晶格的应变弛豫是一个需要激活的运动学过程, 与单合金层的弛豫一样^[2]. 本文得到的应变弛豫激活能为 0.55 eV, 比文献[2]得到的单合金应变弛豫激活能 2.0 eV 要低得多, 其原因可能是: 1) 文献[2]中单合金层的 Ge 组分为 0.2, 而本文超晶格样品中合金层的组分为 0.46, 组分增大使合金层处于更不稳定的状态; 2) 本文所用样品已弛豫部分应变, 已形成的失配位错等缺陷将大大降低应变弛豫的势垒; 3) 超晶格层中的扩散比单层的扩散要明显得多, 能降低应变的弛豫激活能. 此外, 弛豫不仅与超晶格的平均结构参数有关, 也与各层参数的不同有关.

3.2 界面扩散

超晶格样品在退火过程中也发生了成分的互扩散, 卫星峰的分布范围逐渐缩小并靠近衬底峰, 如图 1 和图 2, 最终变为单一的衍射峰, 说明超晶格层已基本扩散为均一成分的合金层.

对于两种组分组成的超晶格, 如果不考虑扩散系数与成分的关系, 则经扩散后的成分分布 $C(z)$ 可用下式表示^[10]:

$$C(z) = \sum_{i=1}^M \frac{C_i}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{(z - s_i + t_i/2)}{t_g} - \operatorname{erf} \frac{(z - s_i - t_i/2)}{t_g} \right] \quad (6)$$

$$s_i = \frac{t_i}{2} + \sum_{j=1}^{i-1} t_j$$

其中 $t_g = 2\sqrt{Dt}$ 为界面扩散层厚度, D 和 t 分别为扩散系数和时间. z 为深度, 在表面处 $z = 0$. M 为外延层的层数, t_i 和 C_i 为外延层中各层的厚度和成分. 事实上在 Ge_xSi_{1-x} 合金中, Ge 及 Si 的扩散系数随成分 x 的不同而相差很大, 如在 950°C 时 Si 在 Ge 中的扩散系数比 Si 在 Si 中的自扩散系数要大 5 个数量级^[11], 因此(6)式计算的分布将有较大的误差, 用(6)式计

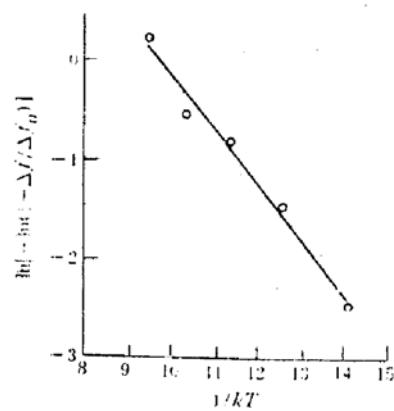


图 4 样品晶体在恒时退火中

应变弛豫与温度的关系图

斜率为弛豫的激活能

算的 Ge 成分分布所计算的衍射曲线在卫星峰的分布上与实验曲线有较大差别。考虑到 Ge 的扩散系数随 x 的下降而迅速减小, 可认为超晶格内的成分分布的变化是简单的合金层向 Si 层的推移(增厚)及成分的均匀下降, 同时 Si 层逐渐减薄而成分增加很小。即 t_b 逐渐增加及 x_b 相应减小, t_a 逐渐减小及 x_a 基本不变。根据这一简化所计算的衍射曲线在卫星峰的分布上与实验曲线一致。令 $t_2 = \Delta t_b$, 对实验曲线进行模拟得到了各个条件下的 t_g 值, 如图 5 为恒时 30 分钟在各不同温度退火后 $\ln(t_g)$ 与 $1/kT$ 的线性关系, 求得平均的扩散激活能 $E_D = 2.7 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ 。而恒温 950°C 时 t_g 与 \sqrt{t} 呈线性关系, 得到在 950°C 时的平均扩散系数为 $1.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

3.3 晶体质量的退化

从图 1 和图 2 还可以看到, 随着退火温度的提高和退火时间的增加, 卫星峰逐渐变宽, 如图 6 所示, 随温度增加而增加, 而随时间的变化有饱和趋势。半峰宽的增加可能是由于应变弛豫过程中位错的产生, 也可能与界面的互扩散有关。对体材料的研究表明^[12], 晶体中位错密度的提高将使衍射峰的半峰宽增加, 这是由于位错等缺陷将使衍射晶面产生弯曲, 导致衍射峰宽化。从图 1 和图 2 可以看出, 在较低的温度(550 和 650°C) 卫星峰的分布范围缩小很少, 即扩散还不明显, 但半峰宽已增加很多, 在 650°C 时界面共格因子已下降了 70%, 这表明卫星峰的宽度增加主要是因为应力弛豫过程中位错的产生。

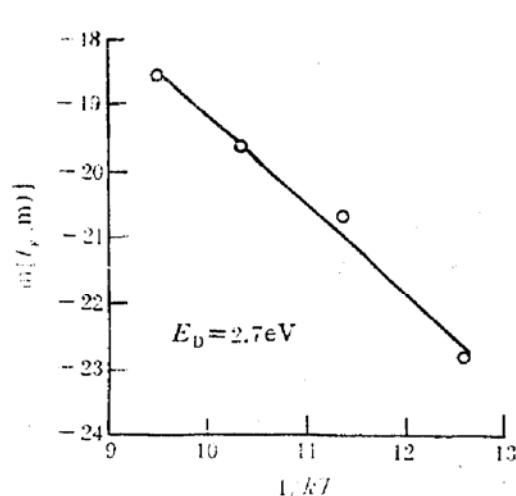


图 5 样品晶体在恒时退火后 t_g 与退火与温度的关系
斜率为平均的扩散激活能

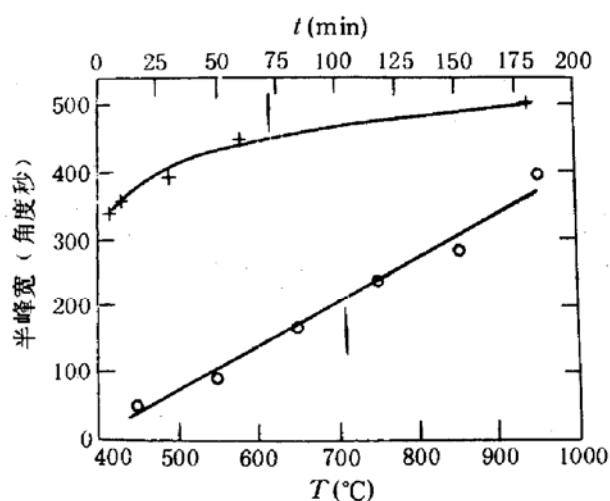


图 6 样品晶体在退火后卫星峰半峰宽平均峰宽的变化
圆点为在不同温度进行 30 分钟的退火;
加号为 950°C 进行不同时间的退火

为了观察样品在室下温下的稳定性, 对室温下保存一年后的生长态样品进行了双晶衍射测量, 从衍射曲线上看, 无论是衍射峰位还是峰强和峰宽都没有发生变化(误差范围内), 表明样品在室温下是稳定的, 与用上面的应变弛豫和扩散参数计算的结果一致。

4 结论

以上的研究表明, 在 450°C 生长的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ ($x \approx 0.46$) 应变层超晶格在热处理过程中会发生应变的弛豫和成分的互扩散, 应变的弛豫是一个需要激活的运动学过程, 其应变弛豫的激活能为 0.55eV, 平均的互扩散激活能为 2.7eV。样品在退火过程中由于位错等缺陷的

产生晶体完整性明显下降。计算和实验还表明样品在室温下是稳定的。

参 考 文 献

- [1] R. People, IEEE J. Quantum Electron., 1986, **QE-22**: 1696.
- [2] R. J. Hauenstein, B. M. Clemens, R. H. Miles *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1989, **B7**: 767.
- [3] R. H. Miles, T. C. McGill, P. P. Chow *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 916.
- [4] D. J. Lockwood, J.-M. Baribeau and P. Y. Timbrell, J. Appl. Phys., 1989, **B65**: 4049.
- [5] L. Tapfer and K. Ploog, Phys. Rev., 1986, **B33**: 5565.
- [6] 朱南昌, 李润身, 许顺生, 物理学报, 1991, **40**: 433.
- [7] 田亮光, 朱南晶, 陈京一, 李润身, 许顺生, 周国良, 物理学报, 1991, **40**: 441.
- [8] S. M. Prokes, M. Fatemi and K. L. Wang, J. Vac. Sci. Technol., 1990, **B8**: 254.
- [9] 朱南昌, 陈京一, 李润身, 许顺生, 周国良, 张翔九, 俞鸣人, 半导体学报, 1995, **2**: 18.
- [10] S. J. Rothman, in Diffusion in Crystalline Solids, edited by A. S. Nowick and G. E. Murch, (Academic, London, 1984), p. 3.
- [11] W. Frand, U. Gosele, H. Mehrer and A. Seeger, *ibid.*, p. 63.
- [12] 许顺生, 冯端主编, X 射线衍射学, 北京: 科学出版社, 1987, p. 275.

Stability Study of Annealed $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ Strained-Layer Superlattice by X-Ray Double-Crystal Diffraction

Zhu Nanchang, Chen Jingyi, Hu Wenjie, Li Runshen and Xu Shunsheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Zhou Guoliang, Zhang Xiangjiu and Yu Mingren

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 23 July 1993, revised manuscript received 3 November 1993

Abstract X-ray double-crystal diffraction and rocking curve simulation have been used to investigate the structure stability and strain relaxation of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ ($x=0.46$) strained-layer superlattice during annealing which was previously grown on Si(001) by Molecular Beam Epitaxy (MBE). The results show that the strain layer was partially relaxed after annealing at different conditions, with its relaxation time constant varying with annealing temperature. The activation energy for strain relaxation is about 0.55eV. The interdiffusion between alloy layer and Si layer was also observed as to make a homogeneous alloy layer with an averaged diffusion activation energy of 2.7eV. The averaged diffusion coefficient at 950°C is $1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. In addition, the crystal perfection was deteriorated due to the increase of dislocation density during annealing.