

Si 衬底上分子束外延 Ge, Si 时的反射式 高能电子衍射强度振荡观察*

陈可明 金高龙 盛 麓 周国良 蒋维栋 张翔九 俞鸣人

复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433

1989 年 4 月 12 日收到

本文观察了在 Si(100) 和 Si(111) 衬底上分子束外延 Si, Ge 时的反射式高能电子衍射 (RHEED) 强度振荡现象. 其振荡特性表明, 外延一定厚度的缓冲层可以改善表面的平整性, 较慢的生长速率或中断生长一段时间有利于外延膜晶体质量的提高. Si(100) 上外延 Si 或 Ge 时, 沿 [100] 和 [110] 方位观测到的振荡特性均为单原子模式, 起因于表面存在双畴 (2×1) 再构; 而 Si(111) 上外延 Ge 时, [112] 方位观测到的振荡为双原子层模式, 但在 [110] 方位观察到不均匀周期的强度振荡行为. 两种衬底上保持 RHEED 强度振荡对应的 Ge 外延层最大厚度都为 6 个原子单层 (6ML), 刚好跟共度生长的临界厚度 h_c 值相合.

PACC: 6114H; 6150C; 6855

一、引 言

RHEED 已成为分子束外延中一种监测生长表面结构与表面平整性的极有效的手段. 根据其衍射图样可以获知表面的许多信息, 如表面原子结构、表面平整性及台阶等. RHEED 的另一种最重要的用途是近几年才发现的 RHEED 强度振荡现象, 用它可监控外延薄膜的生长厚度和监测分子束外延生长的动力学过程. 当衬底上开始二维层状生长时, RHEED 图样中的斑点强度出现振荡现象, 而其振荡周期准确地对应一个原子层或两个原子层的外延生长. 这种振荡特性被认为是由于表面原子台阶边缘对电子的多重散射效应引起的^[1,2], RHEED 强度跟表面台阶密度及电子束与原子台阶边的相对方位有关. 而 RHEED 强度的变化则反映了生长过程中的台阶密度变化.

利用 RHEED 强度振荡监测生长时的束流大小、控制合金成份和外延层厚度, 这在分子束外延生长 GaAs, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中已得到普遍的采用. 而在 Si 分子束外延中观察到 RHEED 强度振荡^[3], 并利用其控制 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si 超晶格的生长^[4]则刚刚开始. Sakamoto 等人发现在 Si(100) 衬底上分子束外延生长 Si 时, [100] 观察到的振荡周期对应于生长一个单原子层 Si, [110] 方位观察到的振荡周期则对应于生长两个单原子层 Si. 他们把这现象解释为表面形成单畴 (2×1) 再构, 表面台阶为双原子层

* 国家自然科学基金资助的课题.

厚之故^[4]。由于 RHEED 强度与电子束跟原子台阶边取向的相对方位有关,因此强度振荡模式与观察的方位角有关。Aarts 等人^[6]则观察了 Si(100) 和 Ge(100) 同质外延时的 RHEED 强度振荡,但没有观察到双原子层振荡模式及长持续型振荡。对这一现象他们没有作出解释。

迄今为止,在 Ge, Si 分子束外延的 RHEED 强度振荡方面所发表的文献还比较少,它仍有待于人们进一步研究。我们早期的工作^[7]中曾对 Si(111) 同质外延时的 RHEED 强度振荡特性进行了研究。本文则对 Si 衬底上分子束外延 Si, Ge 时的 RHEED 强度振荡特性进行了观察和研究。主要报道 Si 缓冲层对衬底表面平整性的影响, Si(100) 同质外延的强度振荡模式以及生长速率、中止生长对 RHEED 强度振荡特性的影响。还对 Si 衬底上异质外延 Ge 的 RHEED 强度振荡行为进行了观测和初步分析。

二、实 验

Ge, Si 的分子束外延生长是在 Riber 的型号为 SSC 的电子束蒸发台系统中进行的。Si(100) 和 Si(111) 衬底均为 n 型单面抛光片,其电阻率分别为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $60\Omega \cdot \text{cm}$, 尺寸分别为 $\phi 37 \times 0.4\text{mm}$ 和 $\phi 38 \times 0.4\text{mm}$ 。样品先经特殊的化学清洁处理后放入真空室中。衬底经化学清洁处理后在表面形成一层防其它杂质沾污的薄氧化层,这易挥发的氧化层在真空中经 $800-850^\circ\text{C}$, 10min 退火后就可去除。用俄歇电子能谱检测表面没有碳、氧或其它杂质元素。RHEED 观察到 Si(100) 和 Si(111) 表面分别呈条状的 (2×1) 和 (7×7) 再构图样。表明这样获得的表面已清洁、有序、平整。详细的清洁处理过程和 SSC 系统介绍见文献[8]。

分子束外延生长是在系统的生长室中进行。真空室的基本压强为 $6 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 生长时的压强仍低于 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 。Ge, Si 分子束是由高纯 Ge, Si 源用电子束轰击加热而产生的。衬底用背面灯丝辐射加热。其温度则用置在背面的 WRe 热电偶检测,并利用金属 In, Sn, Al 等熔点温度对热电偶温度读数进行了校准。生长速率与生长厚度则用石英晶体测厚仪监测。

RHEED 的电子能量约为 10keV , 入射电子束与样品表面的夹角约为 1° 。RHEED 强度的测量方法和装置详见文献[7]。RHEED 强度的测量点为镜面反射 (00) 束光斑。测量强度振荡曲线时,要固定样品的方位角。因此样品架不再旋转。

三、结果与讨论

1. Si 衬底上同质外延 Si 时的 RHEED 强度振荡研究

1) Si 缓冲层对表面平整性的影响 在分子束外延中,为了获得高质量的异质结,首先要保证 Si 衬底表面的清洁和平整。一般是在 Si 衬底清洁处理后先生长 Si 缓冲层来提高表面的平整性。本文利用 RHEED 强度振荡研究了缓冲层对表面的影响。

Si(111) 衬底在真空中经 900°C , 20min 退火去除氧化层后,在 400°C 生长温度下外

延 Si 缓冲层,同时观测 RHEED 强度振荡曲线,见图 1. 图 1 的振荡特性与同样生长温度下、但已生长了 1000 Å 厚缓冲层后的 Si(111) 同质外延时 RHEED 强度振荡曲线(见文献[7]中的图 2 和图 3)比较,可发现前者的振荡曲线中 RHEED 平均强度(图中虚线表示)在初始时随生长时间指数上升,在大约十几个振荡周期后才达到恒定. 而后的振荡曲线中平均强度则基本上保持不变. 根据 RHEED 强度振荡机理知,表面越平整,台阶密度越低,对应的 RHEED 强度也就越大. 因此上述现象表明, Si 衬底上外延 Si 缓冲层时,可使表面的平均台阶密度降低,表面的平整性提高. 但淀积到一定厚度后,其平整性不再提高. 而已淀积 Si 缓冲层的衬底表面上再外延 Si,其表面平整性将不再提高. 可见, Si 衬底经真空清洁处理后,有必要生长一定厚度的缓冲层来进一步提高表面的平整性.

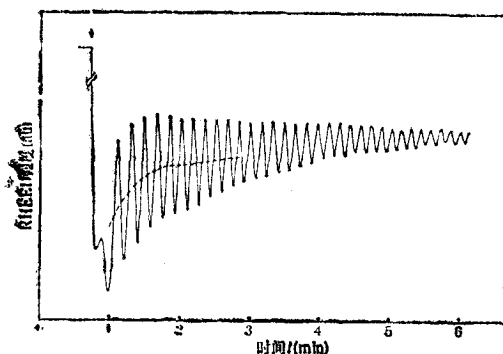


图 1 Si(111) 衬底上生长 Si 缓冲层时的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 400^\circ\text{C}$; 观测方位 [112]; 生长速率约为 $0.3 \text{ \AA/s}$

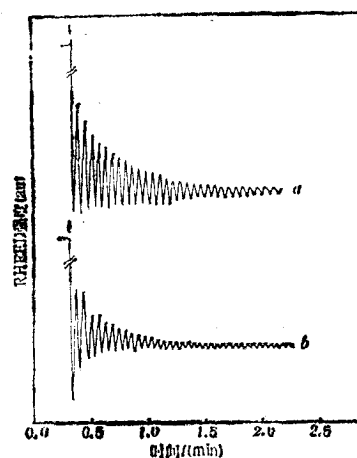


图 2 Si(100) 外延时的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 380^\circ\text{C}$; 观测方位曲线 a 为 [100], 曲线 b 为 [110]; 生长速率约为 $0.4 \text{ \AA/s}$

2) Si(100) 同质外延时的 RHEED 强度振荡模式 生长前 Si(100) 表面先在 550°C 生长温度下淀积了 1000 Å 厚的缓冲层,然后经 1000°C , 20min 退火后,降温至 380°C 开始外延生长,并同时观测 RHEED 强度振荡. 图 2 给出沿 [100] 和 [110] 方位测得的振荡曲线,其电子束入射角约为 0.9° . 可见,两个不同方位测到的振荡曲线非常相似. 从石英晶体测厚仪得到的生长速率与生长厚度读数,估计出曲线中的一个振荡周期对应的 Si 生长厚度约为 $1.4 \text{ \AA}$. 即 [100], [110] 方位观测到的振荡模式均为单原子层. 而不是 Sakamoto 等人^[9]报道的双原子层振荡模式. 可以认为其振荡模式的不同起因于生长前衬底表面的原子结构和台阶情况不同.

注意到本实验的 Si(100) 样品经 1000°C 高温退火后, RHEED 衍射图样仍显示双畴 (2×1) 再构,而没有观察到明显的单畴 (2×1) 结构. 这与 Hamers 等人^[9]用扫描隧道显微镜和低能电子衍射观察到的 Si(100) 表面再构及原子台阶结果相同,他们发现 Si(100) 表面经 1050°C 左右退火后,仍呈现双畴 (2×1) 再构,且存在单原子层台阶. 而没有观测到 Sakamoto 等人^[9]报道的 Si(100) 表面出现单畴 (2×1) 再构、表面仅存在双

原子层台阶。虽然其间的原因还不清楚,但是 Si(100) 表面生长前存在的双畴 (2×1) 结构却能解释我们观察到的 RHEED 强度单原子层模式振荡。

Si(100) 表面没有形成单畴 (2×1) 再构,说明其表面同时存在着单原子层与双原子层台阶,分别对应着 (2×1) 畴与 (1×2) 畴的再构。台阶长边的取向分别沿着 $\langle 011 \rangle$ 或 $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向。根据电子多重散射理论^[2]知道,镜向反射 (00) 束的强度跟入射电子束相对表面台阶边的方位角有很大关系。当入射束平行于台阶长边取向时,其强度则要比入射束垂直于台阶长边时的强度小好几倍。这就是说 RHEED 强度在上述两种观察方位时将不同。对于单畴 (2×1) 表面,外延单原子层 Si 后将变成单畴 (1×2) 再构,表面台阶长边的取向由 $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ 转到 $\langle 011 \rangle$ 。显然对于 $\langle 011 \rangle$ 方位观测到的 RHEED 强度将由最大值变为最小值。只有再淀积一原子层 Si, 台阶长边取向再变成 $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ 时,强度才又达到最大值。因此 $\langle 011 \rangle$ 方位观测到双原子层振荡模式,即 Sakamoto 等人在单畴 (2×1) 表面上观察到的振荡模式。而对于 Si(100) 双畴 (2×1) 表面,表面上同时存在 (2×1) 和 (1×2) 畴的原子台阶。 (2×1) 畴和 (1×2) 畴对应的 RHEED 强度均为双原子层振荡模式,但两者相位相差 180° 。因此两者叠加的结果就使得 $\langle 011 \rangle$ 方位观测到的 RHEED 振荡为单原子层振荡模式。

对于 [100] 方位观测到的 RHEED 强度振荡特性,由于 (2×1) 或 (1×2) 再构对应的原子台阶长边取向总是平行于 $\langle 011 \rangle$ 或 $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向。而 [001] 入射电子束方向与这两台阶边取向的夹角为 $+45^\circ$ 或 -45° , 因此无论对于单畴 (2×1) Si 表面或双畴 (2×1) Si 表面,其 [001] 方位观察到的镜向反射束强度在生长单原子层 Si 后均没有实际的差别。所以 [100] 方位观察到的强度振荡总是单原子层模式。

3) 中断生长以及生长速率对 RHEED 强度的影响 早期我们曾报道了 Si(111) 分子束外延生长中断后的 RHEED 强度变化^[7]。本文则对 Si(100) 外延生长中断后的 RHEED 强度变化作了观测。图 3 给出 Si(100) 中止生长和恢复生长后的 RHEED 强度振荡曲线。可见在 RHEED 强度振荡已经消失,其强度达到稳定值 I_s 之后,关闭 Si 蒸发源的快门使外延生长停止,则反射束的光斑强度在快门关闭瞬间突然下降以后,会随时间而指数式增大,其时间常数约为 1.5min。经过约 6min 的恢复之后,如果重新开启快门进行外延生长,则 RHEED 强度又可以重新出现振荡,而不需要对样品重新作高温退火。这样的过程可以重复多次。显然,中止生长后的 RHEED 强度恢复现象是由于原子沿表面的位移,使得表面平整性得到提高,因而可以获得重振。其恢复特性和重振特性与 Si(111) 情形类似。上述现象表明,虽然在本实验条件下, Si(100) 和 Si(111) 分子束外延时均没有观测到长持续型的振荡,但可以用多次中断生长的方法使 RHEED 强度重振,因此可以观测到的振荡总周期数大大增加。

生长速率大小对 RHEED 强度振荡特性也有很大的影响。图 4 给出在较大生长速率约为 $1.3 \text{ \AA/s}$ 时的振荡曲线。其生长前预处理条件、观测方位、入射角、生长温度均与图 2 的振荡曲线 a 观测条件相同。但后者的生长速率约为 $0.4 \text{ \AA/s}$ 。对这两种不同生长速率的振荡曲线进行比较,不难发现在较大生长速率情况下, RHEED 强度的平均值 $\bar{I}$ 衰减很快且较大;而在小生长速率下,其平均强度 $\bar{I}$ 衰减慢且较小。

分子束外延被认为是一种二维成核生长过程。在表面长满一个完整的单层之前,存

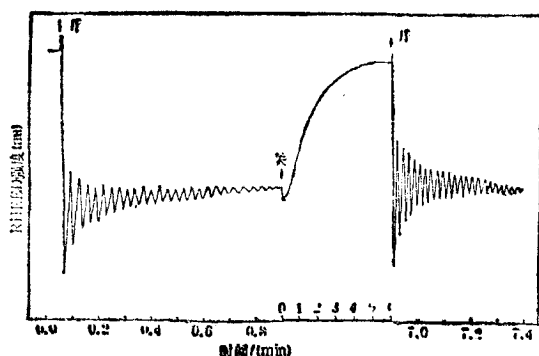


图3 Si(100) 中止生长和恢复生长后的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 380^\circ\text{C}$; 观测方位 [110]

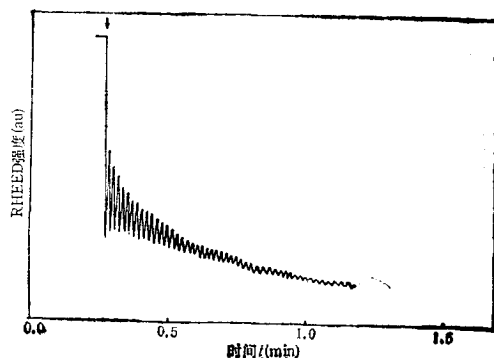


图4 Si(100) 较大生长速率外延时的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 380^\circ\text{C}$; 生长速率约为 $1.3 \text{ \AA/s}$; 观测方位 [100]; 入射角约为 0.9°

在一些单原子(或双原子)厚度的岛结构,从而出现单原子(或双原子)层台阶。这样每生长一个新的外延层,台阶密度经历由小到大再变小的过程,因而 RHEED 强度出现振荡现象。但是实际的生长过程并不一定象上述那样理想。在生长中,一层原子还没有完全铺满时,第二层原子可先在局部地方开始堆积。因而一个生长周期中的平均台阶密度会增大,意味着 RHEED 平均强度 $\bar{I}$ 将逐渐变小。振荡幅度也逐渐衰减,最后达到一个生长中的稳态值 I_s ,不再出现振荡。因此对于生长速率较低情形下,由于表面原子具有一定迁移性,其分子束外延在表面基本上长满一个完整单层之后,才开始叠积第二层原子,因此平均台阶密度增加不多, RHEED 平均强度 $\bar{I}$ 衰减较小;而对于生长速率较大情形,由于表面原子来不及迁移到台阶边,从而在未长满一个完整层之前,已开始叠积第二层或第三层原子,这样就使得 RHEED 平均强度 $\bar{I}$ 很快衰减,且衰减较大。

上述中止生长及生长速率对 RHEED 强度振荡特性的影响表明, Si 分子束外延中,在一定的生长温度下,过快的生长速率会影响生长表面平整性,以致影响生长的晶体质量。而较慢的生长速率或中断生长一段时间可改善生长表面的平整性,有利于外延膜晶格完美性的提高。

2. Si 衬底上异质外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡研究

利用 RHEED 强度振荡也可研究 Ge 在 Si 衬底上的异质外延生长行为。图 5 给出 Si(100) 衬底上外延 Ge 时,沿 [100] 和 [110] 方位观测到的 RHEED 强度振荡曲线。在 Ge 生长前, Si 衬底先经 950°C , 20min 预加热退火处理,然后再降至 330°C 外延 Ge, 观测的入射角约为 0.7° 。可见 [110] 方位与 [100] 方位观测到的振荡特性相似。根据石英晶体测厚仪的读数,可估算出其振荡均为单原子模式。两个方位可观测到的振荡周期数都为 6 个,对应生长的 Ge 膜厚度为 6ML。若 Ge 的外延厚度超过 6ML, RHEED 的反射束强度迅速下降,振荡消失。此时 RHEED 图样已出现点状结构,表明表面已相当不平整。

Si(111) 衬底上外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡则要复杂一些,见图 6。在 [112]

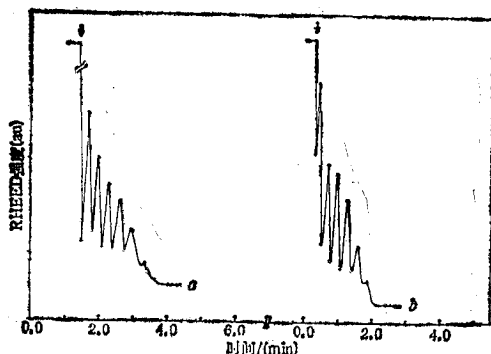


图5 Si(100) 衬底上外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 330^\circ\text{C}$; 观察方位曲线 a 为 $[100]$, 曲线 b 为 $[110]$; 生长速率约为 $5 \text{ \AA/s}$

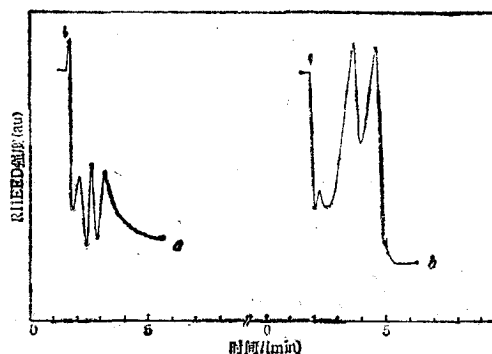


图6 Si(111) 衬底上外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡曲线 $T_s = 380^\circ\text{C}$; 入射角约为 0.6° ; 观测方位曲线 a 为 $[112]$, 生长速率约为 $0.1 \text{ \AA/s}$; 曲线 b 为 $[110]$, 生长速率约为 $0.06 \text{ \AA/s}$

方位观测到的为双原子层振荡模式。共有 3 个振荡周期, 对应的 Ge 外延层厚为 6ML。而在 $[110]$ 方位也可检测到 3 个振荡峰, 但其峰间距不均匀。根据石英晶体测厚仪读数估计, 其第一个峰对应生长的 Ge 厚约为 1ML。而第二、三个峰对应的 Ge 外延总厚为 4ML, 6ML。外延厚度超过 6ML 后, RHEED 图样出现点状结构, RHEED 反射束强度很快下跌。两个方位观测到的不同振荡特性与模式, 与 Si(111) (7×7) 上外延 Ge 时表面原子的移动、表面结构的变化有着直接的联系。其机理的解释则还需进一步的实验研究和理论计算。

从图 6 中注意到, 第二个振荡峰的强度总是比第一个振荡峰的强度大, 这在 Si(100) 衬底上外延 Ge 时则从未观测到。特别是 $[110]$ 方位观测到的振荡曲线中, 其第二、三个振荡峰的强度已超过了生长前的初始光强 I_0 。而从表面的衍射图样看, 淀积约为 2ML Ge 后, 其表面再构发生了变化, 由 (7×7) 转变为 (5×5) 。并且随着 Ge 的继续淀积, (5×5) 再构强度逐渐增大。可以认为, 正因为这种表面原子结构的变化, 以及 (5×5) 再构表面比 (7×7) 再构表面的平整度高, 使得 Si(111) 上外延 Ge 时 RHEED 强度振荡中的第二、三个峰强度大为增高, 且在 $[110]$ 方位观测到不均匀周期的强度振荡现象。而在 Si(100) 上外延 Ge 时, 由于表面原子结构保持不变, 始终为 (2×1) 再构。因此就不会出现强度振荡峰异常增大的现象。

RHEED 强度振荡被认为是标志着外延为二维生长, 因此图 5, 图 6 的振荡曲线表明, Si(100) 和 Si(111) 衬底上外延 Ge 的生长, 在小于 6ML 时为二维生长; 而超过 6ML 时为三维岛状生长。这与我们先期用俄歇电子能谱和 RHEED 研究 Si/Ge (111) 和 Ge/Si(111) 生长特性的结果相符。先期的结果表明, Ge 外延由层状生长变为岛状生长的转变厚度为 6ML, 刚好对应于 Ge 共度生长的临界厚度 h_c 值^[10]。

四、结 论

1) RHEED 强度振荡特性表明, Si 衬底经真空清洁处理后生长一定厚度的缓冲层,

可以提高表面的平整性。

2) Si(100) 同质外延 Si 时,沿[100]和[110]方位观测到的 RHEED 强度振荡模式均为单原子层模式,起因于生长前的 Si(100) 表面为双畴(2×1)再构。

3) 较慢的生长速率及中断生长一段时间,有利于改善 Si 生长表面的平整性,并提高外延膜的晶格完美性。

4) Si(100) 衬底上外延 Ge 时,沿[100]和[110]方位观测到的 RHEED 强度振荡均为单原子模式。而对于 Si(111) 衬底,沿[112]方位观察到双原子振荡模式;沿[110]方位则可观察到不均匀周期的振荡峰。在两种衬底上振荡现象消失时所对应的 Ge 外延厚度均为 6ML,刚好与共度生长的临界厚度 h_c 值相合。

感谢王迅教授对本工作的指导与帮助。感谢樊永良在实验上给予的诸多帮助。

- [1] P. J. Dobson, B. A. Joyce and J. H. Neave, *J. Cryst. Growth*, **81**(1987), 1.
- [2] T. Kawamura and P. A. Maksym, *Surf. Sci.*, **161**(1985), 12.
- [3] T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 617.
- [4] K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagao, G. Hashiguchi, K. Kuniyoshi and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 666.
- [5] T. Sakamoto and G. Hashiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), L78.
- [6] J. Aarts, W. M. Gerits and P. K. Larsen, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 931.
- [7] 金高龙、陈可明、盛颢、周国良、蒋维栋、张翔九,物理学报, **38**(1989), 394.
- [8] 陈可明、蒋维栋、盛颢、周国良、张翔九,半导体学报, **9**(1988), 435.
- [9] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 5343.
- [10] J. Bevk, J. P. Mannaerts, L. C. Feldman, B. A. Davidson and A. Ourmazd, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 286.

RHEED INTENSITY OSCILLATIONS IN THE PROCESS OF MOLECULAR BEAM EPITAXY GROWTH OF Ge AND Si ON Si SUBSTRATES

CHEN KE-MING JIN GAO-LONG SHENG CHI ZHOU GAO-LIANG

JIANG WEI-DONG ZHANG XIANG-JIU YU MING-REN

Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 12 April 1989)

ABSTRACT

RHEED intensity oscillations in the process of MBE growth of Ge and Si on Si (100) and Si (111) substrates were observed. It is revealed that a finite-thick buffer layer can improve the surface flatness of Si substrates, and the employment of lower growth rate or growth interruption procedure can improve the crystal quality of epilayers. During the growth of Ge and Si on Si (100), a single atomic layer mode RHEED intensity oscillation was observed along either [100] or [110] azimuthal direction, which is due to the existence of double domain $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ reconstruction on the surface. During the growth of Ge on Si (111) substrates, RHEED intensity oscillation show a bilayer mode observed along [112] azimuth, but a non-uniform periodicity along [110] azimuth. The oscillations for continuously growing Ge on either Si (100) or Si (111) could exist up to an epilayer thickness of 6ML, which corresponds to the critical thickness of pseudomorphic growth of Ge on Si.

PACC: 6114H; 6150C; 6855