

Ge/Si(100) 界面互扩散的喇曼光谱*

蒋伟荣 周星飞 施 斌 胡冬枝 刘晓晗 蒋最敏 张翔九

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 利用喇曼光谱研究了不同温度下在 Si(100) 衬底上异质外延 Ge 层由于扩散引起的 Ge/Si 异质结界面互混以及表面活性剂 Sb 对其的影响. 结果表明表面活性剂 Sb 的存在大大抑制了界面的互扩散, 在 650℃ 下也没有观察到明显的界面互混. 没有 Sb 时, 在 500℃ 下已存在一定程度的界面互混, 界面互混程度随外延层生长温度的增高而增强. 这种互扩散的差别与成岛生长时应变释放有关.

关键词: Ge/Si 互扩散; 分子束外延; 喇曼光谱; 表面活性剂

PACC: 6822; 6855; 3220F

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)07-0662-05

Interdiffusion of Si and Ge Atoms During Epitaxy Growth of Ge Layer on Si (100) Studied by Raman Spectroscopy*

JIANG Wei-rong, ZHOU Xing-fei, SHI Bin, HU Dong-zhi,
LIU Xiao-han, JIANG Zui-min and ZHANG Xiang-jiu

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

Received 30 May 1999, revised manuscript received 17 July 1999

Abstract: Interdiffusion of Si and Ge atoms and the surfactant's influence during epitaxy growth of Ge layer on Si (100) at different temperatures are studied by Raman spectroscopy. The results show that Sb as a surfactant can greatly suppress the interdiffusion at Ge/Si interface. With surfactant Sb, no significant atomic intermixing can be observed even at the growth temperature of 650℃, whereas without Sb, the intermixing due to the interdiffusion occurred at temperature of 500℃, interface intermixing increases with the growth temperature of the Ge epilayer. Such difference is believed to be related to the

* 国家自然科学基金(69776010)项目、863 计划新材料领域资助项目[Project Supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69776010) and by National High-Tech (863) Research and Development Program of China]

JIANG Wei-rong (蒋伟荣) male, born in 1975, graduate student. His major research interest is in MBE growth of GeSi material and GeSi devices.

1999-05-30 收到, 1999-07-17 定稿

strain relaxation process during Ge epilayer growth.

Key words: Ge/Si interdiffusion; MBE; Raman spectroscopy; surfactant

PACC: 6822; 6855; 3220F

Article ID: 0253-4177(2000)07-0662-05

1 引言

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结材料在器件方面具有广阔的应用前景^[1], 从而 Ge/Si 异质结和超晶格的分子束外延生长方面的研究得到了广泛而深入的开展^[2-4]. 某些器件的品质往往与 Ge/Si 异质结界面的结构、性质有关, 其中包括界面的陡峭程度^[5]. 弄清楚界面互混以及它对温度的依赖关系对材料生长有重要的指导意义. 不少研究组曾利用俄歇电子谱(AES)、喇曼散射^[2,3]、中能离子散射(MEIS)^[3]、二次离子质谱(SIMS)^[4]等方法对 Ge/Si 超晶格界面互混进行过研究. Zalm^[4]和 Iyer^[3]较早地对 Ge/Si 超晶格界面互混进行了研究. Zalm 利用二次离子质谱研究了 Ge/Si 异质结界面由 Ge 的偏析引起的界面互混以及 Ga 的影响, 结果表明在生长温度为 300℃ 时已存在 Ge 的偏析, Ga 能较有效地抑制 Ge 的偏析. Iyer 利用喇曼光谱研究了 Ge/Si 超晶格界面互混对生长温度的依赖关系, 结果表明界面互混程度随外延层生长温度的增高而增强. 迄今为止, 一般将产生 Ge/Si 界面互混的原因归结于 MBE 生长过程中 Ge 的偏析和互扩散, 较少见到将互扩散进行单独研究以及它对生长温度依赖关系的报道.

本文利用喇曼光谱研究了不同温度下在 Si(100) 衬底上异质外延 Ge 层时由于扩散引起的界面互混, 这种情况下不存在由于 Ge 偏析所引起的互混. 同时还研究了表面活性剂 Sb 对 Si/Ge 界面互混的影响^[6], 用原子力显微镜观察了样品表面的形貌.

2 实验条件

样品生长在一台型号为 Riber EVA-32 超高真空 Si 分子束外延生长系统中完成, 衬底为电阻率 1—5Ω·cm 的 N 型 Si(100) 片, 采用 Shiraki 的清洗方法清洗. 一共生长了六块样品, 所有样品均先在 600℃ 下生长 20nm 厚的 Si 缓冲层. 样品 A、B、C 分别在 500℃、550℃、650℃ 生长温度下异质外延 20nm 厚的 Ge 层, 样品 D、E、F 在生长 20nm 厚的 Ge 层前预先淀积 1ML 的 Sb 原子, Ge 层生长温度分别与样品 A、B、C 相同. Ge 的生长速率为 0.05nm/s. 喇曼光谱测量是在 Jobin Yvon U 1000 型号的喇曼谱仪上完成的, 采用背散射实验配置, 在这种配置下, 只有纵光学声子 LO 对散射信号有贡献, 采用氩离子激光器的 488.0nm 线激发, 激光功率为 200mW, 分辨率优于 0.5cm⁻¹. 样品表面形貌的观察在 NT-MDT 公司的 Solver P47-SPM-MDT 型号的原子力显微镜上完成, 采用的是半接触模式.

3 实验结果与讨论

对于有表面活性剂参与生长的样品, Ge 层生长结束后表面的反射高能电子衍射(RHEED)图样为清晰的 2×1 再构图样, 表明样品表面仍相当平整. 无表面活性剂 Sb 参与生长的样品, Ge 层生长后反射高能电子衍射图样均有箭头出现, 表明存在岛状结构. 图 1 为用原子力显微镜所观察到的样品表面形貌图. 如图 1 所示, 在没有表面活性剂 Sb 的情况下, 样品表面均已成岛, 岛的尺寸随着外延 Ge 层生长温度的提高而增大. 在有表面活性剂 Sb 的情况下, 样品表面平整, 表面活性剂 Sb 有效抑制了外延 Ge 层的成岛.

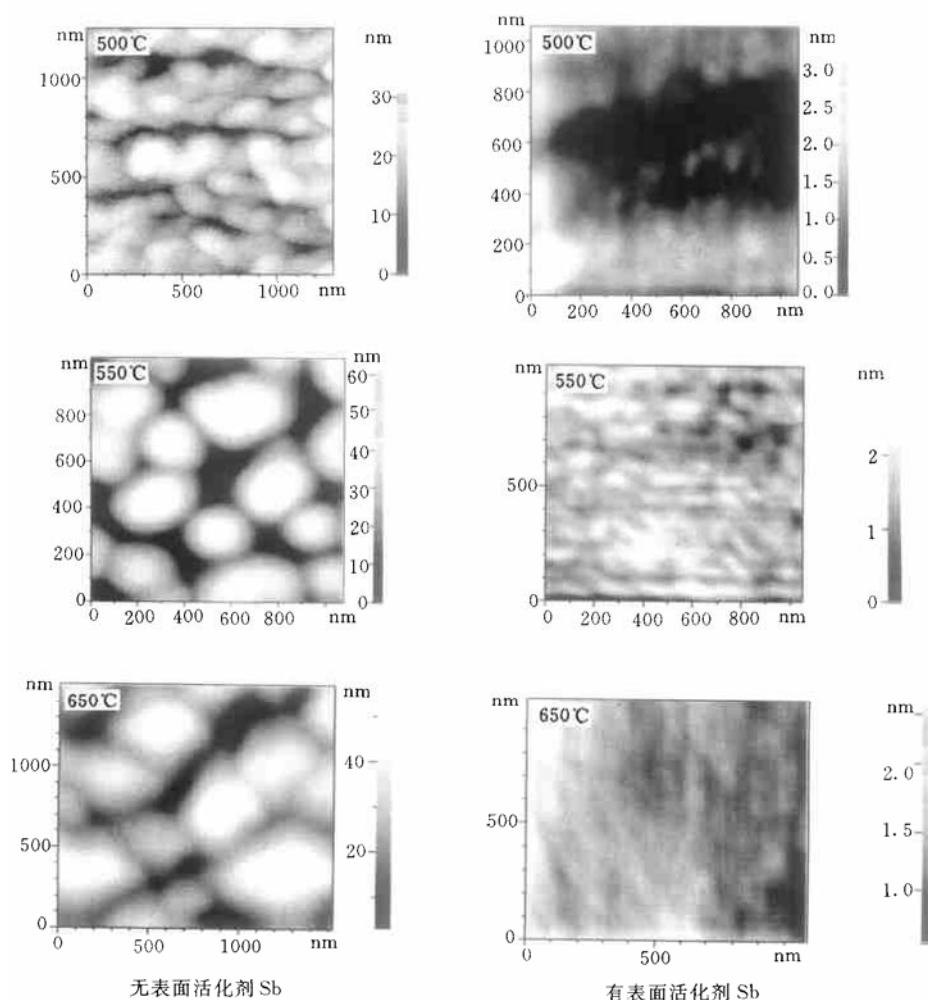


图1 样品的 AFM 表面形貌照片

FIG. 1 AFM Surface Topography of Sample

图2为6块样品的喇曼光谱. 其左边对应于无表面活化剂 Sb 的情况, 生长温度分别为 500、550、650℃, 右边对应于有表面活化剂 Sb 的情况. 位于 300cm^{-1} 左右的为 Ge-Ge 振动峰, 位于 400cm^{-1} 左右的为 Ge-Si 振动峰, 位于 470cm^{-1} 左右的峰为 Si-Si 振动峰, 所有峰位的确定均以衬底 Si-Si 峰位 (520cm^{-1}) 为参考点. 从图2可以看出, 在无表面活化剂 Sb 参与的情况下, 三个样品的喇曼谱中都可观察到 Ge-Si 峰, 表明都存在界面互混. 在有表面活化剂 Sb 参与的情况下, 在 650℃ 生长温度下也没观察到 Ge-Si 峰. 考虑到激光波长的穿透深度约为 20nm, 我们用双氧水腐蚀掉部分 Ge 层以突出界面区域信号后也观察不到 Ge-Si 峰或 Si-Si 峰信号, 这进一步说明 Ge/Si 异质界面陡峭, 表面活化剂 Sb 的存在大大抑制了界面的互扩散.

Brya、Renucci 等人研究 GeSi 合金喇曼光谱, 得出了 GeSi 合金的光学声子喇曼谱的峰位和合金组分、应变的关系^[7,8]. 由 Ge-Ge 峰、Ge-Si 峰或 Si-Si 峰的峰位可以得出 GeSi 合金层中 Si 或 Ge 的组分. 由于扩散, 在外延 Ge 层中 Ge 组分可能不均匀, 在 Ge/Si 界面附近 Ge 的组分应比远离界面的区域中 Ge 组分小. 喇曼谱中的信号是由各个不同 Ge 组分的区域的信号叠加而成. Ge 组分小的区域其 Ge-Ge 模信号强度小, 而 Ge-Si 模信号强度大, Ge 组分大的区域的 Ge-Ge 模信号强度大, Ge-Si 模信号强度小. 因此, Ge-Ge 峰信

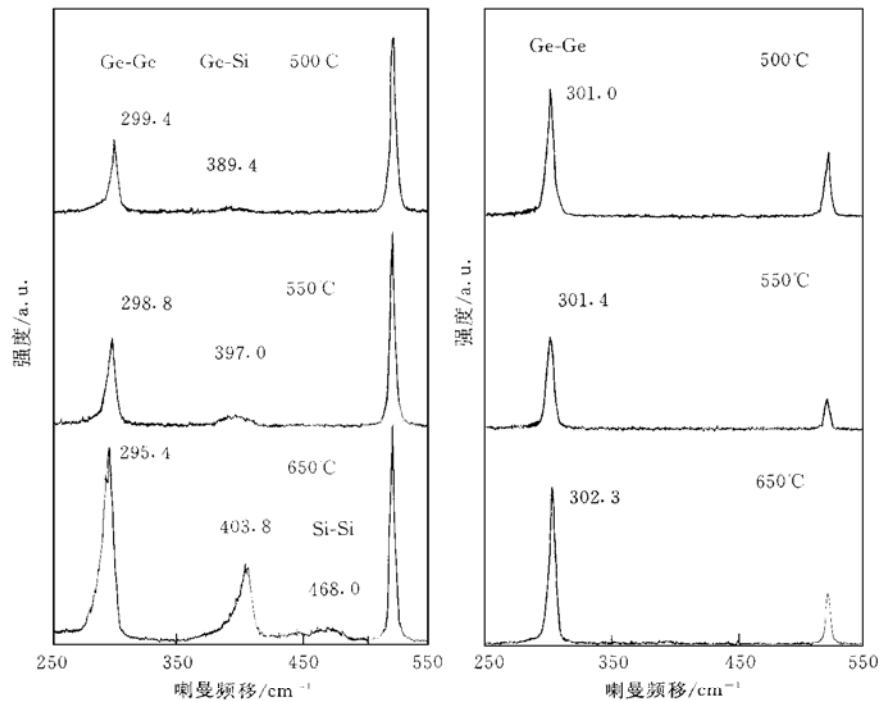


图2 不同温度下异质外延 Ge 层的喇曼光谱

FIG. 2 Raman Spectra of Heteroepitaxy Ge Layer at Different Temperature

号主要由高 Ge 组分区域的贡献,因而由此峰位定出的 Ge 组分更接近于高 Ge 组分区的 GeSi 合金组分.而 Ge-Si 峰的信号主要来自 Ge 组分低的区域的贡献,由 Ge-Si 峰位定出的 Ge 组分应更接近于界面附近区域的 Ge 组分.在没有表面活化剂参与情况下,生长温度为 500℃ 的 Ge 膜中已能观察到 Ge-Si 峰,表明已有一定程度的界面互混,但由其 Ge-Ge 峰位 300cm^{-1} 可知 Ge 膜接近纯 Ge 膜,随着生长温度提高,Ge-Ge 峰位出现了明显的红移,Ge-Si 峰强度的进一步增加,以及 Si-Si 峰的出现,均表明 Si/Ge 界面互混程度随着温度的提高而增强.在生长温度为 650℃ 时,出现了较强的 Si-Si 峰和 Ge-Si 峰,由 Ge-Ge 峰位得出 Ge 的组分约为 0.8,由 Ge-Si 峰位得出 Ge 的组分约为 0.6.由此可见,界面互扩散引起了在整个 Ge 膜中都存在相当比例的 Si 原子,并且 Ge 层中的 Si 原子成分也不均匀,靠近 Ge/Si 界面的 Si 原子成分约为 0.4,而远离界面接近 Ge 层表面的 Si 原子成分约为 0.2.

以上喇曼光谱表明,有表面活化剂 Sb 参与生长和没有表面活化剂 Sb 参与生长时界面互扩散情况相差很大.我们认为这一差别与外延 Ge 层的生长模式和应变释放过程有关.一方面,无活化剂 Sb 时,外延生长为 S-K 生长模式,当外延 Ge 层成岛时或岛状生长时在 Si 衬底中将引入应变^[12,13]. Si 衬底中应变的存在可能降低外延层 Ge 原子向 Si 衬底中扩散的势垒,使得外延层 Ge 原子向 Si 衬底扩散,引起界面原子互混^[14].另一方面,无活化剂 Sb 时,外延层的岛状结构使得衬底的 Si 原子沿着岛的表面扩散变得容易,进一步引起界面原子互混.表面活化剂 Sb 的存在抑制了外延 Ge 层的成岛,也即抑制了界面原子互混.

4 结论

表面活化剂 Sb 的存在大大抑制了界面的互扩散.有表面活化剂 Sb 时,在 650℃ 生长温度下也没有观察到明显的界面互混,无表面活化剂 Sb 时,在 500℃ 下已存在一定的界面互混,Ge/Si 异质界面互混程度

随样品生长温度的升高而增强.

参 考 文 献

- [1] 刘学锋, 王玉田, 刘金平, 等, 半导体学报, 1999, **20**(4): 287[LIU Xuefeng, WANG Yutian, LIU Jinping *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(4): 287 (in Chinese)].
- [2] K. Dettmer, W. Freiman, M. Levy *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2376.
- [3] S. S. Iyer, J. C. Tsang, M. W. Copel *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**: 219.
- [4] P. C. Zalm, G. F. A. van de Walle, D. J. Gravestijn *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 2520.
- [5] 朱育清, 杨沁清, 王启明, 等, 半导体学报, 1997, **18**(3): 237[ZHU Yuqing, YANG Qinqing, WANG Qiming *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(3): 237 (in English)].
- [6] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 2507.
- [7] W. J. Brya, Solid State Comm., 1973, **12**: 253.
- [8] M. A. Renucci and J. B. Renucci, Light Scattering in Solids, Flammarion, Paris, 1971, p326.
- [9] Masaya Ichimura, Akira Usami, Akihiro Wakahara *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **77**: 5144.
- [10] B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 3177.
- [11] F. Lu, C. H. Perry, F. Namavar *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 1243.
- [12] E. Kim, N. Usami and Y. Shiraki, Extended Abstracts of 1996 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1996, p425.
- [13] D. J. Eaglesman, M. Cerullo, Phys. Rev. Lett., 1990, **65**: 1934.
- [14] Z. M. Jiang, A. M. Xu, D. Z. Hu *et al.*, Thin Solid Film, 1998, **321**: 116.