

Si(111) 分子束外延的生长 动力学过程研究*

陈可明 金高龙¹⁾ 盛 麓 俞鸣人

复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433

1990 年 2 月 22 日收到

本文用反射式高能电子衍射 (RHEED) 强度振荡研究了不同生长温度下 Si(111) 分子束外延的生长动力学过程. 生长温度高于 520°C (生长速率约 0.15 Å/s) 时, Si(111) 外延为“台阶流”生长模式. 生长温度低于 475°C 时, 外延为“二维成核”双原子层生长模式. 在较低温, 甚至室温时, 其外延仍为双原子层模式, 但是镜向弹性散射束振荡和非弹性散射束振荡的叠加会造成 RHEED 强度在生长的最初阶段出现“类单原子层”模式的振荡特性.

PACC: 6114H; 6855

一、引 言

RHEED 强度振荡技术, 由于它能在分子束外延过程中进行实时检测, 因此是一种比较理想的研究生长动力学的手段. 已为数不少的文献^[2-4]报道了用 RHEED 强度振荡研究 GaAs 等 III—V 族化合物半导体的生长动力学过程. 但关于 IV 族半导体 (Si, Ge) 分子束外延的生长动力学研究还很少报道. Aarts 等人^[5]曾在 Si(111) 生长初期时观测到 RHEED 强度的“类单原子层”模式振荡, 他们认为这是由于低温下 Si(111) 单原子层模式生长之故.

与 Si(100) 2×1 表面不同, Si(111) 7×7 表面原子结构中存在着层错^[1], 因此使得 Si(111) 的生长动力学过程要比 Si(100) 情形复杂得多. 使层错原子在淀积 Si 时回复到体晶格位置, 需要较大的能量才能实现. 可见生长温度在 Si(111) 生长动力学中是个非常重要的作用因数. 弄清生长温度对动力学过程的影响可以帮助人们改进 Si(111) 分子束外延的工艺或选定最佳的生长参数.

本文利用 RHEED 强度振荡研究了不同生长温度下的 Si(111) 分子束外延动力学过程. 并讨论了生长速率对外延模式的影响. 在文献 [6] 关于电子衍射过程对强度振荡影响的研究基础上, 对较低温下的 RHEED 强度“类单原子层”振荡模式作了仔细分析后认为, 在较低生长温度, 甚至室温时, 初始的 Si(111) 分子束外延仍为双原子层生长模式.

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在中国科学院半导体研究所.

二、实 验

Si 分子束外延是在一台型号为 SSC 的电子束蒸发台系统中进行的。Si 源经高能电子束轰击加热后产生束流,淀积到 Si 衬底表面上。淀积速率和厚度用石英晶体测厚仪检测。厚度和速率的分辨率可分别达到 $1 \text{ \AA/s}$ 和 $0.1 \text{ \AA/s}$ 。淀积时整个生长室用液氮冷屏冷却,使室内真空度在生长时优于 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。

Si(111) 衬底为 n 型单面抛光片,大小为 $\phi 38 \times 0.3 \text{ mm}$ 。Si 片先经化学清洁处理后,放入真空中。衬底固定在无 InMo 块样品座上,背面用灯丝辐射加热。衬底温度用置于其背面中心的 WRe 热电偶检测。表面的温度读数利用某些金属的已知熔点温度和光测高温计进行了校正。Si 衬底表面经 850°C , 10min 退火处理后就即可去除氧化层,获得清洁、平整的 7×7 表面。然后在 550°C 生长温度下淀积一层约 100nm 厚的 Si 缓冲层。每次观测 RHEED 强度振荡前,样品均先经 900°C , 10min 高温退火处理。

RHEED 强度可以在 Si 生长同时进行实时检测。高能电子束能量约为 10keV。电子束掠入射到样品表面。与表面的夹角可由测量荧光屏上镜向(00)点与直接入射束斑点之间距离,以及 $(\pm 1, 0)$ 衍射斑点与 (00) 点之间的距离来计算确定,其精度可达到 0.1° 。RHEED 强度的测量点在本文中为镜向束(00)斑点。斑点经透镜聚焦,通过光纤到光电倍增管。经放大后其电压输出到 x-t 记录仪,由此得到 RHEED 强度振荡曲线。

三、结果与讨论

在不同生长温度下,检测了 Si(111) 分子束外延时的 RHEED 强度振荡曲线,见图 1。电子束的入射角为 0.5° , 观测方位 $[11\bar{2}]$, 生长速率约为 $0.15 \text{ \AA/s}$ 。从图 1 中可看到,不同生长温度下, RHEED 强度振荡特性有很大的变化。由 RHEED 强度振荡机理和电子衍射条件对强度振荡的作用规律,可对不同生长温度范围的 Si(111) 分子束外延动力学过程作一分析、讨论。

1. 生长温度高于 520°C

当生长温度为 520°C 或更高时, RHEED 强度的振荡现象消失,见图 1(a)。说明 Si(111) 外延为“台阶流”生长模式。由于生长温度高,表面原子迁移率较大。台阶边附近的悬挂键数目(或密度)总要比台阶平台处大,因此从能量角度来看,淀积原子将向台阶边迁移,即台阶边对淀积原子或“二维原子岛团”有“吸引力”。这样,淀积在台阶平台上的 Si 原子将很快地迁移到台阶边,使得表面的原子台阶密度基本上不变,因此 RHEED 强度振荡消失。此时的台阶边将随着表面原子迁移而发生移动,恰似台阶边发生“流动”,其流动方向与表面原子向台阶边迁移的方向刚好相反。因此这种生长模式称为“台阶流”。

但是,生长速率对于“台阶流”生长模式的形成有很大的影响。当生长速率为 $0.4 \text{ \AA/s}$ 时,生长温度 520°C 下仍可观测到 Si(111) 外延时的 RHEED 强度振荡,只有在更高的生长温度下强度振荡才消失。也就是说,生长速率越大,形成“台阶流”生长模式的临界温

度 T_c 也就越高。可从一简化的模型得到生长速率与临界温度 T_c 的关系, 见图 2。设定

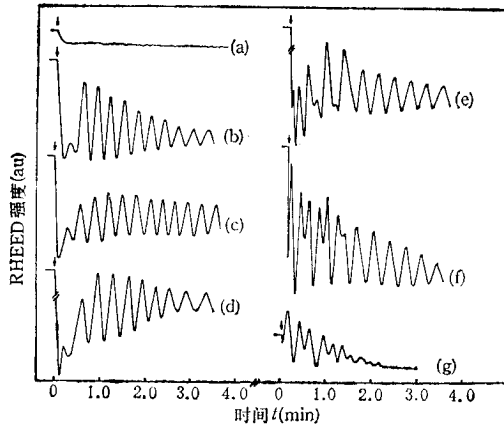


图 1 不同生长温度下的 Si(111) 外延时 RHEED 强度振荡 观测方位 [112]; 入射角 0.5° ; 生长速率均为 $0.15 \text{ \AA/s}$ 左右; 生长温度 (a) 为 520°C ; (b) 为 470°C ; (c) 为 425°C ; (d) 为 375°C ; (e) 为 330°C ; (f) 为 230°C ; (g) 为 20°C

衬底表面的台阶平台宽度为 l , Si 表面的晶格点数为 N_s , Si 淀积速率为 α , 或束流量为 J_s , 因此完成单原子层淀积的时间为 $\tau = N_s/J_s$, 期间的淀

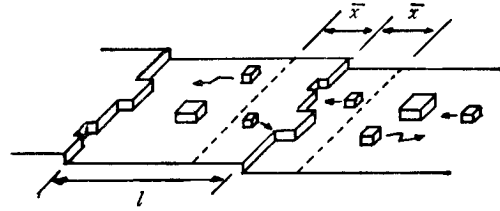


图 2 “台阶流”和“二维成核”生长模式示意图
 $x' < l$, “二维成核”生长模式;
 $x' \geq l$, “台阶流”生长模式

积原子平均迁移长度可写成

$$x' = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2D\tau}, \quad (1)$$

式中 D 为 Si 原子的表面迁移率, 它与温度 T 有关,

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (2)$$

ΔE 为 Si 原子迁移的活化能, k 为玻耳兹曼常数, D_0 为常数。显然当 $x' \geq l$ 时, 表面上的 Si 淀积原子在开始第二单原子层淀积时已可迁移到台阶边, 即形成“台阶流”生长模式。由(1), (2)式可得临界温度 T_c 与束流量 J_s 的关系

$$\frac{1}{T_c} = \frac{k}{\Delta E} [\ln(2D_0 N_s/l^2) - \ln J_s]. \quad (3)$$

可见, 生长速率 α 或束流量 J_s 越大, T_c 也就越大。这与我们的实验结果相符。

2. 生长温度在 425°C 到 520°C 之间

在 425°C 到 520°C 生长温度范围里, RHEED 强度为理想的双原子层模式振荡, 见图 1(b), (c)。其振荡峰顶位置对应的 Si 淀积量为 $2, 4, 6 \dots (\text{ML})$, (1ML 定义为 Si 淀积原子数 $7.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) 在文献[7]中已报道, 这是由于 Si(111) 生长本身为双原子层模式之故(文献[7]中标出的生长温度 400°C 未经校正, 其实际生长温度应为 475°C , 与本文的温度范围相符)。因为从 Si(111) 面的原子排列情况看, 表面可能出现的情况是每个 Si 原子有一根悬挂键, 或三根悬挂键。而后者情况从能量的角度来看是极不稳定的。因此为了保持表面原子结构能量最低, 其生长只能以双原子层模式外延。

此时由于温度较低, 表面 Si 原子的平均迁移长度小于台阶平台宽度 l , 见图 2。因此生长温度从 425°C 到 520°C 时, 其外延为“二维成核”模式。而且衬底的 7×7 再构表面原子在淀积外延层后发生重新排列, 回复到体晶格位置。经观测, 外延层表面仍呈现 $7 \times$

7 再构。因此对于入射电子束,表面再构没有发生变化,检测到的 RHEED 强度振荡在生长初期时仍为理想的双原子层振荡模式,没有出现不规则振荡现象或“类单原子层”模式振荡。

3. 生长温度在 20℃ 到 375℃ 之间

由于 Si(111) 7×7 表面原子层中存在层错结构,因此在较低生长温度下,将难以使表面层错原子发生重新排列并回复到体晶格位置上。它的这种生长特性使得 RHEED 强度振荡在初始时出现不规则振荡现象或“类单原子层”模式振荡,见图 1(d), (e), (f)。

生长温度为 375℃ 时, RHEED 强度振荡在初始时出现不规则现象。强度振荡峰位在 4, 6, 8, ... (ML) 处。在 2ML 处的振荡峰消失,而在约 1ML 处出现一小峰。RHEED 图样检测到外延层表面再构为 1×1 , 因此对于电子束,在生长初期表面再构由 7×7 变为 1×1 。而表面再构的变化无疑会使 RHEED 强度发生很大变化,造成 RHEED 强度振荡在生长初期发生不规则现象。当外延层厚度大于 4ML 时,电子检测不到界面,表面再构 1×1 不再变化,因此开始出现理想的双原子层模式强度振荡。

在更低温度 (小于 330℃), 甚至室温时, RHEED 强度出现“类单原子层”模式振荡现象,见图 1(e), (f), (g)。可以明显地看到,这种“类单原子层”模式振荡实际上是由 a 、 b 两套双原子层模式振荡的叠加而成。 b 套振荡的峰顶在奇数个原子层数 [1, 3, 5, ... (ML)] 处,峰谷在偶数原子层 [2, 4, 6, ... (ML)] 处。它衰减得较快,约在 6, 7ML 后衰减消失。而另一套 a 振荡则与 b 套振荡的相位刚好相反,峰顶在偶数个原子层 [2, 4, 6, ... (ML)] 处。它的衰减较慢。只有在室温情形下,两套振荡才几乎同时消失。

Aarts 和 Larsen^[9] 也观测到这种生长初期的“类单原子层”模式强度振荡。他们认为在低温下 Si(111) 外延为“单原子层”生长模式,因此强度振荡出现“单原子层”模式振荡。但这并不能解释 b 套振荡峰在 6—7ML 后消失 (见图 1(e), (f)), 即 6—7ML 的 Si 原子淀积后开始双原子层模式生长。虽然室温时的 b 套振荡持续到同 a 套振荡峰同时消失 (共 10ML 左右),但仍可明显地看到两套振荡峰叠加的迹象,而不是那种理想的单原子层模式强度振荡。因此可以认为这种“类单原子层”模式振荡实际上是由弹性散射束振荡和非弹性散射束振荡的叠加引起的。而此时的 Si(111) 生长本身仍为“双原子层”生长模式。

文献 [6] 中曾对 Si(111) 外延时的 RHEED 强度振荡机理和电子衍射条件对强度振荡的影响作了比较详尽的研究。可知, RHEED 强度振荡是由于表面原子台阶边对电子的散射引起的。因此不同的电子衍射条件下可使 RHEED 强度振荡出现两种情形:一种对应的是弹性散射电子束的强度振荡;另一种对应的是非弹性散射或表面漫散射电子束的强度振荡,两者相位差 180° 。在一定的电子衍射条件下则会产生两种振荡的叠加。这种叠加特性已在 GaAs(100) 外延时观测到^[8]。显然,这种叠加特性与衍射条件 (入射角) 有关,取决于镜向 (0, 0) 束中弹性散射束与非弹性散射束所占的比例大小。在保持 Si 生长条件不变的情况下,观测了不同入射角下的 RHEED 强度振荡,可以明显地发现 a 、 b 两套振荡强度的变化,以及不同方式的叠加。图 3 给出与图 1(f) 相同生长条件,但不同入射角时的强度振荡曲线。可见 a 、 b 振荡的相对幅度发生很大的变化。这进一步表

明“类单原子层”振荡模式是由弹性散射束强度振荡和非弹性散射束强度振荡叠加而成的。

图 4 则示意地给出各种叠加方式产生的强度振荡曲线形状。叠加方式与两套振荡的相对强度有关, 即与衍射条件(入射角)有关。图 1(e) 中振荡曲线对应于叠加方式(i)情形; 图 1(f) 和(g)中振荡曲线对应于叠加方式(ii)情形。而图 3 的振荡曲线则对应于叠加方式(iii)情形。 a 、 b 两套振荡分别对应于弹性散射束强度振荡和非弹性散射束强度振荡。

从图 1 中可发现, b 套振荡的叠加仅在较低温下生长时才可观测到。可以认为, 较低温度时, 再构 7×7 仍在界面处存在, 而且对淀积初期的外延层原子排列产生影响。从而使得表面原子排列比较无序, 表面漫散射或非弹性散射束的强度较大。因此容易观测到 b 套振荡的叠加。当 Si 淀积量超过 6—7ML 后, 7×7 再构对外延层的原子结构排列的影响减弱, 因此 b 套振荡强度很快衰减消失。而在室温下淀积的原子排列无序性较大, 因此表面漫散射束强度一直较大, b 套振荡强度衰减较慢, 与 a 套振荡几乎同时消失。

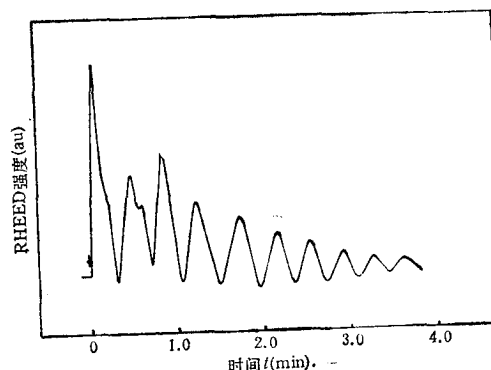


图 3 入射角为 1.1° 时的 RHEED 强度振荡曲线
观测方位 $[11\bar{2}]$; Si(111) 生长温度 230°C

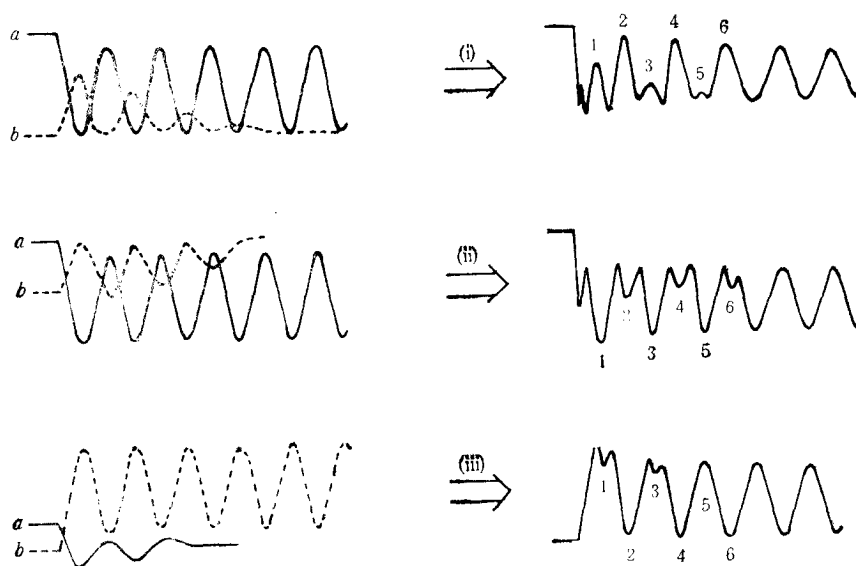


图 4 a 、 b 两套强度振荡的不同叠加方式示意图

室温下淀积 Si 时仍能观测到约 10 个 RHEED 强度振荡峰, 这表明 Si(111) 外延初期时原子排列仍有一定的有序性。这与人们一般想象的 Si 室温淀积为无定形生长不同。事实上, 我们观测到淀积初期时的 RHEED 衍射图样中, 虽然 $(\pm 1, 0)$ 等高级数、分数级

斑点已消失,但(0,0)级衍射斑点仍出现。直至 10ML 的 Si 淀积后才逐渐消失。这就是说,室温下分子束外延 Si,虽然结晶性极差,但淀积初期时 Si 原子排列仍有一定的有序性。这是一个令人感兴趣的现象。因为从表面热扩散角度来看,室温时的原子迁移性很小($kT \approx 0.026\text{eV}$)。因此单靠热迁移,难以使淀积在表面无序位置上的 Si 原子迁移到晶格位置上,更难以想象它能以“二维成核”模式生长。因此,肯定存在另外的一种机理使得 Si 原子的排列在淀积时已有一定的有序性,而且以一定程度上的“二维成核”生长模式外延了约 10ML。我们认为,这种机理可能来自单晶衬底表面原子的周期性排列。而表面原子的悬挂键将对淀积原子产生吸引力,使淀积原子物理吸附在表面上时,依靠其潜热迁移到晶格位置上。最终使淀积原子化学吸附到表面并“凝固”下来时,原子排列位置一定程度上仍在晶格上。排列结构中一定程度上有序性,造成低温甚至室温下的 Si(111)外延初期仍为双原子层生长模式。

当然,这种表面对淀积过程的作用毕竟有限,因此淀积原子仍存在很大的无序性。随着淀积量增加,这种无序性也增大。最终导致多晶生长(高于室温时)或无定形生长(室温时)。

四、结 论

1. 不同生长温度下的 RHEED 强度振荡特性表明,温度高于 520°C (生长速率 0.015 nm/s) 时, Si(111) 外延为“台阶流”生长模式。温度在 420°C — 520°C 之间,其外延为理想的“二维成核”双原子层生长模式。生长速率越大,形成“台阶流”生长模式的临界温度 T_c 越高。

2. 温度低于 375°C , 甚至室温时, Si(111) 的外延仍为双原子层生长模式。而观测到的 RHEED 强度“类单原子层”模式振荡,实际上是由于弹性散射束强度振荡和非弹性散射束强度振荡的叠加引起的。

- [1] K. Takayangi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985), 1502.
- [2] A. Maduhker, T.C. Lee, M.Y. Yen, P. Chen, Y.J. Kim, S.V. Ghaisas and P.G. Newman, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985), 1148.
- [3] P.I. Cohen, P.R. Pukite, J.M. van Hove and C.S. Lent, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986), 1251.
- [4] B. A. Joyce, J. Zhang, J. H. Neave and P. J. Dobson, *Appl. Phys.*, **A45** (1988), 255.
- [5] J. Aarts and P.K. Larsen, *Surf. Sci.*, **188** (1987), 391.
- [6] 陈可明、周铁城、樊永良、盛旒、俞鸣人,本刊本期。
- [7] 金高龙、陈可明、盛旒、周国良、蒋维栋、张期九,物理学报, **38**(1989), 394.
- [8] P.J. Dobson, B.A. Joyce, J.H. Neave and J. Zhang, *Cryst. Growth*, **81** (1987), 1.

THE GROWTH DYNAMICS OF Si(111) MBE STUDIED BY RHEED INTENSITY OSCILLATIONS

CHEN KE-MING JIN GAO-LONG SHENG CHI YU MING-REN

Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 22 February 1990)

ABSTRACT

The growth dynamical processes of Si(111) molecular beam epitaxy under different growth temperature are studied by RHEED intensity oscillations. The Si(111) epilayer grew in a "step flow" mode at the temperature above 520°C (growth rate 0.02 nm/s), and in a "2D nucleation" bilayer mode at temperature range between 520°C and 420°C. Below 380°C, even at room temperature, the growth is still in a bilayer mode. The RHEED intensity oscillation shows a monoatomic layer mode during the initial stage of growth, which is believed due to the superposition of two kinds of oscillations originated from coherent elastically scattering and incoherent scattering or surface diffuse scattering.

PACC: 6114H; 6855