

Raman 谱研究不同缓冲层结构对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 应力弛豫的影响*

李代宗 成步文 黄昌俊 王红杰 于 卓 张春晖 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 应用 Raman 散射谱研究超高真空化学气相淀积(UHV/CVD)生长的不同结构缓冲层对恒定组分上表层 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层应力弛豫的影响。Raman 散射的峰位不仅与 Ge 组分有关, 而且与其中的应力状态有关。在完全应变和完全弛豫的情况下, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层中的 Si-Si 振动模式相对于衬底的偏移都与 Ge 组分成线性关系。根据实测的 Raman 峰位, 估算了应力弛豫。结果表明: 对组分渐变缓冲层结构而言, 超晶格缓冲层中界面间应力更大, 把位错弯曲成一个封闭的环, 既减少了表面位错密度, 很大程度上又释放了应力。

关键词: 超高真空化学气相淀积; SiGe; Raman 散射

PACC: 6860; 7830; 8115H

中图分类号: O485 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)08-0760-05

Influence of Buffer Structure on Relaxation of Stress in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ by Raman Spectra*

LI Dai-zong, CHENG Bu-wen, HUANG Chang-jun, WANG Hong-jie, YU Zhuo,
ZHANG Chun-hui, YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Received 2 July 1999, revised manuscript received 28 September 1999

Abstract: The influence of different types of the buffer structures on the extent of stress relaxation of the uniform composition $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers grown by Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition was studied

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 69746001, 69896260-06 和 69787004[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69746001, 69896260-06 and 69787004].

李代宗 男, 博士生, 现主要从事 Si 基光电子集成研究[LI Dai-zong, male, Doctor Postgraduate, working with the research on Si basic opto-electronic integration].

成步文 男, 副研究员, 主要从事 Si 基光电子集成研究[CHENG Bu-wen, male, associate research fellow, working with the research on Si basic opto-electronic integration].

黄昌俊 男, 博士生, 主要从事 Si 基光电子集成研究[HUANG Chang-jun, male, Doctor Postgraduate, working with the research on Si basic opto-electronic integration].

1999-07-02 收到, 1999-09-28 定稿

by Raman spectra. There is a linear Ge composition dependence of the Si-Si optical phonon mode shift, which is relative to the Si substrate for both fully relaxed and fully strained SiGe layers, as is used to calculate the extent of stress relaxation combined with the measured Raman shift. Because the stress on the interfaces of superlattice buffer is larger than that of the graded SiGe buffer, the threading arms of dislocations are bent to form the close loops, resulting in a lower surface dislocation density and a larger extent of stress relaxation.

Key words: ultrahigh vacuum chemical vapor deposition; SiGe; Raman spectrum

PACC: 6860; 7830; 8115H

Article ID: 0253-4177(2000)08-0760-05

1 引言

近年来,生长应变弛豫的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层越来越引起人们的兴趣,主要是在应变弛豫 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层上共度生长的 Si 受张应变,异质能带结构为 II 型,即窄带隙 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的导带底高于宽带隙 Si 的导带底而成为电子的势垒,实现了对电子有效的限制,可望制作二维电子器件^[1]和提高 SiGe/Si 量子结构发光效率^[2]. 缓冲层的生长是实现高完整性应变弛豫 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料生长的重要步骤,从而使得较薄的样品中应力尽可能弛豫且表面位错密度很低,目前缓冲层生长方法主要有三种:低温 Si 缓冲层(LT Si Buffer)^[3]、组分渐变缓冲层(Graded Buffer)^[4]和超晶格缓冲层(Superlattice Buffer)^[5]. 应力的变化引起固体内部状态的变化,通过 Raman 谱测定声子能量能够很方便地予以研究^[6,7]. 本文报道了应用 Raman 谱研究 UHV/CVD 生长的 SiGe 外延层中的应力.结果显示,在生长速率不太大时,低温 Si 缓冲层不利于应力的弛豫;由于超晶格结构界面间应力较组分渐变缓冲层结构大,能够有效地使位错弯曲,减少了位错密度且保持很大程度上释放了应力,是低生长速率下生长弛豫 SiGe 外延层的一种有效方法.

2 实验

我们采用 Si_2H_6 和 GeH_4 为源,在国产 UHV/CVD 系统^[8]中生长了四种不同结构缓冲层和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 上

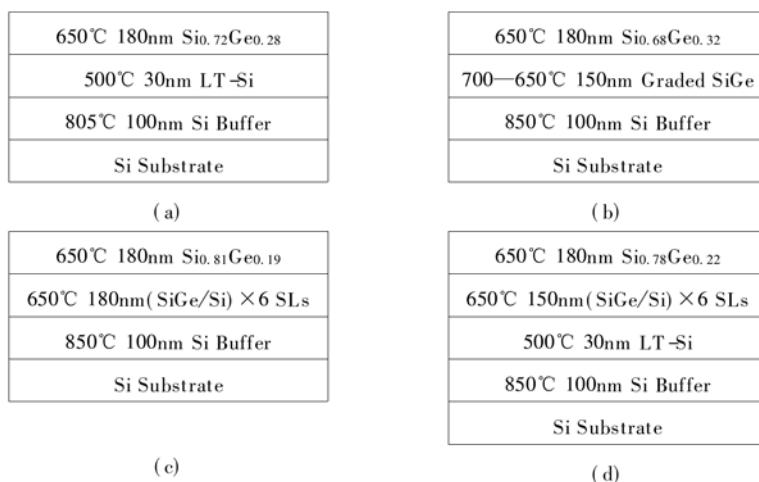


图 1 样品结构示意图(a)低温 Si 缓冲层,(b)组分渐变缓冲层,
(c)超晶格缓冲层,(d)低温缓冲层和超晶格缓冲层

Fig. 1. Schematics of Samples (a) with Low-temperature Si Buffer, (b) with Graded Buffer, (c) with Superlattice Buffer and (d) with Both Low-temperature Si and Superlattice Buffer

表层。衬底经 950℃高温脱氧后,首先快速生长约 100nm 厚的 Si 缓冲层以减少衬底对外延层的影响。缓冲层具体结构见图 1。样品 A 采用 500℃低温 Si 缓冲层结构;样品 B 采用线性渐变组分缓冲层结构,生长温度从 700℃阶跃式降低至 650℃($-5^{\circ}\text{C}/4\text{min}$),同时伴随 GeH_4 流量阶跃式增加(0.25sccm/4min),而 Si_2H_6 流量保持不变;样品 C 的缓冲层是 650℃生长的 6 个周期变组分超晶格,组分从 0 阶变至 0.19,生长 SiGe 和 Si 层的过程中 Si_2H_6 流量完全相同,在各 SiGe 层生长过程中 GeH_4 流量阶跃增加;样品 D 综合了样品 A 和样品 C 的缓冲层结构,500℃生长低温 Si,650℃生长超晶格,且缓冲层总厚度与样品 C 相同,超晶格 Ge 组分以 6 个周期从 0 阶变至 0.22。四个样品的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 上表层都是在 650℃温度生长的,厚度均为 180nm,上表层 Ge 组分是由俄歇电子能谱(AES)测定的。为了研究各缓冲层结构对上表层 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 应力弛豫的影响,我们对这四种样品进行了 Raman 测试。Raman 测试采用背散射配置,激发光源为 Ar^+ 激光器,波长 $\lambda=488\text{nm}$ 。

3 结果和讨论

图 2—5 是四个样品的室温 Raman 光谱。各峰对应的模式及样品的组分和相关的应力弛豫度列于表 1。由于存在缓冲层中的声子响应,Raman 谱中衬底和外延层 Si-Si 峰间的强度有所增加。Raman 光谱中除了 Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 三种主要振动模式以外,在样品 A、B、C 中观察到的~ 427cm^{-1} 的振动模式,这是受周围 Ge 原子局域化的 Si-Si 模式^[9],样品 A 中没有 Ge-Ge 振动模式,样品 B 和样品 C 中观察到了所有的振动模式,样品 D 中既没有 Ge-Ge 振动模式也没有 427cm^{-1} 附近的振动模式。由此可知,样品 B、C 的晶体质量较样品 A 和 D 好。X 射线双晶衍射曲线测试显示:样品 B、C 的外延层衍射峰比样品 A 和 D 的宽度小得很

表 1 各样品的组分及对应的主要 Raman 模式峰位(单位: cm^{-1})和应力弛豫度

Table 1 Peak Frequencies (unit: cm^{-1}) for the Main Raman for Four Samples and the Corresponding Extent of Stress Relaxation

样品	组分	Ge-Ge	Si-Ge	Si-Si	其它峰	衬底中的 Si-Si	弛豫度
A	0.28	~	404	510	427	519	0.4%
B	0.32	288	403	504	428	519	32.63%
C	0.19	287	404	509	427	519	55.78%
D	0.22	~	407	509	~	519	37.37%

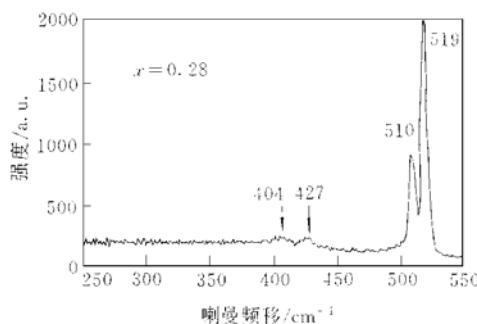


图 2 低温 Si 缓冲层结构对应的 Raman 散射谱

Fig. 2 Raman Shift of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Low-Temperature Buffer

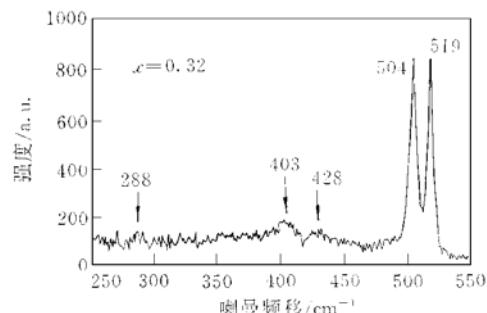


图 3 组分渐变缓冲层结构对应的 Raman 散射谱

Fig. 3 Raman Shift of GeSi with Graded Buffer

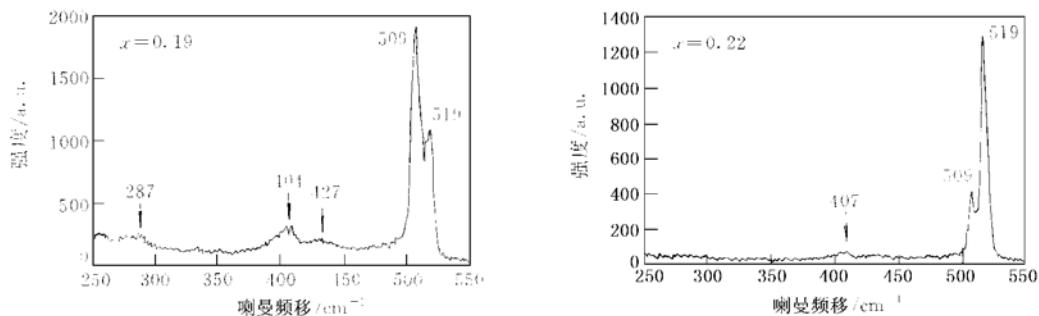


图 4 超晶格缓冲层结构对应的 Raman 散射谱

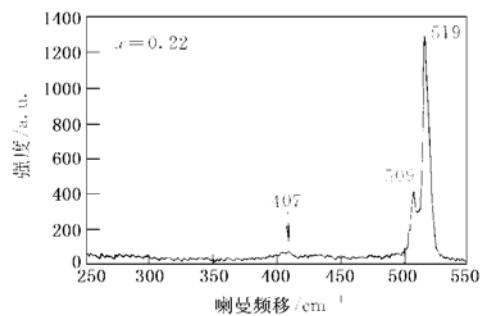
Fig. 4 Raman Shift of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Superlattice Buffer

图 5 低温 Si 和超晶格缓冲层结构对应的 Raman 散射谱

Fig. 5 Raman Shift of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Low-Temperature Buffer

多,这也说明样品 B、C 的晶体质量较样品 A 和 D 好。在 Si 衬底上外延生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层, Raman 散射谱中可以观察到两个 Si-Si 振动模式,分别对应于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层和 Si 衬底。相对于 Si 衬底而言,由于 Si-Si 模式受周围较大原子 Ge 的影响, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层中 Si-Si 模式向低能端偏移,偏移量既与 Ge 组分 x 有关,又与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层中的应力状况有关。对于某一组分,该偏移量有两个极值:即类合金的完全弛豫情况下的最大值 Δ_r 和完全应变情况下的最小值 Δ_s ,实际测得的偏移量介于两者之间,从而通过与两个极值的比较,可以得到内应力和弛豫度。Alonso 和 Winer^[9]计算并测试了类合金 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的 Raman 谱,发现 Si-Si 模式的偏移量与 Ge 组分呈线性关系。Dietrich 等^[10]推导并验证了完全应变时 Si-Si 模式的偏移量,与 Ge 组分也呈线性关系。具体表达如下:

$$\begin{aligned}\Delta_r &= 68.0x^{[9]} && \text{(完全弛豫)} \\ \Delta_s &= 32.0x^{[10]} && \text{(完全应变)}\end{aligned}$$

其中 Δ_r 和 Δ_s 分别是完全弛豫、完全应变时 SiGe 层的 Si-Si 振动模式相对于衬底的偏移量,可以看出完全弛豫 SiGe 层中的 Si-Si 振动模式峰位比完全应变时的小,对应于弛豫状态下 Si 的纵向光学声子具有较低能量的结论。我们以比例因子 $\gamma = (\Delta_{\text{exp}} - \Delta_s) / (\Delta_r - \Delta_s)$ 作为弛豫度的量度,计算了四种样品的应力弛豫情况,见表 1 最后一栏,其中 Δ_{exp} 是实验所测得 SiGe 层的 Si-Si 振动模式相对于衬底的偏移。相比之下,样品 C 弛豫度最大,D 次之,接下来是 B、A 弛豫度最小。

对于缓冲层结构上生长的 SiGe 材料,能量最小化决定了应力不可能完全弛豫,即其 Si-Si 模式的 Raman 峰位不可能达到完全弛豫时的位置。在能量最小时,外延层内的残余应力与厚度有关。外延层越薄,应变能越小,能够促使位错成核且驱动其传播的能量也越小,对于靠产生失配位错来使应变弛豫的 SiGe 材料来说,残余应力就越大,所以我们选择四个厚度相同的样品进行了比较。缓冲层结构和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 上表层厚度完全相同时,由于 Ge 组分 x 较大的样品应变能较大,促使位错成核和驱动位错传播的能量就大,所以 Ge 组分较大样品的弛豫度较大^[11]。而具有超晶格缓冲层结构的样品 C 的上表层 Ge 组分 $x = 0.19$ 是最低的,其弛豫度反而最大,更说明了超晶格缓冲层结构在应力弛豫方面的优势。

低温下生长 Si 时,表面原子的迁移受到限制,形成很多点缺陷,它们阻止了线位错的传播。应力通过集中在低温 Si 层中的缺陷来释放,应力弛豫度与 Si 层中的点缺陷数目有很大关系^[12]。低温 Si 缓冲层结构样品 A 弛豫度很低的原因可能是 650°C 生长 SiGe 上表层时生长速率太低(0.5—1nm/min),在 SiGe 层的生长过程中对低温 Si 层较长时间原位退火,使得点缺陷减少,晶格完整性提高,不利于应力的释放。要使其应力释放,优化低温 Si 厚度以及 SiGe 层生长温度和生长速率是重要的。

直接生长在 Si 衬底上的 SiGe 样品中,滑移线位错与界面上的失配位错间的排斥力限制着线位错的滑移,使其不可能滑移至样品边缘,导致很多位错穿透 SiGe 层,应力得到很快释放,但是表面位错密度很大,所以通常采用渐变组分缓冲层结构来减少表面位错密度。在样品 B 的线性渐变组分缓冲层中,沿 {111} 面

滑移的位错线分量相互交叉形成的位错网和节点起着 Frank-Read 源的作用, 产生更多的位错以释放应力^[13]. 组分渐变各薄层之间的应力使得钉扎的线位错部分在下一层中弯曲, 或把位错的线分量推向样品边缘, 使新的薄层表面几乎没有位错, 这在缓冲层结构的整个生长过程中不断重复, 使得上表面位错密度很低, 但降低了应力弛豫度. 为此要达到一定的弛豫度, 就要增加上表层的厚度.

变组分超晶格样品 C 中本身由于含有 Si 层, 降低了总的组分变化梯度, 使得位错不可能大量出现在同一界面上; 而且 SiGe 和 Si 层交替出现, 每个界面上的应力较组分渐变缓冲层大, 更有利于使位错弯曲. 这些弯曲的位错分量相互作用, 在缓冲层内部或者缓冲层与衬底、缓冲层与上表层界面处形成一个封闭的位错环^[5]. 通过这种方式既减少了表面位错密度, 又很大程度上释放了应力.

而具有变组分超晶格与低温 Si 缓冲层结构的样品 D 中由于变组分超晶格与低温 Si 之间的应力不大, 应力主要由超晶格释放, 结果应力弛豫度介于 A 和 C 两者之间.

总之, 在生长速率不太大的情况下, 高质量弛豫缓冲层的生长以变组分超晶格结构最易于控制, 而且表面位错密度小, 又能有效地使应变得到弛豫.

4 结论

应用 Raman 散射谱对 UHV/CVD 生长的不同结构缓冲层上恒定组分 SiGe 层内的应力弛豫进行了研究. 在相同厚度时, 由于超晶格缓冲层中界面间有更大的应力能够使线位错弯曲成环或者拉向样品边缘, 既减少了表面位错密度, 又有效地释放了应力, 是一种生长完全弛豫 SiGe 层材料的有效方法.

致谢 作者感谢中国科学院物理研究所刘玉龙老师在 Raman 谱方面的测试和讨论.

参 考 文 献

- [1] R. A. Soref, J. Vac. Sci. Technol., 1996, **A14**(3): 913—918.
- [2] D. K. Nayak, N. Usami, H. Sunamura *et al.*, Solid-State Electronics, 1994, **37**(4): 933—936.
- [3] C. S. Peng, Z. Y. Zhao, H. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1998, **72**(24): 3160—3162.
- [4] S. B. Samavedam and E. A. Fitzgerald, J. Appl. Phys., 1997, **81**(7): 3108—3116.
- [5] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson and J. F. Morar, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**(22): 2903—2906.
- [6] 李碧波, 黄福敏, 张树霖, 等, 半导体学报, 1998, **19**(4): 299—302[LI Bibo, HUANG Fumin, ZHANG Shulin *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(4): 299—302(in Chinese)].
- [7] 蒋美萍, 李金华, 黄宜平, 等, 半导体学报, 1997, **18**(1): 54—57[JIANG Meiping, LI Jinhua, HUANG Yiping *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(1): 54—57(in Chinese)].
- [8] 雷震霖, 赵科新, 余文斌, 等, 真空, 1997, **6**: 14—17[LEI Zhenlin, ZHAO Kexin, YU Wenbin *et al.*, Vacuum, 1997, **6**: 14—17(in Chinese)].
- [9] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B., 1989, **39**(14): 10056—10062.
- [10] B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**(5): 3177—3180.
- [11] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**(3): 322—324.
- [12] E. Kasper, K. Lyutovich, M. Bauer *et al.*, Thin Solid Films, 1998, **336**(1): 319—322.
- [13] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson and J. F. Morar, J. Appl. Phys., 1992, **71**(9): 4230—4243.