

Ge/Si(111) 与 Si/Ge(111) 体系的 生长特性与表面再构研究

陈可明 周国良 盛麓 蒋维栋 张翔九

复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433

1989年6月23日收到

本文利用 RHEED 和 AES 对 Ge/Si(111) 和 Si/Ge(111) 体系的生长特性与表面再构进行了研究。由此提出了其生长模式, 并讨论了应力对生长特性、界面特性和表面再构的作用。

PACC: 6855; 6822; 6820

一、引言

近年来,人们发现 Ge/Si 和 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si 超晶格与异质结在物理上和实用上具有重要的意义^[1], 因此关于 Ge/Si 和 Si/Ge 的异质生长特性引起了人们极大的兴趣^[2-4]。但关于 Ge/Si 生长初期的模式、界面特性等还不是很清楚, 许多实验结果得出的结论相互不同, 因此, 有待于实验上的进一步研究。

我们知道, Ge, Si 原子大小不同, 其晶格常数失配率达 4%, 因此要使 Ge 在 Si 衬底上共度生长而无失配位错, Ge 外延层的厚度必须小于共度生长临界厚度 h_c , 即 $6ML$ ^[5] 厚。超过临界厚度后, 其共度结构将发生瓦解, 界面处产生大量的失配位错, 应力得到释放。而应力的变化无疑会对 Ge/Si 或 Si/Ge 的生长特性、界面特性、外延层表面再构产生作用。显然了解“应力”因子的作用有助于对 Ge/Si 生长特性的深入研究。

本文对 Ge/Si 异质生长过程进行了反射式高能电子衍射 (RHEED) 和俄歇电子能谱 (AES) 的实时检测。由此提出了 Ge/Si(111) 和 Si/Ge(111) 的外延生长模式。并讨论了应力对生长特性、界面特性、外延层表面再构的作用。

二、实验

所有的 Ge, Si 的分子束外延生长以及 RHEED, AES 实时(在位)检测均是在 Riber-SCC 电子束蒸发台系统中进行的。关于系统的介绍详见文献[10]。外延层的厚度用石英晶体振荡测厚仪来检测, 其精度为 1 \AA 。AES 的入射电子初始能量设置在 3 keV 。

Si(111) 衬底片在放入真空室前, 先经特殊的化学清洁处理, 使其最终在表面形成一层防碳沾污的薄氧化层。这易挥发的氧化层在真空中经 850°C , 10 min 退火后就可除去

(见文献[10])。在异质外延 Ge 前,我们还先在 Si 衬底上淀积了约 $1\text{ k}\text{\AA}$ 厚的 Si 缓冲层,以确保 Si(111) 表面的平整和清洁。

Ge(111) 衬底的化学清洁处理则采用 $5\text{ H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 混合液腐蚀,然后用去离子水冲洗。这 Ge 衬底表面在真空中经 300°C , 10 min 退火后即可除去氧化层。但 AES 检测表明其表面仍残留有微量的碳杂质, RHEED 观察到的表面再构为 (1×1) 。为此在 Ge(111) 衬底上先淀积一层 $1\text{ k}\text{\AA}$ 厚的 Ge 缓冲层,使得其表面平整、清洁。此时 RHEED 观察到表面再构为 $c(2\times 8)$, 即 Ge(111) 清洁表面的再构。

在 Si(111) 和 Ge(111) 衬底上分别外延 Ge 和 Si 时,其衬底均保持在 400°C 生长温度,以保证 Ge, Si 的异质外延为有序生长。Ge 或 Si 的淀积速率为 $0.2\text{--}1\text{ \AA/s}$ 。在生长初期,生长速率为 0.2 \AA/s 左右。在淀积量较大时,生长速率逐渐增至 1 \AA/s 。在各种不同的淀积厚度下,我们对样品进行了 RHEED 观察和 AES 检测。由于 RHEED 和 AES 检测是在系统的真空室内直接进行,因此避免样品暴露于大气受到沾污,从而排除了沾污对检测结果的影响。

三、结果与讨论

1. Si(111) (7×7) 表面上分子束外延 Ge

图 1 给出了 AES 检测到的 Si (LVV) 低能峰 (92 eV) 和 Si (KLL) 高能峰 (1622 eV) 相对强度与 Ge 淀积厚度 d 的关系。

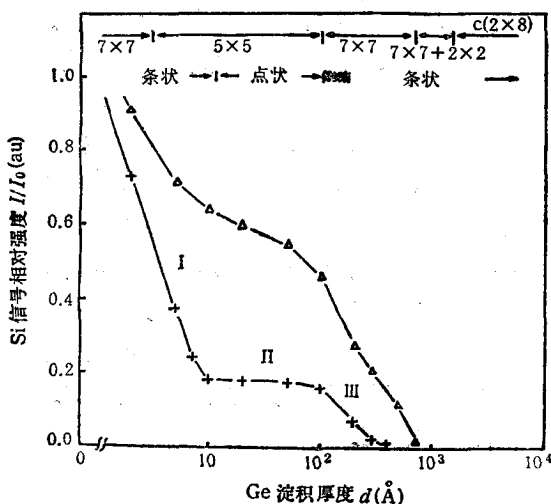


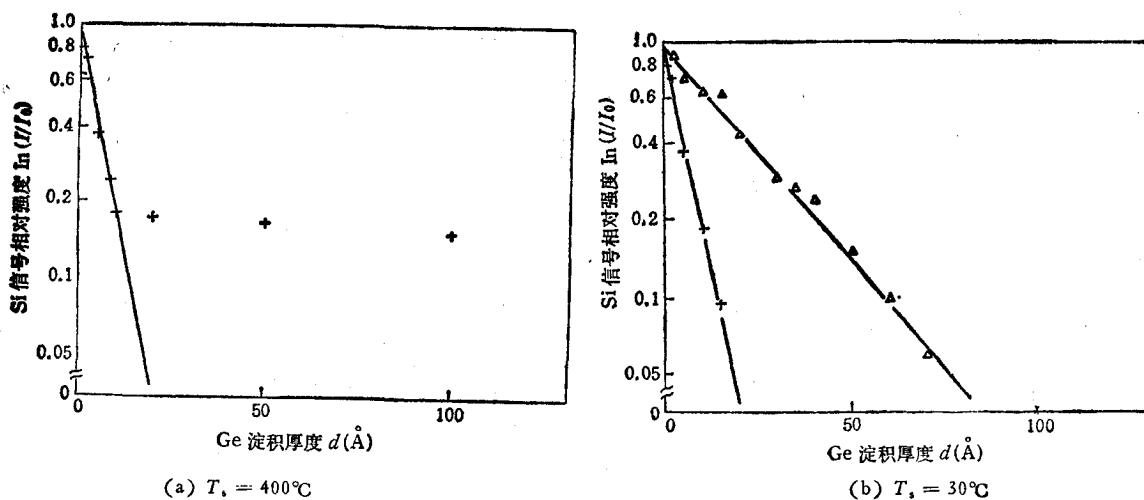
图 1 Si 俄歇信号相对强度 I/I_0 随 Ge 淀积厚度 d 的变化关系 I_0 为纯 Si 的俄歇峰强度;生长温度为 400°C 。图中标出了 RHEED 图样的变化情况,其中阴影区域表示点状转变为条状的渐变过程;+为 Si (LVV); Δ 为 Si (KLL)

强度与淀积厚度 d 的关系作比较,见图 2。

从图 2 (b) 中可知其 $\ln(I/I_0)\text{--}d$ 为直线关系,表明室温时淀积 Ge, 其外延为层状生长,且界面为突变结。这与以前的报道^[2,3]相符。而在 400°C 生长温度下淀积 Ge 的初期

相对强度与 Ge 淀积厚度 d 的关系。图中还标出了 RHEED 检测到的表面再构和平整性的变化情况。Si (LVV) 相对强度的变化可分为三个区域: (1) 在初始时迅速下跌; (2) 在 Ge 淀积层厚 10 至 100 \AA 时基本上保持不变; (3) 在大于 100 \AA 时又开始下跌,并在 400 \AA 时才检测不到 Si (LVV) 信号。而 RHEED 图样由条状变为点状,然后再逐渐变为条状,其变化的区域刚好与上述三个区域相对应。由图 1 我们可对 Ge 在 Si (111) 上外延的生长特性等作一考察。

1) 生长模式 对图 1 中区域 I、II 的数据进行处理,作 $\ln(I/I_0)$ 与 Ge 淀积厚度的关系图,并与室温下淀积 Ge 时检测到的 Si 俄歇信号相对

图2 $\ln(I/I_0)-d$ 的关系曲线符号(说明同图1)

(小于 10 \AA 厚), 其 $\ln(I/I_0)-d$ 关系与室温时的直线关系符合得很好, 见图 2(a). 这说明在区域 I, 即淀积量小于 10 \AA (6ML) 时, 其外延为层状生长, 且界面间有混合现象. 由于外延为层状生长, 因此观察到的 RHEED 图样在 Ge 层厚小于 10 \AA 时始终为条状.

在淀积量超过 10 \AA 时, RHEED 图样表明此时的外延表面已存在岛状结构, 即表面上开始出现岛状生长. 图 1 区域 II 的 Si (LVV) 信号相对强度基本上保持不变, 也表明 Ge 开始呈岛状生长. 由于 Si (LVV) 俄歇峰对应的电子逃逸深度只有 5 \AA 左右, 因此 Si (LVV) 信号主要来自 Ge 岛之间的薄 Ge 膜下面 Si 衬底. 虽然 Ge 继续在表面上淀积, 但主要结果是使得 Ge 岛高度增加, Ge 岛面积的增大很少, 故检测到的 Si (LVV) 信号强度基本上不变.

在淀积厚度大于 100 \AA 时, RHEED 图样逐渐由点状至条状, Si (LVV) 信号强度对应地开始下降. 说明表面开始趋于平整, Ge 岛面积增大并开始连成一片. Ge 淀积厚度达 $200-300 \text{ \AA}$ 时, RHEED 观察到条状、对比度极强的 (7×7) , 即表面已非常平整. 说明此时的外延又开始为层状生长.

由上面获得的外延生长模式知, Ge 淀积量超过 6 ML 时, 开始由二维生长转变为三维生长. 即发生三维生长的 Ge 临界厚度为 6 ML, 而不是 $3 \text{ ML}^{[3]}$ 或 $4 \text{ ML}^{[4]}$. 我们认为各个实验组获得的临界厚度值不同, 可能是由于不同的生长条件造成的. 值得一提的是, 最近我们利用 RHEED 强度振荡^[11]对 Ge/Si (111) 的生长特性进行了观测, 发现保持 RHEED 强度振荡所对应的 Ge 外延层临界厚度为 6 ML. 而强度振荡标志着外延为二维生长. 这一实验现象进一步证实了我们的结果.

2) Ge/Si 界面特性 由上面的结果知, Ge 外延层厚度低于 6 ML 时, 其界面为突变结.

但在淀积厚度达 $200-300 \text{ \AA}$ 时, 结果表明 Ge, Si 界面间却发生了一定程度的混合. 此时 AES 仍能检测到 Si (LVV) 和 Si (KLL) 信号, 见图 1 区域 III. 这意味着 Ge 膜层含有一定量的 Si. 由 RHEED 图样知, 此时 Ge 膜表面已非常平整, 外延膜厚

度相当均匀, 而 Si (LVV) 和 Si (KLL) 峰对应的电子逃逸深度分别只有 5 Å 和 35 Å 左右, 远小于此时的 Ge 膜厚, 因此 Si (LVV) 和 Si (KLL) 信号不可能来自 Si 衬底, 只能来自 Ge 膜层内. 这有两种可能: (1) Si 在 Ge 膜表面析出; (2) Si/Ge 界面间发生混合. 考虑到 Si (LVV) 和 Si (KLL) 的电子逃逸深度不同, 即探测深度不同, 故对表面的灵敏度也不同. 因此, 假如发生 Si 在 Ge 膜表面析出, 那么 Si (LVV) 信号相对强度应大于 Si (KLL) 相对强度. 但从图 1 中可发现, Si (LVV) 强度始终小于 Si (KLL) 强度, 因此可排除第一种可能性.

可见, Ge 淀积厚小于 10 Å 时界面无混合, 而在大于 200 Å 时界面发生混合. 我们认为这与 Ge 淀积过程中 Ge/Si 异质结间的应力变化有关. 当 Ge 淀积厚度超过共度生长临界厚度 h_c (6ML) 时, 其共度结构将发生瓦解, 应力得到释放, 从而在界面处产生

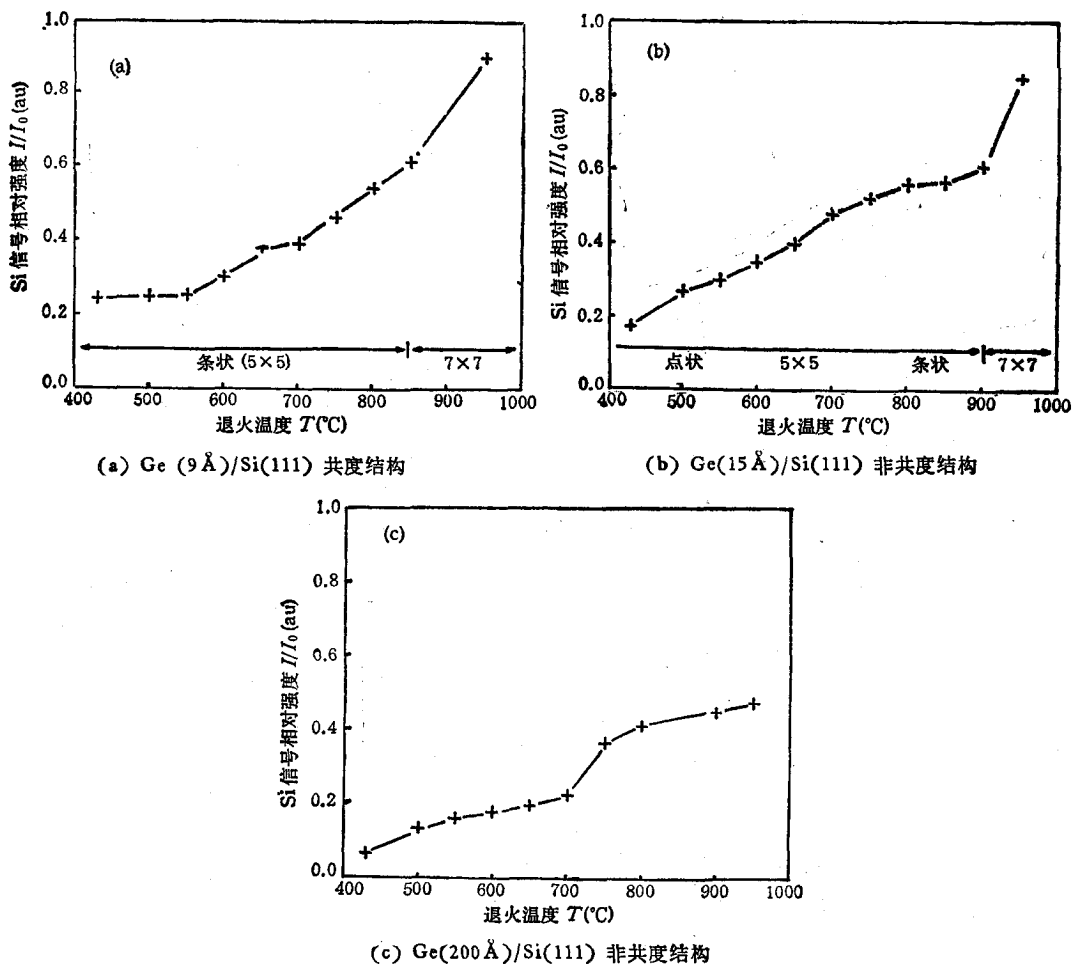


图 3 Si (LVV) 信号相对强度随退火温度的变化关系
图中标出了表面再构的变化情况

大量的失配位错. 由于位错线在 Ge 外延膜中的大量产生, 使得 Si 原子在生长温度下沿着位错线发生扩散迁移, 这样 Ge/Si 界面发生了一定程度的混合. 而其混合程度与生

长温度有着直接的关联。在 Ge 淀积量低于 h_c (6ML) 时, Ge/Si 为共度结构, 没有失配位错线存在, 因此抑制了界面间的相互扩散、混合。

同样的热退火处理, 造成对共度结构和非共度结构的不同影响, 这验证了我们的解释。从图 3 可见, 样品在各点温度下的退火时间均为 5 min, 然后冷至室温下测样品的 Si (LVV) 相对强度。可见, 在 Ge (9 Å)/Si(111) 共度结构情形下, Si (LVV) 相对强度在低于 550°C 退火温度时基本上不变, 在高于 600°C 时才开始上升。RHEED 图样表明此时的表面仍非常平整, 排除了 Si 强度上升是由于 Ge 凝聚成岛引起的可能性。这意味着准稳态的共度结构在高于 600°C 退火后发生瓦解。这时界面附近产生的大量失配位错线, 使得 Si 开始沿位错线发生外扩散, 从而界面发生一定程度的混合。在非共度结构 Ge (15 Å)/Si(111) 和 Ge (200 Å)/Si(111) 样品情形下, 由于样品本身已存在大量的位错线, 因此 Si 沿位错线的扩散在较低温度退火下就可发生, 使得 Si (LVV) 强度在低于 550°C 温度下就已开始上升。

3) 表面再构 RHEED 检测表明, 随着 Ge 的淀积, 表面再构将由 (7×7) , (5×5) , (7×7) , $(7 \times 7 + 2 \times 2)$, $c(2 \times 8)$ 依次发生变化, 见图 1 所示。这些再构的变化过程实际上与 Ge/Si 异质结间的应力变化及界面混合有关。下面对此作些讨论。

(5×5) 再构可来自 Ge 表面, 也可来自 GeSi 合金表面。在 Si(111) 上淀积 2—6 ML Ge 后, 可观察到表面呈现 (5×5) 再构。此时 Ge/Si 界面无混合现象, 因此 (5×5) 再构来自 Ge 膜表面。从图 3 (a) 热退火对表面再构、界面的影响看, 经 750°C 退火后, Ge, Si 将形成一定成份比的合金层, 但表面仍保持 (5×5) 再构。这说明 (5×5) 再构也可来自 GeSi 合金层表面。因此, Ichikawa 等人^[7]认为 (5×5) 再构只来自 GeSi 合金表面的假定是片面的。他们由 (5×5) 再构推断出 Ge 在 300°C Si(111) 表面上淀积初期就直接形成合金的结论也是不可靠的。

在 Si(111) 上淀积 100—400 Å 厚的 Ge 后, RHEED 观察到 (7×7) 再构。Gossmann 等人^[4]认为这是由于 Ge(111) 表面受到 Si 衬底的应力作用后, 由 $c(2 \times 8)$ 转变为 (7×7) 再构。最近, Lamin 等人^[8]否定了 Gossmann 的解释。他们发现, 同样外延厚度的 Ge(111) 膜表面再构与生长温度有关: 在较低生长温度下为 $c(2 \times 8)$, 而在较高生长温度下为 (7×7) 。这就是说, 表面在受到同样大小的应力下其表面再构是不同的。因此, 他们猜测这 (7×7) 再构是由于 Ge(111) 外延膜表面层含 Si 引起的, 且与含 Si 量有关。但他们的猜测没有得到直接证实。本文则用 AES 实时检测直接证实了 Si 在 Ge(111) 外延膜内的存在。当 Ge 继续淀积, AES 检测不到 Si 信号时, 此 (7×7) 再构也就逐渐变为 $(7 \times 7 + 2 \times 2)$ 再构, 见图 1。可见, 这 Ge(111) (7×7) 再构与表面层含 Si 有关。

再构混合相 $(7 \times 7 + 2 \times 2)$ 实际上为 Ge(111) (7×7) 向 Ge(111) $c(2 \times 8)$ 再构转变的过渡相, 与 Ge(111) 膜表面受到的应力有关, 此时膜表面层内已不含 Si。随着 Ge 外延厚度的增加, 使得应力通过失配位错得到进一步的释放。从而 $(7 \times 7 + 2 \times 2)$ 再构在继续淀积 Ge 至 1000 Å 厚时转变为 $c(2 \times 8)$, 即清洁 Ge(111) 衬底表面(无外界应力)的再构。另外一种使残余应力得到释放的途径是热退火。我们对 $(7 \times 7 + 2 \times 2)$ 再构表面作 550°C, 10min 退火后, 其再构不可逆地转变为 $c(2 \times 8)$ 再构。

2. Ge(111) $c(2 \times 8)$ 表面上分子束外延 Si

类似 Ge/Si(111) 生长特性的研究, 我们检测了 Ge (MNN) 和 Ge (LMN) 俄歇峰信号相对强度随 Si 外延膜厚度变化的关系, 见图 4. 可见, 在淀积厚为 95 \AA Si 后, 已检测不到 Ge 低能峰和高能峰信号. RHEED 观察结果则表明: 在 Ge(111) 上淀积 2 \AA Si 后, 其表面再构仍为 $c(2 \times 8)$, 再构强度变弱; 淀积 5 \AA Si 后, 观察到一种新的再构($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$, 见图 5. RHEED 图样仍为条状. 继续淀积 Si 至 10 \AA 厚时,

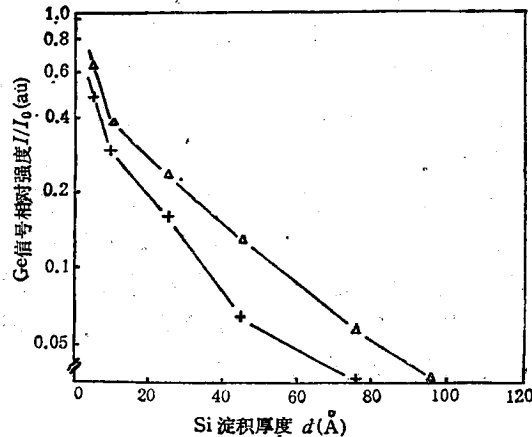


图 4 Ge 俄歇信号相对强度 I/I_0 随 Si 淀积厚度的变化关系, I_0 为纯 Ge 衬底的 Ge 俄歇峰强度; 生长温度 $T_s = 400^\circ\text{C}$; + 为 Ge(MNN); Δ 为 Ge(LMM)

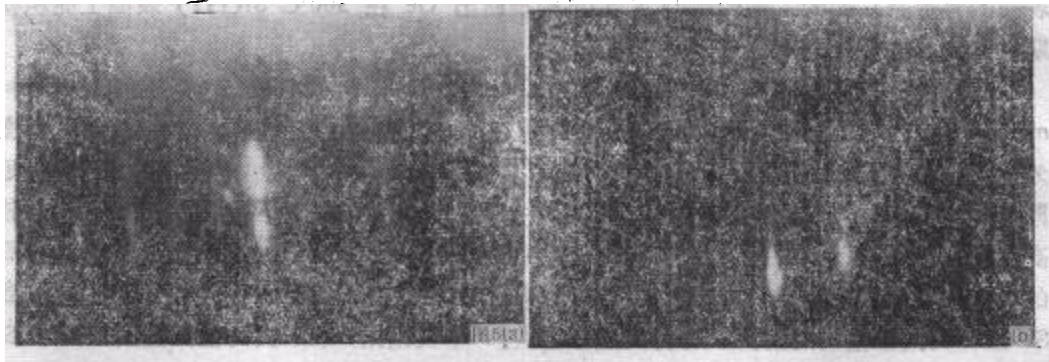


图 5 Ge(111) 表面上淀积 5 \AA Si 后的表面再构($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ 观察方位 (a) 为 $\langle 11\bar{2} \rangle$; (b) 为 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$

其再构相 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ 不变, 但 RHEED 图样出现点状, 表明表面出现岛状结构. Si 淀积厚超过 15 \AA 后, 再构变为 (1×1) . 至 100 \AA 厚, 才出现极弱的 (7×7) , 其中 $(\pm 3/7, 0)$, $(\pm 4/7, 0)$ 级的强度较强. Si 淀积厚至 500 \AA 厚时, RHEED 观察到清晰的条状 (7×7) 再构, 与清洁 Si(111) 表面 (7×7) 再构完全相同.

结合 AES 和 RHEED 观测结果可知: Si 在 Ge(111) 表面上淀积初期为层状生长, 超过 5 \AA (约 3 ML) 后开始岛状生长. 在淀积 100 \AA 厚 Si 后, 其岛面积开始增大并连成一片. 此时 AES 已检测不到 Ge 俄歇信号, 说明 Si/Ge(111) 的界面混合程度要

比 Ge/Si(111) 情形小得多。这是由于 Ge—Ge 键比 Ge—Si 键和 Si—Si 键弱, Si 原子比 Ge 原子小。因为失配位错一般产生在外延膜内。在 Ge/Si(111) 异质结中由于 Ge—Ge 键较弱, 其失配位错在 Ge 外延膜内的密度就要较大些; 而 Si 原子又要比 Ge 原子小, 因此 Si 原子沿位错线的扩散比较容易。这就导致 Ge/Si(111) 界面的混合程度比之 Si/Ge(111) 情形严重。

在 Ge(111) 上淀积 5—10 Å (3—6ML) Si 后观察到 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 再构, 这在其它文献还未见诸报道。但我们注意到, 在 Si(111)-(2 × 1) 解理面上淀积 Ge(淀积量 $\theta < 1\text{ML}$) 后, 或在 Si(111) (7 × 7) 表面上淀积 Ag ($\theta < 1/3\text{ML}$) 后均出现 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 再构^[13,14]。显然, 搞清其间的联系将有利于揭示 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 再构的形成机理。深入的研究还在进行中。

四、结 论

1. 在 400°C Si(111) 衬底上淀积 Ge, 淀积量低于 10 Å (6ML) 厚时, 其外延为层状生长, 界面为突变结。而在淀积量超过 10 Å 时, Ge 开始岛状生长, 并在界面处产生失配位错。至 200 Å 厚时, Ge 岛面积增大并连成一片, Ge/Si 界面间发生一定程度的混合。而界面的混合可能与共度结构瓦解并产生失配位错有关。

2. 在 400°C Ge(111) 衬底上淀积 Si, 淀积量低于 5 Å (3ML) 时, 其外延为层状生长; 超过 5 Å 时为岛状生长。其界面的混合程度则要比 Ge/Si(111) 时小得多。

3. Si(111)(7 × 7) 表面上分子束外延 Ge, 随着淀积量增加, 其表面再构依次发生 (7 × 7), (5 × 5), (7 × 7 + 2 × 2), c(2 × 8) 变化。在 Ge(111) 表面上淀积 5—10 Å Si 后可观察到一种新的再构 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 。

4. (5 × 5) 再构可来自纯 Ge 表面, 也可来自 GeSi 合金表面。Ge(111) (7 × 7) 再构的形成不但与所受的应力有关, 而且与 Ge 膜表面层内含 Si 有关。

[1] J. C. Bean, *Science*, 230(1985), 127.

[2] P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima, F. Cerrina, M. Capozzi and A. Savoia, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(1981), 319.

[3] T. Narusawa and W. M. Gibson, *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 1459; *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(1982), 709.

[4] P. M. J. Maree, K. Vakagawa, F. M. Mulders, J. F. van der Veen and K. L. Kavanagh, *Surf. Sci.*, 191(1987), 305.

[5] H. -J. Gossmann, J. C. Bean, L. C. Feldman and W. M. Gibson, *Surf. Sci.*, 138(1984), L175.

[6] P. Chen, D. Bolmont and C. A. Sebenne, *Solid state commun.*, 46(1983), 689.

[7] T. Ichikawa and S. Ino, *Surf. Sci.*, 136(1984), 267.

[8] M. A. Lamin, O. P. Pchelyakov, L. V. Sokolov, S. I. Tenin and A. I. Toropov, *Surf. Sci.*, 207(1989), 418.

[9] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara and I. K. Roblinson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2(1984), 436.

[10] 陈可明, 蒋维栋, 盛旻, 周国良, 张翔九, *半导体学报*, 9(1988), 435.

[11] 陈可明, 金高龙, 盛旻, 周国良, 蒋维栋, 张翔九, 俞鸣人, *物理学报*, 39(1990), 237.

[12] H. -J. Gossmann, J. C. Bean, L. C. Feldman, E. G. McRae and I. K. Robison, *Phys. Rev. Lett.*, 55

(1985), 1106.

[13] P. Chen, D. Boldmont and C. Sebenne, *Solid State Commun.*, 44(1982), 1191.

[14] R. J. Wilson and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987), 2329.

THE GROWTH CHARACTERISTICS AND SURFACE RECONSTRUCTION OF Ge/Si (111) AND Si/Ge(111)

CHEN KE-MING ZHOU GUO-LIANG SHENG CHI JIANG WEI-DONG ZHANG XIANG-JIU

Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 23 June 1989)

ABSTRACT

The growth characteristics and surface reconstruction of Ge/Si(111) and Si/Ge(111) are studied by reflection high energy electron diffraction (RHEED) and Auger electron spectroscopy (AES). The growth modes are proposed based on the results. The strain effects on the growth characteristics, interface structure and surface reconstruction are further discussed.

PACC: 6855; 6822; 6820