

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 应变层超晶格的结构稳定性研究*

刘晓晗 黄大鸣 王东红 蒋最敏 张翔九 王 迅

(复旦大学物理系和应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 利用喇曼散射谱研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 合金型超晶格的结构热稳定性. 对超晶格中折叠声学模和各类光学模的散射谱所作的定量分析表明: 在 800°C 下退火 10 分钟, 超晶格中由于原子互扩散引起的界面展宽已经非常严重; 相比之下, 晶格弛豫的大小与材料的生长条件有关. 对较低温度 (400°C) 下生长的超晶格, 晶格弛豫量并不大, 仅为 16%. 同时, 我们也从理论上证实并且在实验上观察到: 折叠声学模的带隙随超晶格界面展宽而减小.

PACC: 7830, 7865, 6320D

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质结构和超晶格是近年来发展起来的一种新型半导体材料, 并在微电子和光电子器件方面具有广阔的应用前景^[1]. 由于材料的生长、器件的制备和应用经常会处在高温条件下, 对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 应变层超晶格作结构的热稳定性研究是非常必要的. 影响 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 应变层超晶格结构的热稳定性主要有两大因素: 一是 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质界面的原子互扩散将影响界面的陡峭性, 二是晶格应变的弛豫将引入缺陷, 破坏晶体的质量. 而上述两个因素在一定的条件下又互相关联. 因此, 实际应用要求对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 体系的界面原子互混和应变弛豫特性有足够的了解, 并且能有定量而简便的方法加以表征.

喇曼散射是一种对结构非常灵敏的光学检测方法. 尤其是对半导体超晶格, 由于布里渊区的折叠效应, 其散射谱所包含的信息比体材料更为丰富. 另外, SiGe 合金中的光学声子散射也能给出很多的信息. 我们利用喇曼散射对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 超晶格的热稳定性进行了研究. 理论和实验表明, 声学声子的散射谱主要反映了互扩散导致的界面特性的变化, 对应变的大小不敏感^[2]. 对光学声子的散射, 其峰位和强度既依赖于原子互混引起的组分分

* 本工作得到国家自然科学基金的资助

刘晓晗 1972 年生, 硕士生, 从事半导体的光学性质研究

黄大鸣 1957 年生, 教授, 从事半导体物理和器件应用研究

1995 年 12 月 11 日收到初稿, 1996 年 3 月 11 日收到修改稿

布的变化,也依赖于结构应变的大小.因此,利用喇曼谱,可以定量地分析超晶格结构的变化和调制,并可以区分界面互混和应变弛豫对声子散射特性的影响.

样品是在法国进口的 Riber-SSC 固态源分子束外延系统上生长的.结构为生长在 Si (100) 衬底上的 20 个周期的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 超晶格.为了使生长样品有陡峭的界面,生长温度为 400°C .超晶格中 Si 层和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层的厚度分别为 $d_1=22.2\text{nm}$, $d_2=3.9\text{nm}$. Ge 的组分 x 为的 0.50. 样品在 700°C 和 800°C 下退火 10 分钟以获得不同的结构调制.测量喇曼谱的激发光源为 Ar^+ 激光器的 488.0nm 线.由 Jobin-Yvon U1000 双单色仪分光,并由光子计数器记录.

对界面陡峭的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 超晶格,Lockwood 等已在实验上对折叠纵声学 (FLA) 声子的光散射特性作了比较详细的研究^[3,4].从理论上也可以计算 FLA 声子的色散关系和散射强度,其结果能和实验定量地符合^[5,6].对于界面由于互扩散而展宽的超晶格,我们已对 FLA 声子的色散关系和各级散射强度作了定量的计算^[7].

图 1 给出了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 超晶格的光散射谱中声学模部分,即 FLA 声子的散射谱.其中图 1a、1b 和 1c 分别对应于生长态、 700°C 和 800°C 下退火 10 分钟的样品.对生长态样品,散射谱中可分辨出 $p=0, -1, 1, -2, 2, -3$ 等各级 FLA 散射峰.对应不同 p 的各级模的散射峰位可由理论计算精确给出^[7],并与测量结果一致.各级散射峰的强度也与理论计算结果很好的相符.值得注意的是,对应于实验中所用的样品,散射波矢 $q=0.93(\pi/d)$, (d 为超晶格的周期),靠近超晶格布里渊区的边界,因此 p 和 $-p$ 级 FLA 模的散射强度不再相等^[5,6].

对于退火的样品,与生长态样品比较,各级 FLA 峰强度变小,而且级次越高峰强下降得越快.另外,可以观察到,退火后每一对双峰的裂距变小.对第一对双峰(对应于 $p=0$ 和 -1 两个峰),在 800°C 下退火,其裂距由生长态样品的 1.33cm^{-1} 减小到 0.94cm^{-1} .理论计算表明,第二和第三对双峰裂距随界面展宽下降的更快.由于峰裂距减小到谱仪的分辨率 (0.8cm^{-1}) 以下,故在实验上表现为两个分离的峰逐步变成了一个不对称的峰,如图 1b 和 1c 所示.其结果是与理论预计相一致的.(定量的裂距值可以通过解谱得到).

通过实验测量结果和理论计算^[7]的比较,可以从喇曼谱中各级散射峰的强度变化或者双峰的裂距来得到退火后样品的界面展宽.对于 700°C 和 800°C 退火 10 分钟的样品,我们分别得到界面展宽 $d_0=1.2\text{nm}$ 和 2.2nm . (d_0 为两倍的扩散长度,即 $2(Dt)^{1/2}$, D 和 t 分别为扩散系数和扩散时间^[7]).可以看出在 800°C 10 分钟退火下,界面展宽 (2.2nm) 与 SiGe 层的厚度 (3.9nm) 相近.由原子互扩散引起的界面展宽对 FLA 声子特性的影响是严重的.

图 2 给出了同一组样品的光学声子的喇曼散射谱.谱图主要由 4 个峰组成,即来自 SiGe 合金层中的 Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 峰和来自 Si 层(盖帽层及衬底)中的 Si 峰.对于没有应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金, Brya 和 Renucci 等已经定量地给出了喇曼峰位随合金组分的变化关系^[8,9].对于在 Si(100) 衬底上共度生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金,由于受到 (001) 方向上的双轴应变,三个合金峰位将向高波数方向移动^[10],其移动量由下式给出^[11]:

$$\Delta\omega = 1/2\omega_0(P\epsilon_{\perp} + 2Q\epsilon_{\parallel}) \quad (1)$$

其中 ω_0 为无应变时的喇曼频移; P 和 Q 为相关的形变势; ϵ_{\perp} 和 ϵ_{\parallel} 分别为垂直和平行方向的应变,满足 $\epsilon_{\perp} = -2C_{12}/C_{11}\epsilon_{\parallel} = 0.76\epsilon_{\parallel}$ ^[10], C_{11} 和 C_{12} 为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金弹性模量的分量.对于共度生长在 Si 衬底上的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金,有 $\epsilon_{\parallel} = -0.0416x$, x 为合金层中 Ge 的组分.利

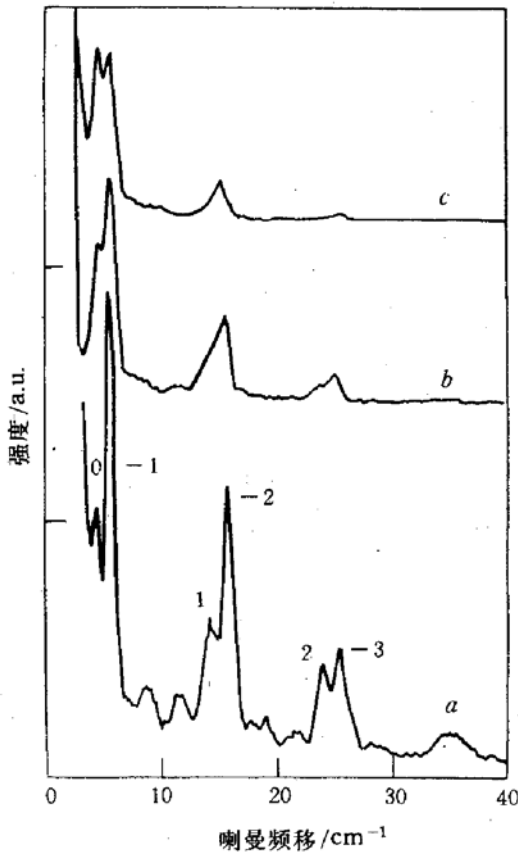


图1 样品的折叠纵声学声子的光散射谱
(a)为生长态；(b)和(c)分别为
700°C和800°C退火10分钟。

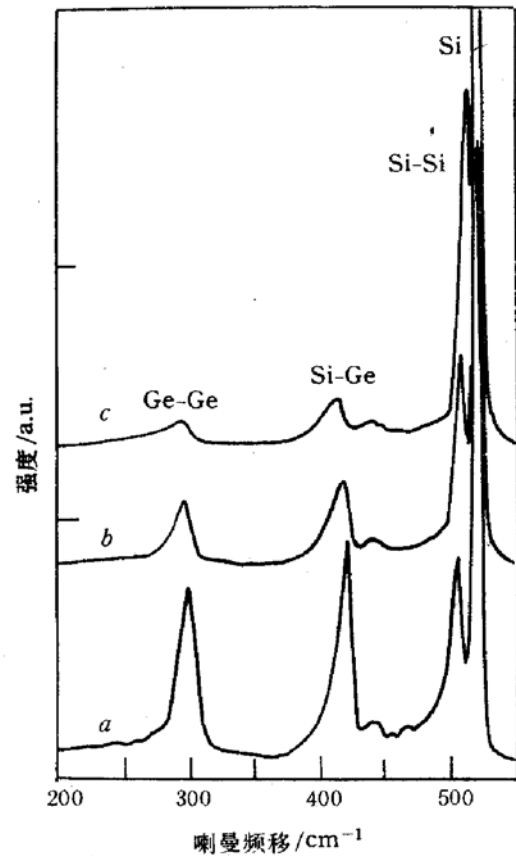


图2 样品光学声子光散射谱
(a)为生长态；(b)和(c)分别为
700°C和800°C退火10分钟。

用(1)式,可以计算由应变引起的喇曼频移的移动。 P 和 Q 的值取自文献[12]。其结果为:对于Si-Si峰, $\Delta\omega = 31.8x(\text{cm}^{-1})$ [13];对于Ge-Ge峰, $\Delta\omega = 16.9x(\text{cm}^{-1})$;对于Si-Ge峰, $\Delta\omega = 26.5x(\text{cm}^{-1})$ 。

考虑合金组分和应变两个因素,我们得到完全应变下三个合金峰位随Ge组分 x 的变化关系,如图3所示。其中实线表示完全应变下三个合金峰的峰位,虚线表示应变完全弛豫时(即无应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金)的峰位。在实线和虚线之间的区域表示部分弛豫。

为了定量地分析测量结果,我们把图2中各条谱线的峰位值标于图3中。在这样做时,我们假设原子扩散导致的 x 的变化可以用一个新的平均组分来表示。对退火的样品,选取合适的 x 从而使测量的三个峰位与图3的计算结果自恰。结果表明:(1)在700°C和800°C退火10分钟后,合金层中的Ge的平均组分 x 由0.50分别减小到0.40和0.30,说明原子互扩散非常显著。这一结果是与声学声子谱的结果相一致的,也是与光学声子散射峰的相对强度变化相一致的[8]。(2)所有的测量峰位值都靠近实线,表明即使在800°C下退火10分钟,该超晶格还是接近完全应变的,即样品没有明显的晶格弛豫。

为了证实超晶格的应变弛豫确实很小,我们也对样品进行了X射线衍射测量。与生长态样品比较,各级衍射卫星峰的强度随样品的退火发生了明显的变化,说明由于退火引起的界面展宽非常严重。然而,退火样品中超晶格零级卫星峰的最大峰位移动仅为130秒,该值对应于应变弛豫量约为16%,表明应变弛豫确实是很小的[14]。

合金超晶格的结构稳定特性与样品的结构参数关系不是很大。与已经报道的合金超晶

格的结果^[15]比较,虽然[15]中样品的层厚和合金组分很不一样,但退火对应变弛豫的影响是和我们的结果一致的。(对[15]中的样品,在800℃下退火30分钟,应变弛豫量为43%)。与之相反,合金超晶格的结构热稳定性特性与短周期 Si_m/Ge_n 超晶格的结果^[16]很不一样。文献[16]报道,对 Si_6/Ge_2 短周期超晶格,在700℃下退火10分钟,应变的弛豫已超过60%。与短周期超晶格比较,为什么合金超晶格的应变在热退火下不容易弛豫,是否可能与应变弛豫是以超晶格作为整体发生的这一现象^[17]有关,值得进一步研究。

对不同温度下生长的 SiGe/Si 超晶格的研究表明,热退火下应变弛豫特性与超晶格的生长温度有关。随着生长温度的提高,在同样的热退火条件下,应变弛豫量将增加^[14]。

结论 利用喇曼散射谱研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 合金型超晶格的结构热稳定性。对超晶格中折叠声学模和各类光学模的散射谱所作的定量分析表明:在800℃下退火10分钟,该超晶格中由于原子互扩散引起的界面展宽已经非常严重;相比之下,晶格弛豫的大小与材料的生长条件有关。对较低温度(400℃)下生长的超晶格,晶格弛豫量并不大,仅为16%。同时,我们也从理论上证实并且在实验上观察到:折叠声学模的带隙随超晶格界面展宽而减小。

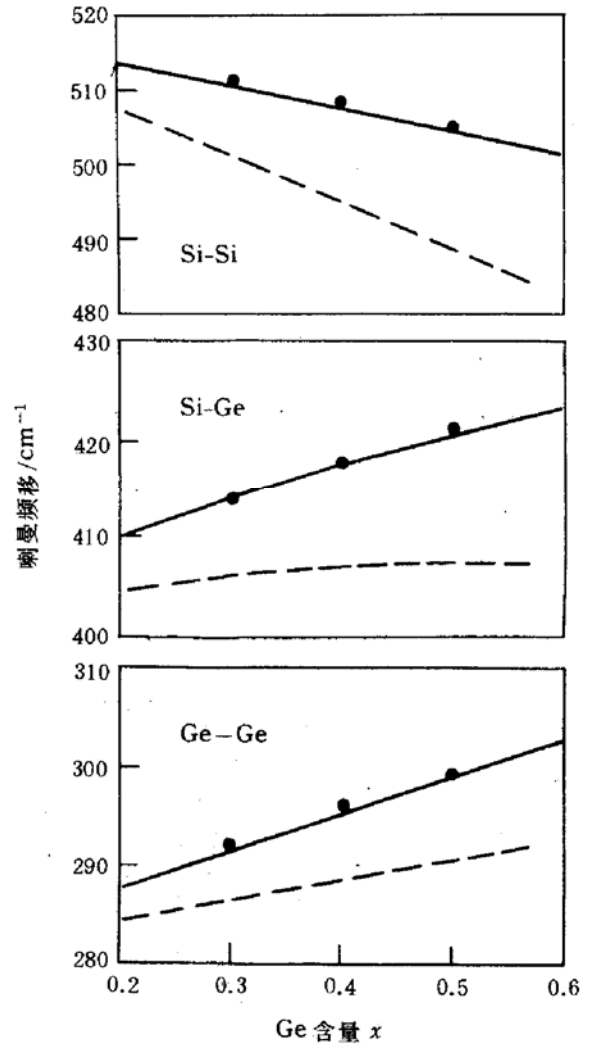


图3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金喇曼峰位随Ge组分 x 的变化关系

实线表示完全应变下三个合金峰的峰位;虚线表示应变完全弛豫时(即无应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金)的峰位,实线和虚线之间的区域表示部分弛豫,●是实验值。

参 考 文 献

- [1] P. A. Soref, Proc. IEEE., 1993, **81**: 1687.
- [2] Jian Zi, Kaiming Zhang and Xide Xie, Phys. Rev., 1992, **B45**: 9447.
- [3] D. J. Lockwood, M. W. C. Dharma-wardana, J. -M. Baribeau *et al.*, Phys. Rev., 1987, **B35**: 2243.
- [4] P. X. Zhang, D. J. Lockwood, H. J. Labbe *et al.*, Phys. Rev., 1992, **B46**: 9881.
- [5] B. Jusserand, D. Paquet, F. Mollet *et al.*, Phys. Rev., 1987, **B35**: 2808.
- [6] J. He, B. Djafari-Rouhani and J. Sapriel, Phys. Rev., 1988, **B37**: 4086.
- [7] Xiaohan Liu, Daming Huang, Zuimin Jiang *et al.*, Phys. Rev., **B53**, 15 February, 1996.
- [8] M. A. Renucci, J. B. Renucci and M. Cardona, Light Scattering in Solid, 1971: 326.
- [9] W. J. Brya, Solid State Commun., 1973, **12**: 253.

- [10] F. Cerdeira, A. Pinczuk, C. Bean *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1984, **45**: 1138.
- [11] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak *et al.*, Phys. Rev., 1972, **B5**: 580.
- [12] Z. Sui, I. P. Herman and J. Bevk, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**: 2351.
- [13] B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 3177.
- [14] 黄大鸣, 刘晓晗, 蒋最敏, 等, 光散射学报, 1996年, 待发表.
- [15] D. J. Lockwood, J. -M. Baribeau and P. Y. Timbrell, J. Appl. Phys., 1989, **65**: 3049.
- [16] J. M. Baribeau, R. Pascual and S. Saimoto, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1502.
- [17] R. J. Hauenstein, B. M. Clemens, R. H. Miles *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1989, **B7**: 767.

Structural Stability of SiGe/Si Strained-Layer Superlattices

Liu Xiaohan, Huang Daming, Wang Donghong, Jiang Zuimin,
Zhang Xiangjiu and Wang Xun

(Physics Department and Surface Physics Lab, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 11 December 1995, revised manuscript received 11 March 1996

Abstract The structural thermal stability of SiGe/Si strained-layer superlattices has been investigated by Raman scattering spectroscopy. The quantitative analysis of Raman spectra from folded acoustic phonons and optical phonons in superlattices suggests that the interface width introduced by atom interdiffusion is comparable with the SiGe layer thickness under the condition of 800°C 10-minutes thermal anneal. In contrast, the strain relaxation depending on the growth temperature of the superlattice is only 16% for the sample grown at 400°C under the same annealing condition. It is also observed that the gaps of the folded longitudinal acoustic modes near the Brillouin mini-zone edges shrink with interface width, as predicted by the theoretical calculation.

PACC: 7830, 7865, 6320D