

# 硅锗分子束外延层表面形貌的扫描 隧道显微镜研究\*

周铁城 蔡群 朱昂如 董树忠 盛篪 俞鸣人 张翔九 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

**摘要** 本文用扫描隧道显微镜(STM)在大气环境中对硅分子束外延生长的一系列样品表面进行了形貌研究。在实空间观测到硅衬底上异质外延生长锗的初期表面形成锗岛, 在检测外延生长层表面质量方面对反射式高能电子衍射(RHEED)和扫描隧道显微镜进行了比较。

**PACC:** 6114H, 6116P, 6150J

## 1 引言

硅分子束外延的兴起一个重要原因是它与已有的超大规模集成电路工艺有很好的相容性。用分子束外延制作的 GeSi/Si 异质结和超晶格在微电子学和光电子学领域方面发现许多重要的应用价值。理论计算指出 Ge/Si 超薄超晶格可能具有准直接带隙, 利用 Ge/Si 超晶格某些结构的子带跃迁可实现远红外探测<sup>†</sup>。原子层数皆为奇数的  $Ge_{2n+1} \cdot Si_{2n+1}$  超薄超晶格显示光学非线性效应。这些结果表明锗硅材料存在一些与硅的体材料不同的新奇特性, 从而可开辟光电子器件的新应用。用硅分子束外延技术制成的异质结双极型晶体管具有很高的截止频率, 这将使 Si 在高速器件方面的应用得以与 GaAs 相匹敌。

Ge/Si 超薄超晶格的结构对光学性质有较大影响<sup>[1]</sup>, 对光学二次谐波还会影响其干涉位相。为了提高红外探测器的量子效率, 也要求 GeSi/Si 异质结的外延层较薄。在光学应用中, 由于通常使用的面积都比较大, 因此要求薄层生长在较大面积内具有良好的表面几何形貌。

通常在分子束外延系统中, 控制生长过程并表征表面结构的传统技术是反射式高能电子衍射(RHEED)。这种技术可以作原位的实时测量, 以监控外延层的生长速度和考查原子级的表面平整度, 特别是 RHEED 强度振荡锁相外延(PLE)<sup>[2]</sup>, 可以精确控制逐层的生长。这种技术已获得很大成功。但是衍射方法测量晶体结构, 是一种倒空间测量手段, 因而 RHEED 只对长程有序的结构有效, 表面局域的缺陷和杂质结构信息则不能

\* 国家自然科学基金资助项目

1992 年 9 月 18 日收到初稿, 1993 年 1 月 7 日收到修改稿

† 本实验室在有关单位协助下, 已制成  $Ge_xSi_{1-x}/Si$  异质结远红外探测器。其工作波长可达  $12\mu m$  以上,  $50K$  时, 探测率  $D_{3,3K} > 2 \times 10^8 cmHz^{1/2}W^{-1}$ 。

提供,从而无法了解表面结构的总体状况。此外,衍射运动学测量很难获得定量的结果,虽然从 RHEED 的劳厄斑形状可以判断表面的平整度。例如从极不平整表面得出点状衍射斑,到平整度改善时,则形成愈来愈细长的衍射条纹(菊池线);而对高度平整的表面却又出现明锐的劳厄斑<sup>[3]</sup>。我们在实验中经常发现缓冲层生长前后 RHEED 提供的条纹图样几乎没有区别,而事实上缓冲层生长后表面形貌的改善是不容置疑的<sup>[4]</sup>。为了进一步观察外延生长表面的细节情况,用扫描隧道显微镜(STM)作为互补技术进行观察是很有意义的。这种实空间的高分辨表面测量技术可全面了解表面形貌,对表面平整度亦可提供定量的结果,从而加深 RHEED 功能的理解。

## 2 实验

### 2.1 MBE 系统

分子束外延生长(MBE)由 Riber SSC 电子束蒸发系统来实现。生长室的背景压强 $\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa,生长时的压强 $< 1 \times 10^{-6}$ Pa。衬底采用 n 型单面抛光 Si(100) 硅片,其尺寸为  $\phi 37 \times 0.4$  mm,电阻率为  $6-10\Omega \cdot \text{cm}$ 。样品清洗步骤参照 Shiraki 方法<sup>[5]</sup>,即经多次氧化腐蚀后在样品表面形成防碳沾污的薄氧化层。样品经干燥后装入真空室。先将样品加热至  $850^\circ\text{C}$ ,退火 10min 以去除表面的薄氧化层,此时 RHEED 图样呈现线状的( $2 \times 1$ )再构;然后降温至  $550^\circ\text{C}$  生长  $100\text{nm}$  左右的硅缓冲层以提高表面平整度。最后样品降温至  $300-400^\circ\text{C}$  生长 Ge、GeSi 合金或 Ge/Si 超晶格。

### 2.2 STM 系统

外延片从真空室取出后,用金刚刀划下一小片装上铜样品座,样品表面与样品座之间电阻小于  $1\text{M}\Omega$ 。实验所用 STM 系统工作于大气环境,采用恒定电流模式。针尖与样品的粗逼近由计算机控制的步进马达和反馈回路完成,样品表面的扫描则由  $x, y, z$  三个相互独立的压电陶瓷构成的扫描器实现。实验中使用的针尖是用直径  $0.8\text{mm}$  的钨丝在  $2\text{M}$  的 NaOH 溶液中经交、直流电化学腐蚀而成。实验中 STM 主要工作参数为:偏压  $300\text{mV}$ ,隧道电流  $2\text{nA}$ ,扫描速率  $0.5\text{Hz}$ ,样品电势为正。实验数据由计算机采集并进行适当的图形处理。

## 3 实验结果

### 3.1 硅衬底上异质外延 Ge 的初期表面形成 Ge 岛

根据 Grunthaner 等人的结果<sup>[6]</sup>,用 Shiraki 方法清洗后的硅衬底在超高真空中加热到  $800^\circ\text{C}$  蒸去表面的薄氧化层后,表面形貌会变得粗糙。再生长  $100\text{nm}$  的硅缓冲层则可以使表面形貌起伏恢复到未去除氧化层前的水平。

利用作者自行设计的一个特殊装置<sup>[7]</sup>,在生长过缓冲层的硅衬底上再生长  $40\text{ML}$  的 Ge 以后,用钼片挡住样品的一部分,继续生长  $40\text{ML}$  的 Ge,此时保持样品旋转以提高样品表面的均匀性。这样就在同一衬底上获得了  $40\text{ML}$  和  $80\text{ML}$  Ge 的两个区域。我们还选取了同一衬底片上既未长 Ge 也未长过硅缓冲层(事先用钼片遮住)的部分作为对比。

以上三个不同区域在衬底片上的分布如图 1 所示。其相应表面的 STM 图像由图 2 所示。图 2(a) 是去除氧化层后硅衬底的表面形貌, 其表面起伏程度同 Grunthaner 等人的结果<sup>[4]</sup>相仿, 基本上都是几个 nm。图 2(b) 是 100nm 硅缓冲层上生长 80ML Ge 后的表面形貌图, 比起图 2(a) 要粗糙得多, 大约有 10—20nm 起伏。此时, RHEED 图样也由生长硅缓冲层后的线状变为明显的点状, Raman 散射测试结果也表明 Ge 层应力已经释放。尽管我们一直认为硅衬底上外延 Ge 超过 6 ML 就会导致应力释放形成 Ge 岛, 但在实空间中直接观测到这一现象却是第一次。从图 2(b) 中还可看到, Ge 岛的尺寸大小比较离散, 这是使继续生长较厚的 Ge 层也难获得良好的平整表面的重要原因。

对于硅缓冲层上生长 40 ML Ge 的表面也做了 STM 观察, 其基本特性与 80ML Ge 表面(图 2(b))相似。由于仅从三维形貌图来判别表面平整度只具有直觉的感观, 缺乏定量的表示, 作者在原有的图像处理程序上增加了一个计算表面起伏偏差的程序。图 1 中三个区域形貌起伏的偏差分别为:

$$\sigma_a = 9.5 \text{ \AA}, \sigma_b = 40.3 \text{ \AA}, \sigma_c = 11.3 \text{ \AA}.$$

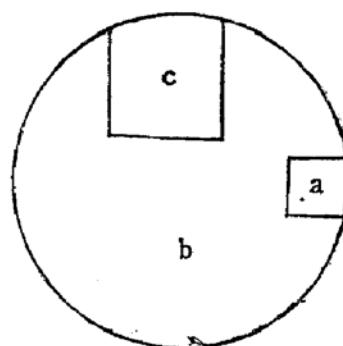


图 1 衬底片上三个不同区域的分布 其中 a 衬底(既未长硅缓冲层也未长 Ge), b 100nm 硅缓冲层上生长 80ML Ge, c 100nm 硅缓冲层上生长 40ML Ge

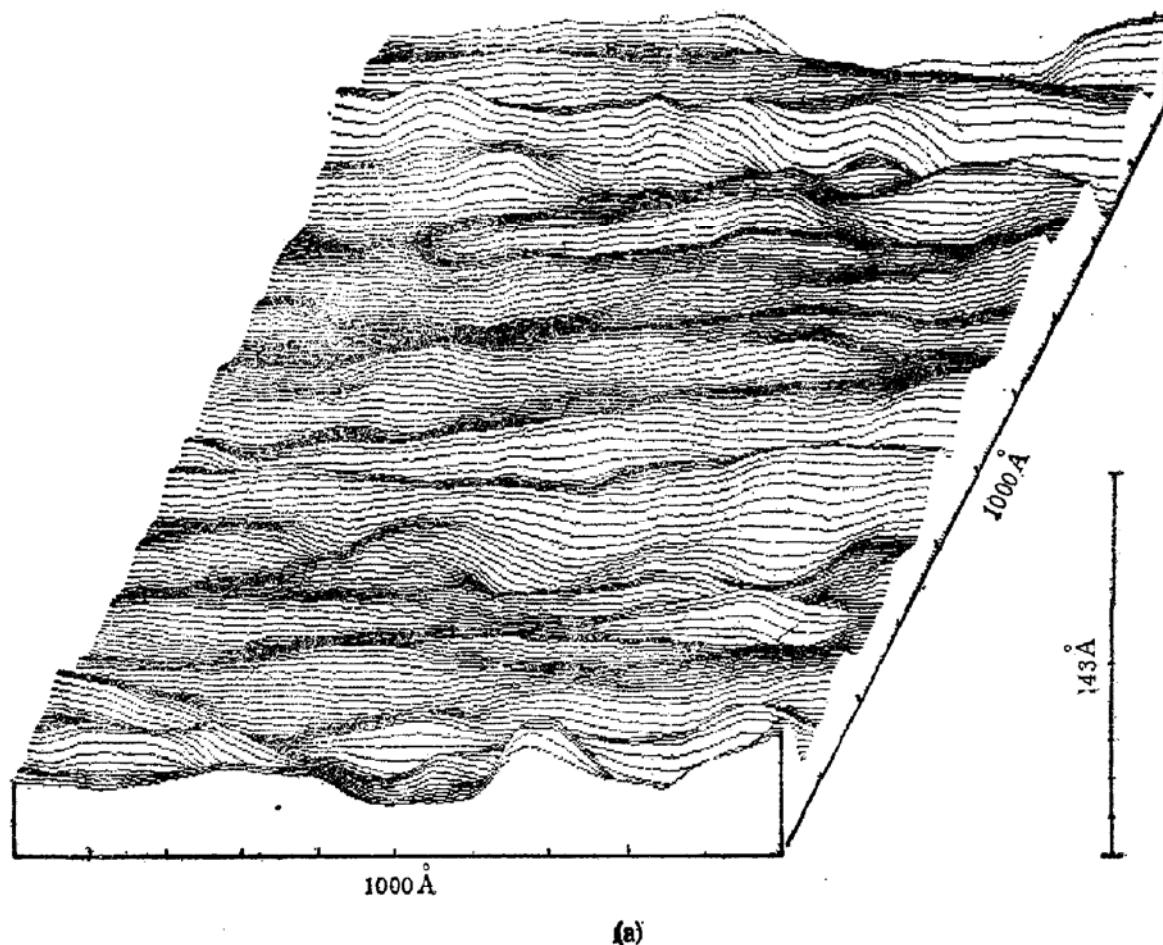


图 2(a) 去除氧化层后硅衬底的表面形貌

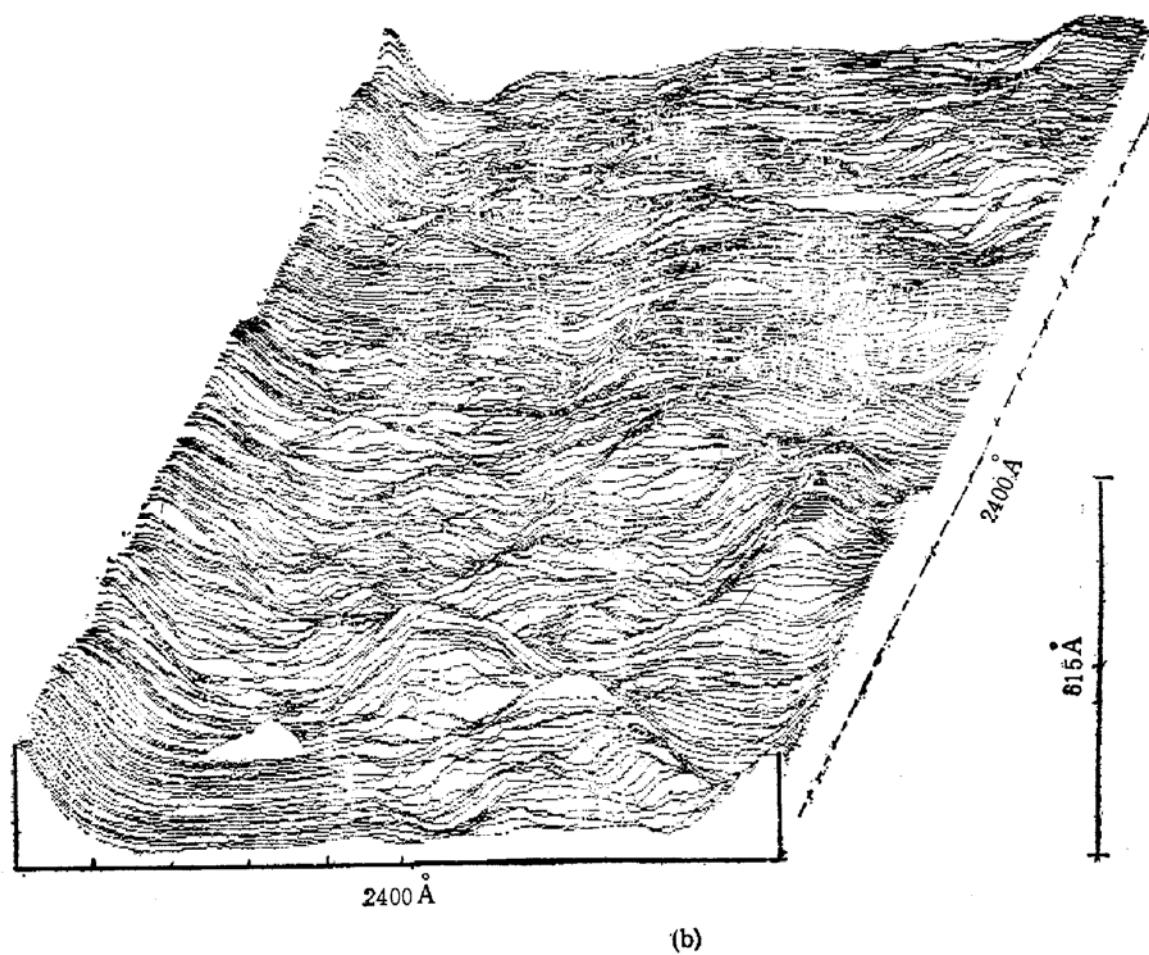


图 2 (b) 100nm 硅缓冲层上生长 80ML Ge 后的表面形貌

由此可见，硅缓冲层上生长 40 ML Ge 后表面平整度已经变差，而继续生长 40 ML 的 Ge，平整度变得更差 ( $\sigma_b > \sigma_e$ )。由于生长硅缓冲层可以提高表面平整度， $\sigma_a$  和  $\sigma_e$  相差不大是容易理解的。

### 3.2 STM 与 RHEED 两种结果的比较

RHEED 是一种倒空间观测手段，从其衍射图样只能定性地判别相对大的表面形貌质量；而 STM 这种实空间观测手段却可以提供局域表面结构信息，弥补 RHEED 的不足。

图 3 是硅缓冲层上生长了约 200 nm 厚  $Ge_{0.4}Si_{0.6}$  合金层的表面 STM 像。通常认为，硅上生长组份为  $x = 0.4$  的 GeSi 合金，有一个小于 20 nm 的临界厚度；超过这一厚度，外延层的应力开始释放，表面形貌随之变差。在上述外延层的生长过程中，用 RHEED 做原位监测，发现衍射图样在外延层厚超过 10 nm 后便逐渐变为点状；继续生长到 200 nm，RHEED 图样逐渐变为明显的线状，然而衍射图样的对比度比生长前的要差。但图 3 的结果显示，样品的局域表面可以相当平整，在一块大于  $100\text{nm}^2$  的区域内基本上没有大起伏；但在有些地方却存在高达几十 nm 的“小山包”，由此算得表面起伏偏差仍高达 5.11 nm。这种状况相当于较差的多台阶表面结构，从而导致 RHEED 较差的线状图样。这种结果还表明平坦与起伏二者表面积之比对衍射图样也有重要影响。比如硅上生长 80ML Ge 的偏差只有 4.03 nm，但由于起伏散布面广，因而 RHEED 图样就是点状的。

对于用 RHEED 强度振荡锁相外延 (PLE) 长出的  $Ge_xSi_2$  样品，我们也用 STM

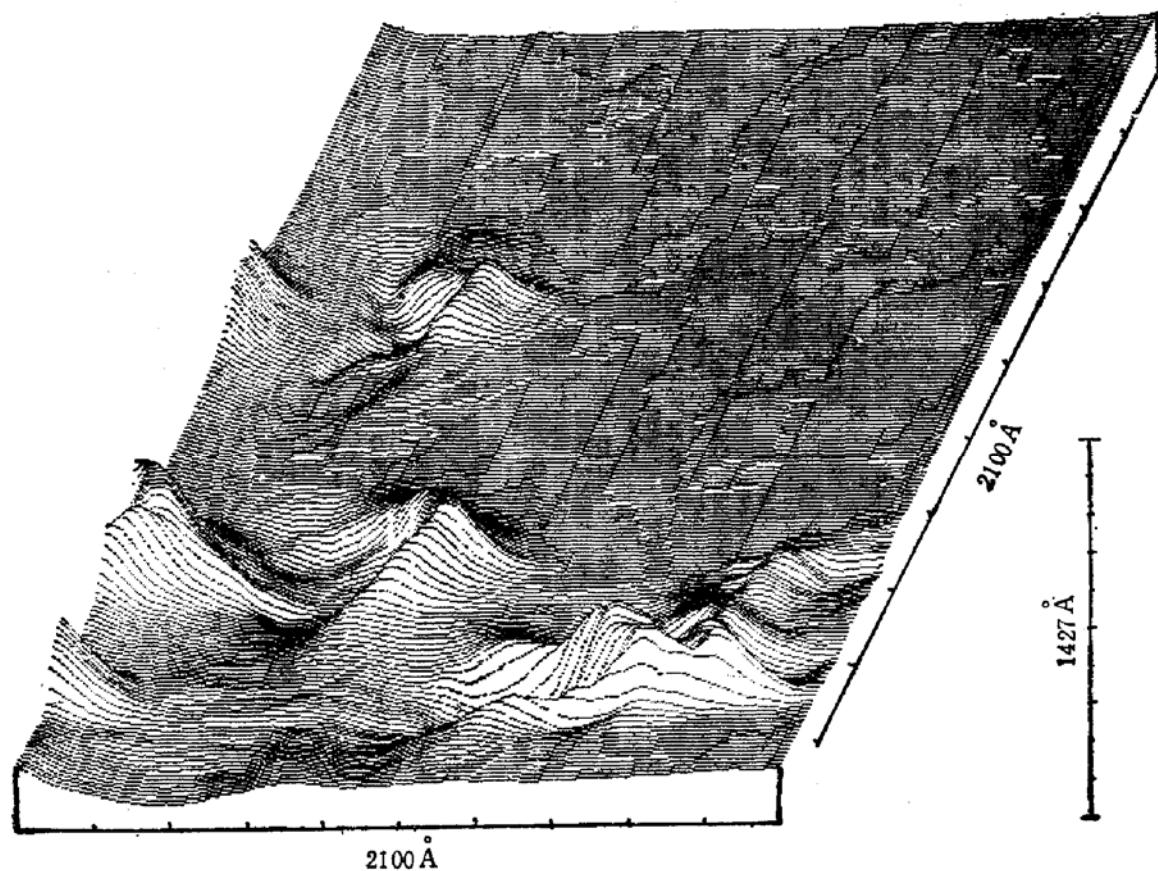


图3 硅缓冲层上生长了约200nm  $\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$  合金层后的表面形貌 STM 像

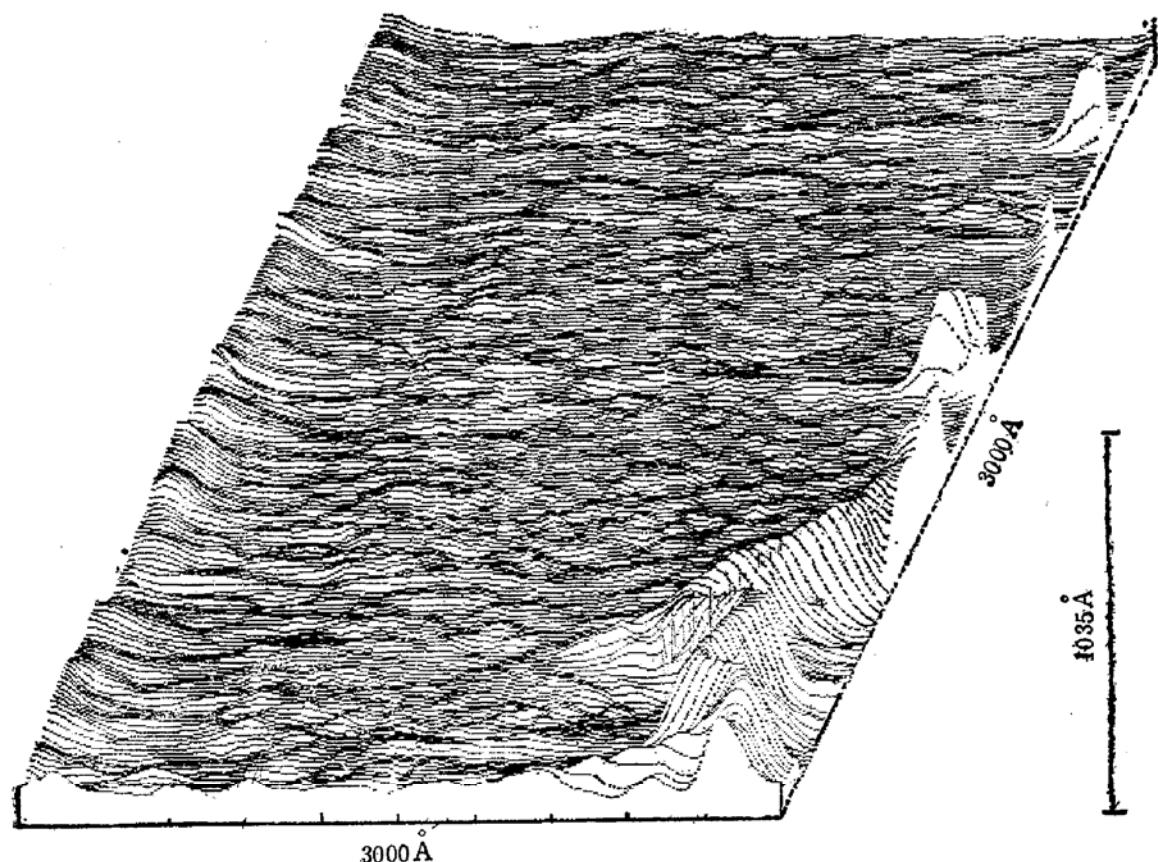


图4 RHEED 强度振荡锁相外延样品  $\text{Ge}_2\text{Si}_2$  的表面形貌

进行了观察。通常认为只有原子级平整的表面才能产生 RHEED 强度振荡，所出现的强度周期性变化对应于表面原子台阶密度的周期性变化。而在图 4 中，不仅可看到大面积的平坦表面，同时还可看到少量的起伏“小山包”。这些小山包会降低周期振荡的幅度，但不至于立即使振荡停止；这一结果也证明了振荡逐渐阻尼的机理。

由 STM 和 RHEED 二种结果的比较可以看到，STM 能提供外延生长表面形貌结构的细节情况，具有高分辨的特点。但 RHEED 也有 STM 所不具备的优点，它束斑尺寸较大，可在外延生长过程中进行原位监测，对生长起实时指导作用，这一点对于分子束外延生长是十分重要的。

## 4 讨论

实验中所用 STM 是用高定向热解石墨（HOPG）定标的。由于 STM 实际所测的是表面局域电子态密度，因此其表面局域导电率的差异将影响所测得的形貌。对于大气中工作的 STM，由于半导体样品表面活性较大，一旦暴露大气，发生氧化过程在所难免。但是这种表面氧化层具有层状生长的特点，而且由于致密氧化层的保护作用，其厚度一般只有几个 nm，因此我们认为表面氧化层的存在对表面形貌结果没有较大的影响，即假设硅表面的自然氧化层是均匀的。根据测得的图 2(a) 与 Grunthaner 等人的结果<sup>[4]</sup>相比较，可以认为这种假设是合理的。

由于所采用的 STM 横向扫描范围最大为  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ，为了使所测得的 STM 形貌图像具有代表性，可与 RHEED 结果比较，实验中一般要在样品表面取几个不同点”进行扫描取样。尽管不同取样点的形貌像有所差异，但表面起伏高度偏差的离散程度并不大。下面是同一外延片上四个不同取样点的表面起伏偏差值：

$$\sigma_1 = 2.66 \text{ nm}, \sigma_2 = 2.88 \text{ nm}, \sigma_3 = 3.10 \text{ nm}, \sigma_4 = 3.99 \text{ nm}$$

其平均值  $\bar{\sigma} = 3.11 \pm 0.42 \text{ nm}$ ，相对偏差为 14%。

在测量过程中也出现针尖不能很好地跟踪样品表面的现象。这主要是因为半导体样品表面电阻率较大，造成局部隧道状态不稳；而且表面氧化层的存在对此也有一定的影响。这种不稳定状态只是偶而出现，对本工作的结论并没有实质性影响。

## 5 结语

用大气中工作的 STM 证实了 Ge 在硅衬底上异质外延的生长初期将在表面形成 Ge 岛。通过 RHEED 和 STM 结果的对照，指出：作为检测外延生长层表面质量的两种手段，STM 可以提供直观的实空间表面形貌，而 RHEED 则可以在生长过程中进行原位监测。RHEED 与 STM 取长补短配套使用，将对 MBE 的样品生长及表面质量检测起重要作用，使我们对表面形貌的了解更为全面。本实验中因氧化层引入所可能带来的问题还需要做进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] R. J. Turton and M. Jaros; *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**: 1986; *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 767.
- [2] T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai and T. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**: L657.
- [3] M. G. Lagally, D. E. Savage and M. C. Tringides; "Diffraction from disordered surface: an review" in "Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surface", P. K. Larsen and P. J. Dobson eds., Plenum Press, 1988, P139.
- [4] P. J. Grunthaner *et al.*, *Thin Solid Films*, 1989, **183**: 197.
- [5] A. Ishizaka, K. Nakagawa and Y. Shiraki; *Proc. 2nd Intern. Symp. on MBE and Related Clean Surf. Tech.*, Tokyo, Japan, 1982, P183.
- [6] 周铁城, 复旦大学硕士论文, 1991.

## Morphology Characterization of Si-MBE Epilayer Studied by STM

Zhou Tiecheng, Cai Qun, Zhu Angru, Dong Shuzhong, Sheng Chi,  
Yu Mingren, Zhang Xiangjiu and Wang Xun

*(State Key Lab. of Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)*

**Abstract** This paper presents some results on the morphology of silicon molecular beam epitaxially grown Si and Ge MBE samples studied by Scanning Tunneling Microscopy in air. We observed the Ge islands on the surface during the initial stage of the heteroepitaxy of Ge on Si substrate, and the comparison between Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) as morphology characterization methods has been done.

**PACC:** 6114H, 6116P, 6150J