

用 RHEED 强度振荡锁相外延控制 Ge/Si 超晶格的生长*

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 5 月 8 日收到

观察了 Ge, Ge/Si 交替外延时的反射式高能电子衍射 (RHEED) 强度振荡现象, 并由此研究了 Si(100) 和 Si(111) 衬底上分子束外延 Ge, Ge/Si 超薄叠层的生长行为和生长特性. 利用 RHEED 强度振荡, 锁相控制生长了 Ge(2ML)/Si(2ML), Ge(4ML)/Si(4ML) 超薄超晶格.

PACC: 6114H; 6865

一、引 言

近年来, 关于 Ge/Si 和 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 应变层超晶格^[1]的研究已引起了人们极大的兴趣. 特别是 Ge/Si 超薄超晶格, 作为一种新的特殊人工晶体, 具有许多新的光学、电学、压电特性等. 例如最近人们^[2,3]发现在 Ge(4ML)/Si(4ML) 超薄超晶格中具有三个新的带间跃迁能量 0.76, 1.25 和 2.31 eV, 这开拓了它们在光电子器件方面应用的前景. 而其它潜在的特性还有待于人们进一步开发、研究.

但是, 控制生长 Ge/Si 超薄超晶格, 仍有许多实际困难. Ge, Si 间具有较大的晶格失配率 (4%), 因此 Ge 在 Si 衬底上共度生长的临界厚度 h_c 极小, 只有 6 ML (原子单层) 左右^[3]. 显然对于生长这种极薄层, 其外延厚度的控制精度必须达到原子层厚度量级. 这在一般的厚度测量系统中是难以达到的. 精度比较高的石英晶体测厚系统一般也只能控制整数埃 (Å) 的厚度, 而难以控制单原子层 (含分数级埃) 厚度的生长.

Ge, Si 分子束外延时的 RHEED 强度振荡现象^[4-6]给原子层级厚度控制提供了可能. 在 Si 或 Ge 同质外延时, 可观察到 RHEED 强度振荡现象, 其振荡模式为单原子层或双原子层. 即一个振荡周期准确地对应生长的 Si 或 Ge 外延层厚为单原子层或双原子层. 因此根据振荡周期数, 可精确地检测或控制外延层的厚度或原子层数. 但是关于 Ge/Si 异质外延时的 RHEED 强度振荡特性的研究还极少. 就我们所知, 迄今为止国际上只有 Sakamoto 等人报道了在 Si(100) 衬底上 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, Ge/Si 超晶格的锁相外延生长^[7,8]. 但他们对其振荡特性和 Si(111) 衬底情形的研究却很少报道. 因此为了更好地利用 RHEED 强度振荡来控制超晶格的生长, 有必要对其振荡特性作深入的研

* 国家自然科学基金资助的课题.

究。

本文则对 Si(100) 和 Si(111) 衬底上 Ge, Si 外延时的 RHEED 强度振荡作了观测, 观察了不同生长温度对其振荡特性的影响, 并利用 RHEED 强度振荡锁相控制生长了 Ge(2ML)/Si(2ML), Ge(4ML)/Si(4ML) 超薄超晶格。

二、实 验

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 $60 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 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中。样品在真空中经 $800\text{--}850^\circ\text{C}$, 10 min 退火后就可获得清洁、平整的 Si 表面。用俄歇电子能谱仪 (AES) 检测不到表面有碳、氧或其它杂质元素。RHEED 观察 Si(100) 和 Si(111) 表面, 其图样分别显示 (2×1) 和 (7×7) 的条状再构图样, 说明表面已相当的平整、有序。详细的清洁处理过程见文献[9]。

Si, Ge 的分子束外延生长是在一台 Riber-SSC 系统中进行的。真空室用离子泵和升华泵抽气, 基本压强为 $6 \times 10^{-9} \text{ Pa}$, 生长时真空室周围用液氮冷屏冷却, 因此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 源用高能电子束轰击加热而产生的, 并可用源前的两个快门控制 Ge 和 Si 的分子束交替地外延生长。高纯 Ge, Si 源置于铜坩埚内, 生长时则用循环水冷却铜坩埚。衬底固定在无铟钼块上, 背面可用灯丝辐射加热。其温度则用置在背面的 WRe 热电偶检测, 热电偶的温度读数则利用几种金属 Al, Pb, In 等的熔点温度进行了校准。Ge, Si 的生长速率用石英晶体测厚仪监视, 一般控制在 $0.3 \text{ \AA/s}$ 以下。

RHEED 的电子能量约为 10 keV 。入射电子束与样品表面的夹角约为 1° 。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。RHEED 强度的测量方法和装置详见文献[4]。由于 Si 缓冲层及高温退火可改善衬底表面的平整性。因此在异质外延 Ge 及观测振荡前, Si 衬底上先淀积了一层约 $1000 \text{ \AA}$ 厚的 Si 缓冲层, 然后经 950°C , 20 min 退火。

三、结果与讨论

1. Si 衬底上外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡

文献[10]报道了 Ge 在 Si(100) 和 Si(111) 衬底上外延时的 RHEED 强度振荡特性。Ge 在 Si(100) 上外延时, 其 [100] 和 [110] 方位观测到的强度振荡均为单原子模式, 持续振荡的周期数为 6 个(见图 1 曲线 a)。而 Si(111) 上外延 Ge 时, 其 [112] 方位观测到的强度振荡为双原子层模式, 持续振荡的周期数为 3 个。因此, 两种衬底上能保持强度振荡的 Ge 外延层总厚度(振荡临界厚度)均为 6 单原子层 (ML), 与 Ge 在 Si 衬底上共度生长的临界厚度 h_c 值刚好符合。为了研究这振荡临界厚度和共度临界厚度间的关系, 观测了中断生长法对振荡周期数的影响。在 Si 同质外延时, 发现中断生长可以使振荡的周期数提高^[4,10]。因此在 Si 衬底上异质外延 Ge 时, 也尝试用中断生长法来提

高振荡周期数。但发现虽然中断 Ge 生长后, RHEED 强度得到回升, 其振荡的周期总

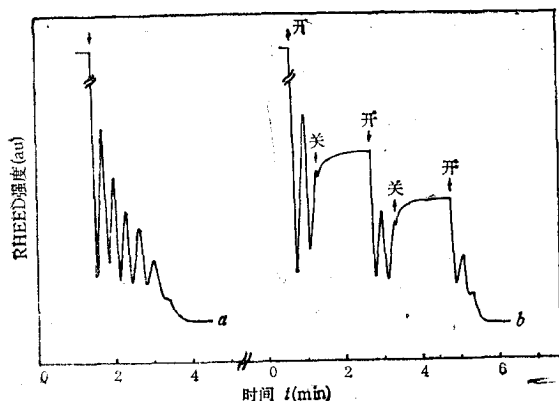


图1 Si(100) 上外延 Ge 时的 RHEED 强度振荡曲线
生长温度 330°C; 入射角约 0.9°; 观测方位 [100]

数仍为 6 个。超过 6 ML Ge 外延厚后, 振荡立即消失 (见图 1 曲线 b)。可见中断生长法不能提高振荡临界厚度。这说明振荡临界厚度值 (6ML) 是内在的, 与 Ge/Si 结构有关, 而与观测条件等外界因素无关, 二种临界厚度值间存在着内在的联系。

可以认为这内在的联系是通过 Ge/Si 异质结构中的“应力”因子关联的。由于 RHEED 强度振荡被认为是二维生长的标志, 而三维生长的出现将使 RHEED 强度振荡

消失。实验上已发现^[43], Ge 在 Si 衬底上外延初期为二维生长, 而超过一定厚度后将变为三维生长。因此振荡临界厚度值实际上就是二维生长变为三维生长的临界厚度值。用 AES 和 RHEED 对 Ge/Si 异质外延特性的研究表明^[44], Ge 淀积厚度超过 10 Å 左右 (约 6 ML) 后, 才发生三维生长。这与 RHEED 强度振荡的临界厚度值 (6ML) 完全符合。

从能量角度考察 Ge/Si 异质结构的生长模式就不难发现, 发生三维生长的临界厚度 (n 原子层), 即振荡临界厚度, 与 Ge/Si 间应力的关系。由热力学和统计物理学知, 准平衡条件下的生长模式是使生长体系的自由能最低。而 Ge 在 Si 上外延时表面自由能的变化量为^[43]

$$\Delta\sigma = \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s + \delta' + \delta(i) \begin{cases} \leq 0 & (i \leq n) \text{ 时 二维生长;} \\ > 0 & (i > n) \text{ 时 三维生长。} \end{cases}$$

这里 σ_f , σ_i , σ_s 分别为 Ge 表面, Ge/Si 异质结界面和 Si 衬底表面的自由能,

$$\sigma_f < \sigma_s.$$

δ' 表示衬底引起的电子学效应对自由能的贡献。 $\delta(i)$ 项表示应力对体系自由能的影响, 它与 Ge 淀积层数 i 有关。 $\delta(i) > 0$, 并在共度生长时随 Ge 淀积量单调上升。这样当淀积量超过一定厚度 ($i > n$) 时将使 $\Delta\sigma$ 由负变正, 从而发生三维生长。可见, 保持强度振荡的 Ge 临界厚度值与 Ge/Si 间的应力变化有着内在的关联。而共度临界厚度值也与应力有着直接的联系, 因此这二临界厚度实际上是通过“应力”因子关联的。

2. Si 衬底上外延 Ge/Si 超薄叠层时的 RHEED 强度振荡

用 RHEED 强度振荡来监控 Ge/Si 超晶格的厚度, 必须满足二个条件: 1) Ge/Si 交替生长时可观测到比较明显的 RHEED 强度振荡现象; 2) 其 RHEED 强度振荡具有良好的锁相性。

首先, 观测了在 Si(111) 衬底上分子束外延 Ge/Si 超薄叠层时的 RHEED 强度振

荡现象。实验发现生长温度对振荡特性有很大的影响。温度过高或过低都会使强度振荡曲线发生“畸变”。图 2 给出不同生长温度 580, 380, 330°C 下外延 Ge/Si 超薄叠层时的 RHEED 强度振荡曲线。可见在生长温度 580, 330°C 时, 几乎难以观测到 Ge 外延时的强度振荡峰, 从而使周期数即厚度的监控发生困难。而在生长温度 380°C 左右时, 则可观测到比较明显的振荡峰信号。根据石英晶体测厚仪的生长速率及生长厚度读数, 可知道 Ge, Si 交替外延时的 RHEED

强度振荡均为双原子层模式。实验还发现, 由于 RHEED 强度振荡的衰减, 能保持振荡的 Ge(4ML)/Si(4ML) 叠层结构的周期数最高可达 6 个。若超过 6 个叠层周期则难以观察到明显的振荡峰。

同样, 在 Si(100) 衬底上外延 Ge/Si 叠层结构时, 若生长温度过高, 则也观测不到明显的 RHEED 强度振荡。而在生长温度 380, 330, 280°C 下则可观测到很强的 RHEED 强度振荡现象, 见图 3。根据石英晶体测厚仪的读数, 可知道 Ge, Si 交替外延时的强度振荡均为单原子层模式。能保持 RHEED 强度振荡的 Ge(2ML)/Si(2ML) 叠层结构周期数最高可达 8 个。若超过此周期数, 则已观测不到明显的振荡信号。

利用 RHEED 强度振荡特性, 可研究 Ge/Si 交替外延时的生长行为及其特性。从图 3 中不难发现, 在 330°C 生长温度时, 中断 Ge 生长后 RHEED 就会出现回复上升。而中断 Si 生长后的 RHEED 强度回升只有在 380°C 生长温度时才发

生, RHEED 强度的回升则表明表面原子发生迁移而使表面趋于平整。因此, 对于 Ge 外延, 在 330°C 生长温度下就会发生表面原子迁移; 对于 Si 外延, 则只有在 380°C 生长温

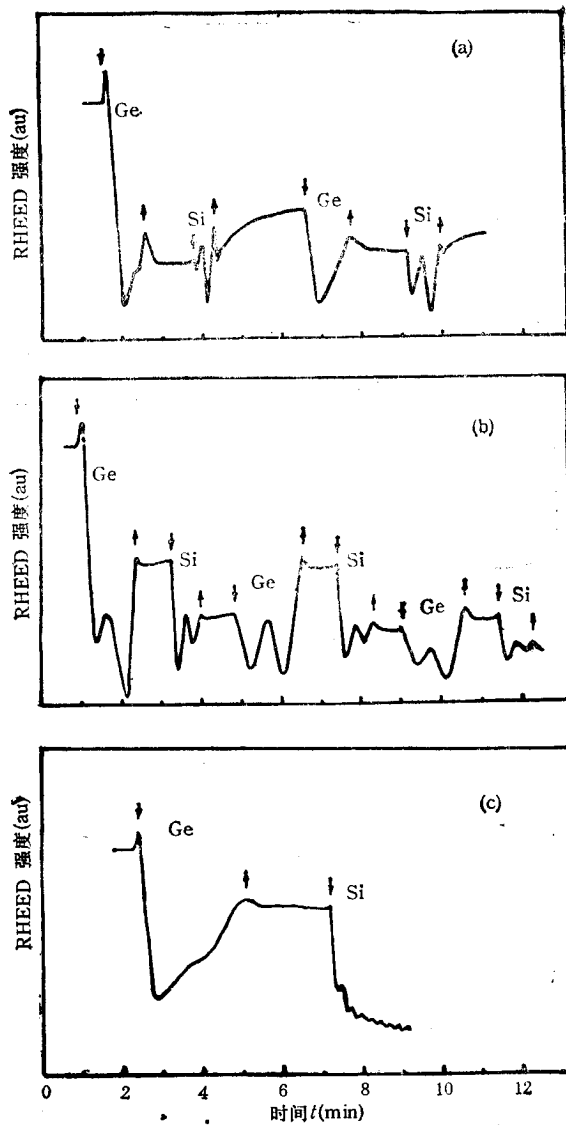


图2 Si(111) 衬底上交替外延 Ge/Si 叠层时的 RHEED 强度振荡曲线 观察方位 [112]; 入射角 0.9°; 生长温度 (a) 330°C; (b) 380°C; (c) 580°C; “↓”表示快门开启; “↑”表示快门关闭

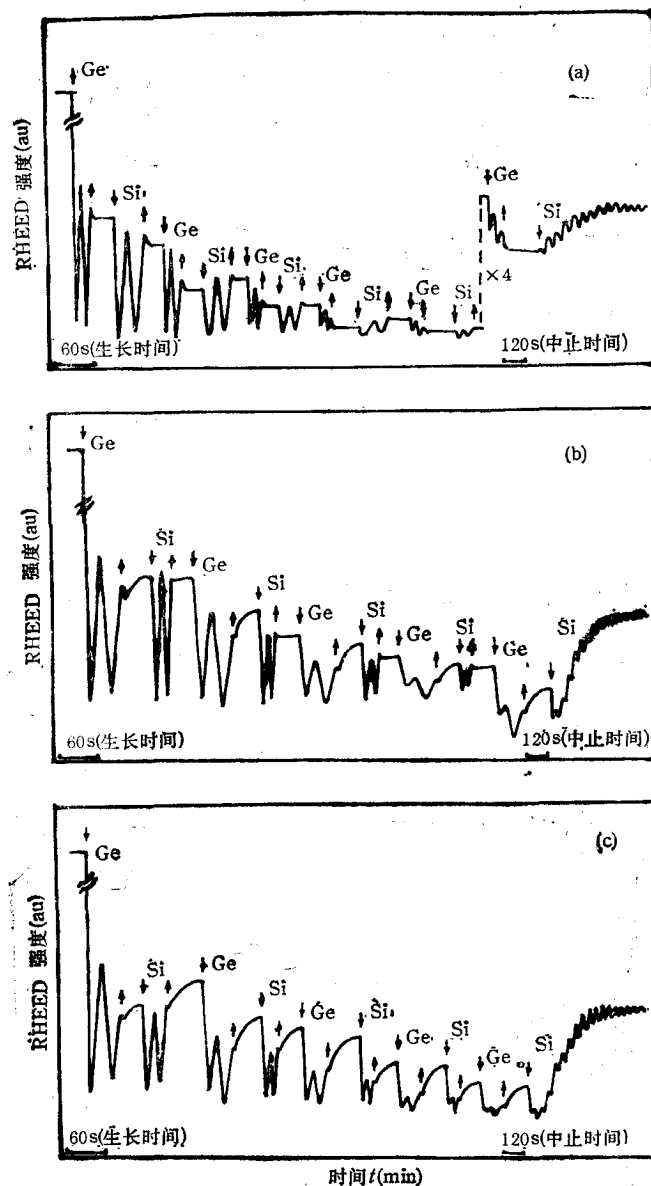


图3 Si(100) 衬底上交替外延 Ge/Si 叠层时的 RHEED 强度振荡曲线 观察方位 [100]; 入射角 0.7° ; 生长温度 (a) 280°C ; (b) 330°C ; (c) 380°C ; “↓”表示快门开启; “↑”表示快门关闭

度时才发生表面原子迁移。这说明 Ge 在 Si 上表面扩散的活化能要比 Si 在 Ge 上的活化能低。

比较图 2, 3 的振荡曲线, 则可发现在同样生长温度 380°C 下, Si(111) 衬底上外延 Ge 的生长中断后, 其 RHEED 强度基本上不变。而在 Si(100) 衬底上外延 Ge 的生长中断后, 其强度发生了回复上升现象。表明 Ge 在 Si(100) 表面上的迁移性比 Ge 在 Si(111) 表面上的迁移性大得多。Gossmann 等人^[11]曾利用 AES 检测了 Ge 在 Si 表

面上的扩散情况,并估算出 Ge 在 Si(100) 上的表面扩散系数比在 Si(111) 上的扩散系数至少大二个数量级。这与我们的结论相符。

由于 RHEED 强度反映着表面的平整性。表面原子台阶密度越大,对应的 RHEED 强度越小。分子束外延时淀积原子在台阶平台上的二维成核生长,将使表面原子台阶密度由小变大。至长满一个原子单层后,台阶密度才又回复到最小值。台阶密度的由小变大再变小的周期性变化,对应地将使 RHEED 强度发生周期性变化,即出现强度振荡现象。但由于实际生长时的情况并不象上述那样理想。在未长满一个完整单层前,部分淀积原子可以先在局部地区开始堆积第二层或第三层…。这样的结果将使平均表面台阶密度增大,从而使 RHEED 强度振荡中的平均强度发生衰减。在 Si(100) 衬底上外延 Ge 时可观测到这种严重的衰减特性(见图 1)。说明 Ge 外延后将使表面的平整性变差,即易形成三维岛状结构。注意到在同样生长温度下的 Ge(100) 强同质外延,其 RHEED 振荡中的平均强度基本上保持不变^[6]。这表明 Si(100) 上外延 Ge 膜时表面易趋于形成三维岛状,并不是体 Ge 本身引起的,而是由于 Ge, Si 间较大的晶格失配,Ge 受到 Si 衬底的应力引起的。

与上述衰减情形相反的是:在异质外延 Ge 或 Ge/Si 叠层结构后生长 Si 层,可发现 RHEED 振荡的平均强度指数式上升(见图 3)。其振荡周期数可持续至 100 个以上。可见, Si 的外延生长可使表面趋于平整。这意味着超晶格中的 Ge/Si (Ge 在 Si 上)界面要比 Si/Ge 界面的平整性好。后来的透射电子显微镜(XTEM)观察到的结果证实了这一点。

3. Ge/Si 超薄超晶格的锁相外延生长

用 RHEED 强度振荡控制 Ge/Si 超晶格的生长,必须要保持其强度振荡的锁相性。从图 2,图 3 中可看出,对于 Si(111) 衬底上外延 Ge/Si 超薄叠层,在 380℃ 生长温度下,其 RHEED 强度在中断 Ge 或 Si 生长后均保持不变。表明 Ge, Si 外延时振荡具有良好的锁相性。对于 Si(100) 衬底上外延 Ge/Si 超薄叠层,在 280℃ 生长温度时,其锁相性可以在振荡曲线的任何相位点保持。因此其 Ge 或 Si 的外延层厚度或淀积量的精度可控制到 1ML 以下。这为生长各种特殊的超薄 Ge/Si “叠层”结构提供了一种厚度或淀积量的控制手段。在 330℃ 生长温度时,Ge 外延时的锁相性可保持在任何相位点。而 Si 外延时的锁相性,由于中断生长后强度有回复效应,只能保持在振荡峰的顶处。因为这时的 RHEED 强度回升并不改变其相位,其强度仍在振荡峰极大点处。在 380℃ 生长温度时,对于 Ge, Si 外延的锁相性均只能在振荡峰顶处保持。因此 Ge, Si 外延厚度控制的最小单位均为一个原子层(1 ML)厚。

锁相外延技术另一关键问题是获得的超晶格晶体质量好坏。从晶体质量的角度来看,一般生长温度越高,外延的晶体质量也就越好。但对于高失配的异质外延生长,过高的生长温度会导致失配位错在外延层中的大量产生,从而影响晶体质量。这在 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 合金超晶格中已得到证实^[12],如对于 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格生长其最佳温度为 365℃ 左右。显然,对于 Ge/Si 超薄超晶格,其生长高晶体质量的最佳温度范围还要稍低一些。这与 RHEED 振荡观测的最佳生长温度范围(280—380℃)基本上符合。另

外,从 RHEED 强度振荡特性来看,在 380℃ 生长温度下,生长 Ge 层或 Si 层后中断一段时间可使表面趋于平整.因此采用中断生长法可使其超晶格的界面更趋于平整、突变,且有利于超晶格晶体质量的提高.

根据上述分析,在 380℃ 生长温度下利用 RHEED 强度振荡锁相控制生长了一批超薄超晶格样品.在 Si(100) 衬底上外延生长了 [Ge(2ML)/Si(2ML)],超薄超晶格,其锁相控制的振荡曲线类似于图 3(c).在 Si(111) 衬底上则生长了 [Ge(4ML)/Si(4ML)],超薄超晶格,生长控制过程的振荡曲线类似于图 2(b).两种超晶格样品生长过程中,都采用了中断生长法,其中断时间均为 3 min.对这些样品进行了喇曼散射和电调制反射谱检测.结果表明,样品存在超短周期结构,超晶格的界面突变性很好.详细的结果将另文报道.

四、结 论

1) Si 衬底上外延 Ge 单晶时,保持 RHEED 强度振荡的 Ge 临界厚度值(6ML),与 Ge/Si 异质结构有关,而与观察条件等外界因素无关.

2) Si(111) 和 Si(100) 衬底上外延 Ge/Si 超薄叠层时均可观察到 RHEED 强度振荡,其振荡模式分别为双原子层和单原子层.最佳的观测温度为 380℃ 左右. Si(111) 上能保持 RHEED 振荡的 Ge(4ML)/Si(4ML) 叠层周期数为 6 个,而 Si(100) 上能保持 RHEED 振荡的 Ge(2ML)/Si(2ML) 叠层周期数为 8 个.

3) RHEED 强度振荡特性表明,Ge 在 Si 上的表面扩散活化能要比 Si 在 Ge 上的扩散活化能低. Ge 在 Si(100) 上表面迁移性比在 Si(111) 上的表面迁移性大.超晶格中 Ge/Si 界面要比 Si/Ge 界面的平整性好.

4) 利用 RHEED 强度振荡锁相控制生长了 [Ge(2ML)/Si(2ML)],和 [Ge(4ML)/Si(4ML)],超薄超晶格.并采用中断生长法来提高其界面的平整性.

感谢王迅教授对本工作所给予的指导与帮助.

- [1] 陈可明、张翔九、王迅,物理,18(1989),21.
- [2] T. P. Pearsall, J. Berk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Mannaerts and A. Ourmazd, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5(1987), 1274.
- [3] J. Berk, J. P. Mannaerts, L. C. Feldman, B. A. Davidson and A. Ourmazd, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 286.
- [4] 金高龙、陈可明、盛饒、周国良、蒋维栋、张翔九,物理学报,38(1989),394.
- [5] T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 617.
- [6] J. Aarts, W. Gerits and P. K. Larsen, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 933.
- [7] K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagao, G. Hashiguchi, K. Kuniyoshi and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(1987), 666.
- [8] K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto, H. Okumura, N. Takahashi and S. Yoshida, in "Proc. of 5th Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy", Sapporo, (1988), p. 90.
- [9] 陈可明、蒋维栋、盛饒、周国良、张翔九,半导体学报,9(1988),435.
- [10] 陈可明、金高龙、盛饒、周国良、蒋维栋、张翔九、俞鸣人,物理学报,39(1990),237.
- [11] H.-J. Gossmann and G. J. Fisanick, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1988), 2037.
- [12] R. H. Miles, T. C. McGill, R. P. Chow, D. C. Johnson, R. J. Hauenstein C. W. Nieh and M. D.

Strathman, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 916.

[13] P. M. J. Marée, K. Nakagawa, F. M. Mulders, J. F. Van der Veen and K. L. Kavavagh *Surf. Sci.*, **191**(1987), 305.

[14] 陈可明、周国良、盛兢、蒋维栋、张翔九, 物理学报, **39**(1990), 本刊第 4 期.

PHASE-LOCKED EPITAXY OF Ge/Si SUPERLATTICES BY USING RHEED INTENSITY OSCILLATIONS

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

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

Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 8 May 1989)

ABSTRACT

Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) intensity oscillations during the growth of alternating Ge and Si layers were observed, and the growth behavior during molecular beam epitaxy of Ge/Si ultra-thin multi-layered structures on Si(100) and Si(111) substrates has been studied. By using RHEED intensity oscillation, we have fabricated the Ge(2ML)/Si(2ML) and Ge(4ML)/Si(4ML) ultra-thin superlattices by phase-locking method.

PACC: 6114H; 6865