

用喇曼光谱表征锗硅应变层超晶格

徐建国 王建宝 盛 篓 孙恒慧

(复旦大学物理系, 上海)

郑思定 姚文华

(复旦大学测试中心, 上海)

1989年11月21日收到

对 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格的喇曼光谱研究表明, 这类样品中各层间的应力分配取决于缓冲层组分。合金层中的 Ge-Si 峰峰移 $\delta\omega$ 随组分 x 或应变 ϵ 作线性变化。对 Ge_n/Si_n (n 为原子层数)超晶格的喇曼光谱研究表明, 在 $n = 4$ 的超薄层超晶格中, 锗硅界面互混程度较小, 并发现样品的生长温度对其质量有决定性影响。

主题词 应变层超晶格、喇曼光谱、应力、界面互混

一、引言

在制造半导体超晶格时要求两种材料具有良好的结晶学相容性和化学相容性。已知锗和硅的化学相容性最好, 即两种材料界面不易发生显著的扩散或互混, 可以形成陡变的界面。但锗的晶格常数较硅大 4.2%, 因此锗硅组成的是晶格失配系统。当晶格失配超过 1% 时, 两种材料之间将产生巨大的应力, 使界面处形成大量的缺陷。近几年来, 由于分子束外延技术的进步, 使晶格失配系统共度生长应变层超晶格已成为可能^[1]。共度生长或称赝晶生长, 当外延层厚度小于临界厚度时, 依靠外延层晶格受到应力调节晶格常数, 可以在锗硅界面处形成大体完整的四面体键, 基本消除失配位错。目前用分子束外延法已可以生长出二种类型的锗硅应变层超晶格: (1) 用薄层的锗和硅交替排列而成的 Ge/Si 超薄型超晶格^[2,3]。 (2) 用硅和 Ge_xSi_{1-x} ($0 < x < 1$) 合金交替排列而成的 Ge_xSi_{1-x}/Si 合金型超晶格^[4]。这两类新型的半导体材料具有独特的电学和光学性质^[5], 并已制成一些可以与硅集成电路工艺相容的半导体器件原型, 因而它作为半导体超晶格材料中新崛起的一支而受到很大的重视。对于应变层超晶格, 应变的大小和分配是决定或调节超晶格特性的一个重要参数。有多种实验方法可用来确定超晶格中的应变情况, 其中喇曼光谱具有迅速、无损伤的特点。本文将从喇曼光谱的峰位、峰高及声子模式等方面的信息, 较全面地分析材料中应力、应力分配及界面互混情况。

二、实验

样品制备是在 Riber SSC 超高真空电子束蒸发系统中进行的。生长 Ge_xSi_{1-x}/Si 超

晶格时，采用 Ge 源和 Si 源的共蒸发来形成，控制源的束流大小来获得适当的成分，厚度则用石英晶体振荡器监控。在生长超薄型 Ge_x/Si_n (n 为锗、硅层的原子层数) 超晶格时，除了用石英晶体测厚外，还采用反射高能电子衍射(RHEED)的强度振荡来精确控制锗、硅层的原子层数。样品的具体生长方法已另外报道^[6,7]。表 1 和表 2 列出了两类超晶格测试样品的结构参数。 Ge_xSi_{1-x}/Si 合金型超晶格样品，除了改变其合金组分外，还选用了硅和 $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 二种不同材料作为缓冲层，以获得不同的应力分配。有些样品长有盖帽，盖帽与缓冲层为同一种材料。表 2 中的样品 b 为 $4\{5[Ge_4/Si_4]/Si(150\text{ \AA})\}/Si(100)$ 代表 $Si(100)$ 面上生长 5 个周期的 Ge_4/Si_4 超薄型超晶格，然后生长 150 \AA 的硅层，再在其上重复前面的过程 4 次，这样就获得了 4 个有硅夹层的超薄型超晶格。样品 a、d 和 e 结构类似，但 a 和 e 没有硅夹层。样品 c 是合金型超晶格样品，为了对测试结果进行分析和比较，我们把它列在其中。

表 1 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格样品

编号	缓冲层盖帽材料	组分 x	合金层厚 (nm)	硅层层厚 (nm)	重复周期	盖帽厚度 (nm)	缓冲层厚 (nm)
1	Si	0.1	7.5	21.5	17	0	100
2	Si	0.24	5.0	21.5	20	0	100
3	Si	0.5	5.0	30.0	30	0	150
4	Si	0.6	4.5	21.0	20	0	100
5	$Ge_{0.5}Si_{0.5}$	0.5	10.0	10.0	20	100	150

注：衬底均为 $Si(100)$ 。

表 2 Ge_x/Si_n 超晶格样品

编号	结 构	缓冲层及盖帽材料	盖帽厚度 (nm)	缓冲层厚 (nm)
a	$8(Ge_4/Si_4)/Si(100)$	Si	2	100
b	$4[5(Ge_4/Si_4)/Si(150\text{ \AA})]/Si(100)$	Si	0	100
c	$20\{Ge_{0.5}Si_{0.5}(50\text{ \AA})/Si(150\text{ \AA})\}/Si(100)$	Si	15	100
d	$10\{5[Ge(5\text{ \AA})/Si(5\text{ \AA})]/Si(220\text{ \AA})\}/Si(100)$	Si	0	100
e	$5(Ge_2/Si_2)/Si(100)$	Si	30	300

实验测量用 Spex Raman log-5 型喇曼散射光谱仪。激发光源为氩离子激光器的 488 nm 谱线。激光器输出功率 400 mW ，经球面透镜聚焦之后，照射在样品上的激光功率不大于 50 mW 。为了降低样品的温升，激光聚焦后又适当地散焦^[8,9]。测量采用背散射组态(配置)，探测系统为光电倍增管。所有测试均在室温下进行。

三、实验结果及讨论

1. Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格的应力和应力分配

Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格各样品的典型喇曼光谱如图 1 所示，其中 A 类和 B 类分别是以 Si

和 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 为缓冲层的样品的喇曼光谱。图中 300cm^{-1} 、 420cm^{-1} 及 500cm^{-1} 附近的三个峰分别对应于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层中的Ge-Ge, Ge-Si及Si-Si键振动。A类样品(编号1~4)在 519cm^{-1} 处有很强的峰,这个峰主要来源于硅层^[10],以样品4为例由图1(a)观察可知,这个峰相对于硅体材料的硅声子峰没有发生明显的移动;图1(b)表明,B类样品(编号5)在 510cm^{-1} 和 519cm^{-1} 处出现了峰,用氩离子激光器的 514.5nm 谱线照射时, 519cm^{-1} 处的峰明显地显露出来(图1(c)), 510cm^{-1} 处的峰来源于硅层而 519cm^{-1} 处的峰来源于硅衬底^[11],即硅层中的硅声子峰相对于硅体材料的硅声子峰产生了移动。A类样品,仍以样品4为例,图1(a)中的Ge-Ge、Ge-Si及Si-Si三个合金峰相对于体材料 $\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ 相对应的合金峰^[12]都向高能方向有不同程度的移动;而图1(b)中,B类样品的合金层的Ge-Ge,Ge-Si和Si-Si三个峰与盖帽及缓冲层的合金峰无明显的区别,并且这三个峰与 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 体材料的三个相对应的峰^[12]相比峰位没有发生明显的移动。事实上,对A类样品,共度生长使合金层受到压应力而硅层不受应力,实验结果是硅层的声子峰未移动,合金层的三个峰移动,正是我们所预期的;对B类样品,预期与实验结果也是一致的,情况刚好同A类样品相反。这里定性地证明了共度生长时,应力主要集中在另与缓冲层不同种材料的层内。同时当峰位向高能方向移动时材料受到压应力,峰位向低能方向移动时,材料受到张应力。

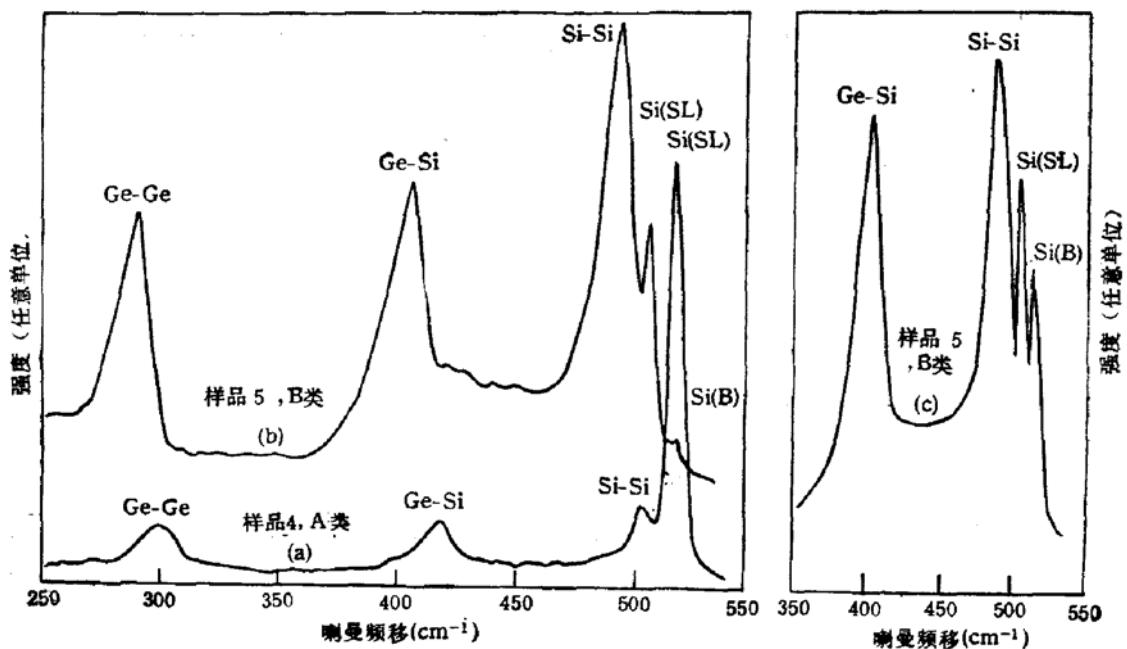


图1 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格样品的喇曼光谱
 (a) 样品4的喇曼光谱 (b) 样品5的喇曼光谱 (c) 激光波长 $\lambda_L = 514.5\text{nm}$
 时,样品5的喇曼光谱

A类样品中,超晶格合金层的喇曼峰位与同样组分的体合金同一模对应的峰位的差值我们记为 $\delta\omega$ 。按应变理论可知, $\delta\omega$ 与应变 ε 间有如下关系^[10]:

$$\delta\omega = b\varepsilon \quad (1)$$

系数 b 一般是应变 ε 或组分 x 的函数。这个函数关系对合金层中不同的模亦不同。

根据^[13]

$$\varepsilon = [a(x) - a(Si)] / a(Si) \quad (2)$$

$$\text{及 } a(x) = a(Si) + [a(Ge) - a(Si)]x = (1 - x)a(Si) + xa(Ge) \quad (3)$$

式中 $a(x)$ 、 $a(Si)$ 和 $a(Ge)$ 分别为 Ge_xSi_{1-x} 、Si 和 Ge 的晶格常数。由 $a(Si) = 0.54309\text{nm}$ 及 $a(Ge) = 0.56575\text{nm}$ 可得：

$$\varepsilon = 0.0416x \quad (4)$$

式(4)表明应变 ε 与组分 x 成线性关系。对 Ge-Ge, Ge-Si 和 Si-Si 三个模的 $\delta\omega$ 和 x 关系测量表明, Ge-Ge 和 Si-Si 峰 $\delta\omega$ 和 x 的关系较为复杂, 而 Ge-Si 峰的 $\delta\omega$ 和 x 有较好的线性关系, 如图(2)所示, 由图(2)得:

$$\delta\omega = 19.0x \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得:

$$\delta\omega = 4.6 \times 10^2 \varepsilon \quad (6)$$

即(1)式中的系数 b 对 Ge-Si 模而言是一个与应变 ε 或组分 x 无关的常数。这可能是由于 Ge-Si 模是一个局域振动, 因而材料组分对它的影响较小。利用(6)式中 $\delta\omega$ 与应变 ε 成线性关系, 通过 Ge-Si 模的频移 $\delta\omega$ 的测量, 直接可以得到 A 类样品合金层中应变大小的定量结果。

对于 B 类样品 5, 根据硅层中声子峰的频移 $\delta\omega$ 与应力 σ 之间的关系^[14]:

$$\sigma = 2.5(\text{kbar}/\text{cm}^{-1}) \cdot \delta\omega(\text{cm}^{-1}) \quad (7)$$

得到硅层中承受的应力为 22.5kbar。

2. Ge_x/Si_x 超薄超晶格的界面互混

Ge_x/Si_x 超薄超晶格的振动模特性, 最近才开始进行深入研究^[15~18]。Molinari 等^[19]的计算表明, 沿 (100) 方向生长的 Ge_x/Si_x 超晶格的 LO Ge-Si 模只有在界面处存在互混时, 才会出现。Alonso 等^[18]亦给出了类似的结果。可见测量 Ge-Si 峰相对于类 Ge-Ge 和类 Si-Si 峰的强度比可作为检测界面陡变的一个简单而有效的方法。高质量的 Ge_x/Si_x 超晶格要求有陡变的界面, 在保证外延薄层的晶体质量的条件下, 常用降低生长温度并配合其他条件来提高界面质量已获得一定的成功结果^[2,3,15]。因此这里将用上述方法来研究 Ge_x/Si_x 超薄超晶格的生长温度, 层厚控制等不同生长条件, 对锗硅界面互混的影响。

图 3 中 (a) 和 (b) 是典型的超薄超晶格喇曼光谱, 其中 300cm^{-1} , 400cm^{-1} 和 500cm^{-1} 附近的三个峰分别是类 Ge-Ge, Ge-Si, 和类 Si-Si 峰。类 Si-Si 峰被非常强的硅 519cm^{-1} 声子峰所掩盖, 但从硅声子峰底部两侧不对称性可估计它的存在。赵剑等人^[20]考虑应力及限制效应对以硅作为缓冲层的 Ge_x/Si_x 超薄超晶格的影响后, 计算得到硅的一级 LO 限制模在 500cm^{-1} 左右, Ge 的共振模在 300cm^{-1} 左右, 与本文的测试结果相符合。

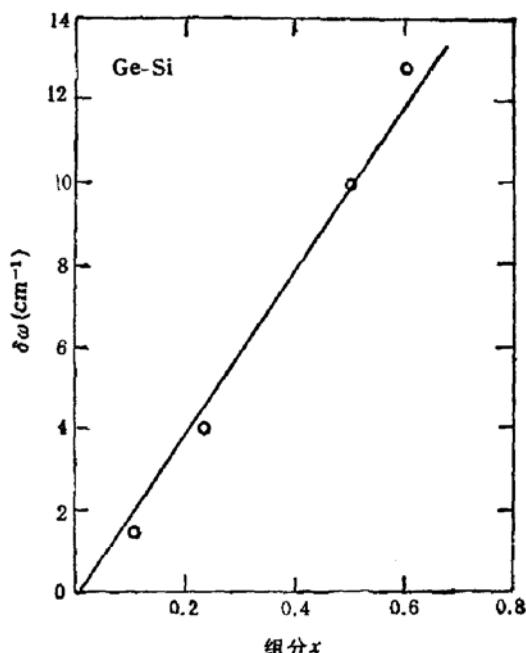


图 2 Ge-Si 峰峰移 $\delta\omega$ 与组分 x 的关系

二级模信号很弱,到目前为止在室温尚未能观察到^[18]。

样品 a、b 的喇曼谱中 Ge-Si 峰峰高相对于类 Ge-Ge 峰峰高之比不同,样品 a 比样品 b 大。这是由于样品 a 的生长周期多,而实际生长的非理想性,将使平均表面台阶密度增大,表面平整性变差^[21]。因此在超晶格间生长一较厚的硅夹层,可以改善锗硅界面的平整性,亦可提高测试信号的强度^[21]。样品 c 是 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 合金超晶格。将图 3(a), (b) 和 (c) 进行比较,发现三块样品的 Ge-Si 峰峰位基本一致。这说明样品 a 和 b 界面处的锗硅互混所形成的合金与 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金是有一定的类似。

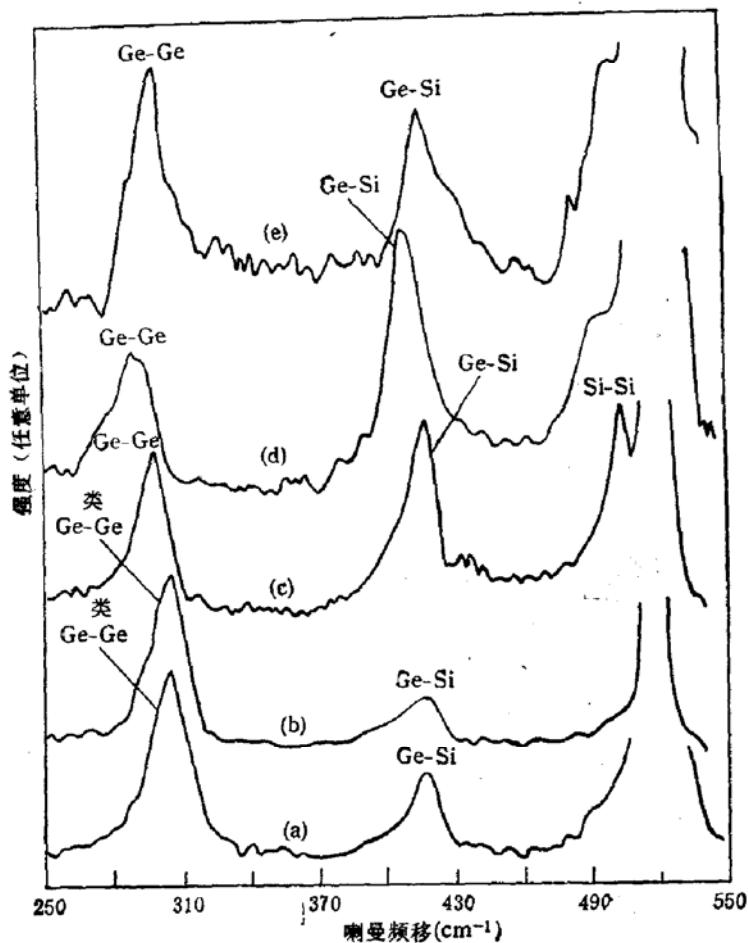


图 3 Ge_n/Si_n 超薄超晶格样品的喇曼光谱

样品 a 和 b 的生长温度为 380°C, 层厚用 RHEED 强度振荡监控; 样品 d 的生长温度为 680°C, 用石英晶体振荡监控层厚。样品 d 的喇曼光谱与样品 a、b 明显不同: (1) 310cm^{-1} 附近的峰峰位向低能方向移至 290cm^{-1} 附近。(2) Ge-Si 峰峰高大大增强, 比 Ge-Ge (或类 Ge-Ge) 峰峰高还要大。(3) 硅声子峰 (519cm^{-1}) 左侧出现了一个较强的小峰。这表明超晶格生长温度太高时, 超晶格界面互混是很严重的, 使较大范围的原子处于弱合金状态。若将样品 d 的喇曼光谱与样品 c 比较, 发现峰位也不相同, 各峰位能量均小于样品 c, 但比 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金体材料的各峰位稍大。陈可明等最近发现高温生长超晶格时会引进位错^[21], 这样应力会有一定的释放。样品 d 可能是这一情况。可见降低生长温度, 采用 RHEED 强度振荡监控层厚可以生长界面陡变的超薄超晶格。

Ge_2/Si_2 超薄超晶格的生长温度为 380°C, 层厚用 RHEED 强度振荡控制。对它进行了喇曼光谱测试。根据线性链模型估计, 类 Si-Si 和类 Ge-Ge 峰相对于样品 a、b 都应有较大的移动。由图 3(e) 可知各峰的峰位移不大, 而且与样品 c 的峰位大略一致。这是由于样品生长并非是理想的层状生长, 而样品 e 层厚只有两层, 界面互混严重地破坏它的有序性, 使之显示出合金的特征。但它的 Ge-Si 峰高比 Ge-Ge 峰高, 因此它和体合金材料相比, 还存在一些不同之处, 应显示出某些超晶格特性, 这个问题尚待研究。

作者感谢复旦大学表面物理实验室 MBE 组陈可明同志提供测试样品, 感谢复旦大学物理系资剑同志在分析讨论中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] G. C. Osbourn, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1586(1982).
- [2] T. P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, A. Ourmazd, J. M. Bonar and J. P. Mannaerts, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 729(1987).
- [3] E. Kasper, H. Kibbel, H. Jorke, H. Brugger, E. Friess and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **38**, 3599(1988).
- [4] J. C. Bean, *J. Crystal Growth*, **81**, 411(1987).
- [5] G. Abstreiter, K. Eberl, E. Friess, W. Wegscheider and R. Zachai, *J. Crystal Growth*, **95**, 431(1989).
- [6] 陈可明、蒋维栋、盛 镜、周国良、张翔九, 半导体学报, **9**, 435。(1988).
- [7] 陈可明、金高龙、盛 镜、周国良、蒋维栋、张翔九、俞鸣人, 《物理学报》, **39**, 237(1990).
- [8] S. J. Chang, C. F. Huang, M. A. Kalil, K. L. Wang, R. C. Bowman, Jr. and P. M. Adams, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1835(1988).
- [9] 汪兆平、韩和相、李国华, 红外研究, **7A**, 354(1988).
- [10] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J. C. Bean, B. Batlogg and B. A. Wilson, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1138(1984).
- [11] G. Abstreiter, H. Brugger, T. Wolf, H. Jorke and H. I. Herzog, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2441(1985).
- [12] W. J. Brya, *Solid State Commun.*, **12**, 253(1973).
- [13] 陈可明、张翔九、王 迅, 物理, **18**, 21(1989).
- [14] Th. Englert, G. Abstreiter and J. Pontcharra, *Solid State Electrons*, **23**, 31(1980).
- [15] E. Friess, H. Brugger, K. Eberl, G. Krötz and G. Abstreiter, *Solid State Commun.*, **69**, 899(1989).
- [16] R. Zachai, E. Friess, G. Abstreiter, E. Kasper and H. Kibbel, Proc. 19th Int. Conf. on The Physics of Semiconductors, (Warsaw, 1988) p. 487.
- [17] J. Menédez, A. Pinczuk, J. Bevk and J. P. Mannaerts, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**, 1306(1988).
- [18] M. I. Alonso, F. Cerdeira, D. Niles and M. Cardona, E. Kasper and H. Kibbel, *J. Appl. Phys.*, **66**, 5645 (1989).
- [19] E. Molinari and A. Fasolino, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1220(1989).
- [20] Jian Zi, Kai-ming Zhang and Xide Xie, *Phys. Rev.*, **B** in press.
- [21] 陈可明、金高龙、盛 镜、周国良、蒋维栋、张翔九、俞鸣人, 《物理学报》, **39**, 408(1990).

Characterization of Ge-Si Strain-Layer Superlattice by Raman Scattering

Xu Jianguo, Wang Jianbao, Sheng Chi, and Sun Henghui

(Department of Physics, Fudan University)

Zheng Siding and Yao Wenhua

(Center for Analysis and Measurement, Fudan University)

Abstract

Raman spectroscopy measurement shows that the stress distribution in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ superlattice is determined by buffer layer composition, and the frequency shifts $\delta\omega$ of the Ge-Si vibration mode in alloy layers vary linearly with the change of composition x or strain ϵ . On the other hand, in Ge_4/Si_4 ultrathin superlattice samples, it is found that the intermixing near layer interface is small, and the growth temperature plays a key role in improving the quality of samples.

Key words Strain-layer superlattice, Raman scattering, Stress, Intermixing of interface