

高能电子衍射研究 H 钝化偏角 Si 衬底上 Si, Ge_xSi_{1-x} 的分子束外延生长模式

崔 璿 黄 绮 陈 弘 周均铭

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1994 年 12 月 14 日收到)

用高能电子衍射 (RHEED) 研究 H 钝化偏角 Si 衬底上 Si, Ge_xSi_{1-x} 材料的分子束外延 (MBE) 生长模式, 发现经低温处理的 H 钝化 Si 衬底上要经过 10 nm 左右的 Si 生长才能获得比较平整的表面. Si, Ge_xSi_{1-x} 外延时的稳定表面均以双原子台阶为主, 双原子台阶与单原子台阶并存的结构. Si 双原子台阶上的 Si 二聚体列 (dimer row) 取向垂直于台阶边缘, 而 Ge_xSi_{1-x} 双原子台阶上的二聚体列取向却与台阶边缘平行 (相对于 Si 二聚体列转 90°), 并且 Ge_xSi_{1-x} 双原子台阶边缘比 Si 双原子台阶边缘平直.

PACC: 6855; 6114; 6114H

1 引 言

由于有与大规模集成电路 (VLSI) 工艺兼容的独到优势, Ge_xSi_{1-x} 材料已经成为半导体材料研究的一个热点. 围绕 Si 衬底上 Si 和 Ge 的 MBE 研究, 有过大量的报道^[1-3]. 理论和实验上都证明了 Si 在 Si 衬底上的 MBE 为择优的单畴表面双原子台阶生长模式^[2,3,6]. Nakayama 等用 UHV 电子显微镜研究了 Ge 在 Si 上的 MBE 生长, 并且用两类不同台阶宽度变化解释了纯 Ge 与纯 Si 外延时表面结构的不同.

近来, 许多 Si-MBE 生长中, 需要在已制备了器件的 Si 片上进行选择外延. 例如红外探测器要在已制备了 CCD 器件的 Si 片上再选择生长 SiGe 多层结构. 为了不破坏原来器件的性能, 必须避开传统的 Shiraki 方法清洗的 Si 衬底所对应的高温脱氧化膜的过程. 因此 Si-MBE 技术中发展了一种用 H 钝化 Si 表面的低温处理方法^[4,5]. 我们在经 H 钝化的偏角 Si 衬底表面上进行了 Si 和 Ge_xSi_{1-x} 的 MBE 研究, 并与 Shiraki 方法清洗的 Si 片表面进行了比较.

2 实 验

实验采用向 (110) 方向偏 3° 的 (001) 晶向 p 型 Si 片, 电阻率为 8—10 Ωcm (见图 1). Si 衬底先用传统的 Shiraki 方法清洗后, 再用 5% 的 HF 酸溶液浸泡约 1 min. 在去除 Si 片表面的 SiO₂ 的同时, HF 酸中的 H 离子饱和了 Si 表面的悬键, 起到了钝化 Si 表面的作用.

Si, Ge 的外延是在 VG semicon 的 V80S 硅分子束外延设备上进行的. 用 HF 酸浸过

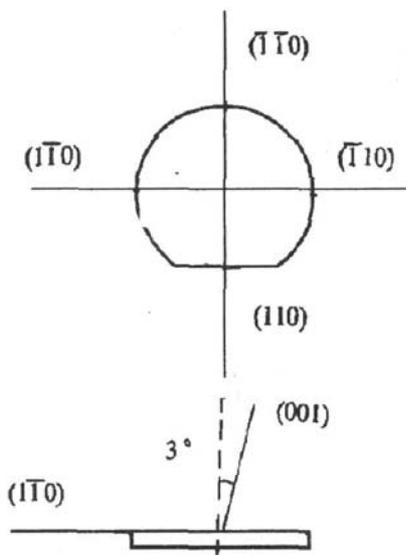


图1 衬底 Si 片的晶向

的 Si 衬底经去离子水冲洗甩干后在预处理室经 300℃ 30 min 的预处理后送入生长室进行 Ge 和 Si 的 MBE.

3 结果与讨论

H 钝化的 Si 片表面呈不太清晰的 1×1 RHEED 图样 (见图 2). 将其缓慢加热至 500℃ 时, 出现 $1 \times 2 + 2 \times 1$ 的双畴再构表面 RHEED 图样 (见图 3). 说明 500℃ 的处理温度已经可以使钝化 Si 表面的 H 脱附而形成以单原子台阶为主的表面.

3.1 Si 的 MBE 生长

保持衬底温度 600℃, 以 0.1 nm/s 的速率淀积 Si 缓冲层, RHEED 图样马上变亮并形成箭头状结构 (见图 4), 表明 HF 酸浸过的衬底经低温处理后表面的平整度与洁净度比高温处理的 Shiraki 方法差 (Shiraki 方法处理的 Si 片在 Si 外延时没有 RHEED 变化的过程), 最初的 Si 外延为岛状生长. 随着 Si 外延层的加厚, 衍射点逐渐拉长 (见图 5). 约 10 nm 厚时变成平整表面并呈现线状 2×1 RHEED 图样.

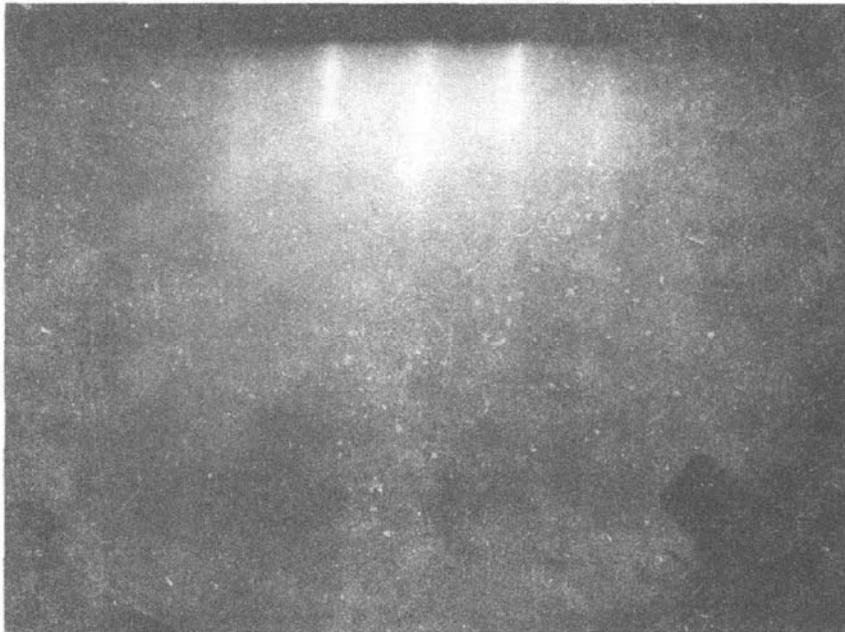


图2 H 钝化 Si 表面的室温 RHEED 图

继续外延 Si, 我们发现在外延过程中, 如果 RHEED 的电子束沿 $(1\bar{1}0)$ 方向入射 (见图 6), 相当于电子束沿 Si 片表面台阶结构下倾方向入射, 则衍射图样有非常好的线状 2×1 再构 (见图 7).

将 Si 衬底旋转 90°, 使电子束沿 (110) 方向入射, 此处的 RHEED 图样虽然也呈现线状 2×1 再构, 但衍射条纹较短, 且分数级再构条纹强度较弱 (见图 8). 由此可以推断 Si 在 H 键保护的 Si 衬底上外延的稳定结构为以双原子台阶为主, 并存在一定数量的单原子台



图3 H 钝化 Si 表面的 500°C RHEED 图

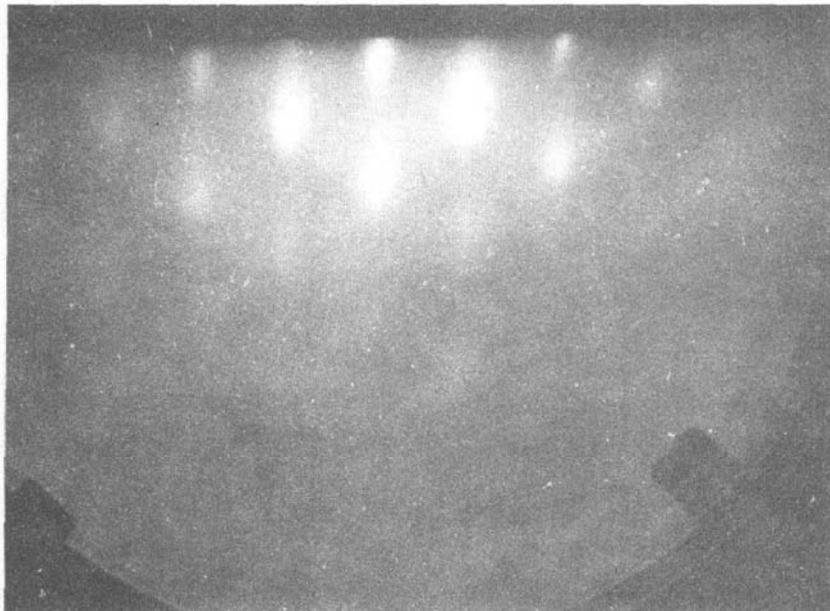


图4 H 钝化 Si 表面开始生长 Si 的 RHEED 图

阶的表面,而在双原子台阶上, Si 的二聚体列是垂直于台阶边缘的(见图 9)(这里说的二聚体列方向是指两个 Si 原子连线的法线方向)。

图 8 中包含两套衍射斑,可以看出对应衬底表面(台阶边缘所构成表面的平均效果)的一套衍射斑较明显,而对应台阶台面(001)方向的一套衍射斑则较弱。我们认为这是由于台阶边缘不平直所致,并且这一结论与生长过程中 Si 沿垂直于台阶边缘运动的理论计算相一致^[6]。正是由于 Si 沿二聚体列方向运动,从而导致台阶边缘不平直。另外,沿(110)方向 RHEED 图样仍有较弱的 2×1 再构,表明表面上仍存在一定比例的单原子台阶。

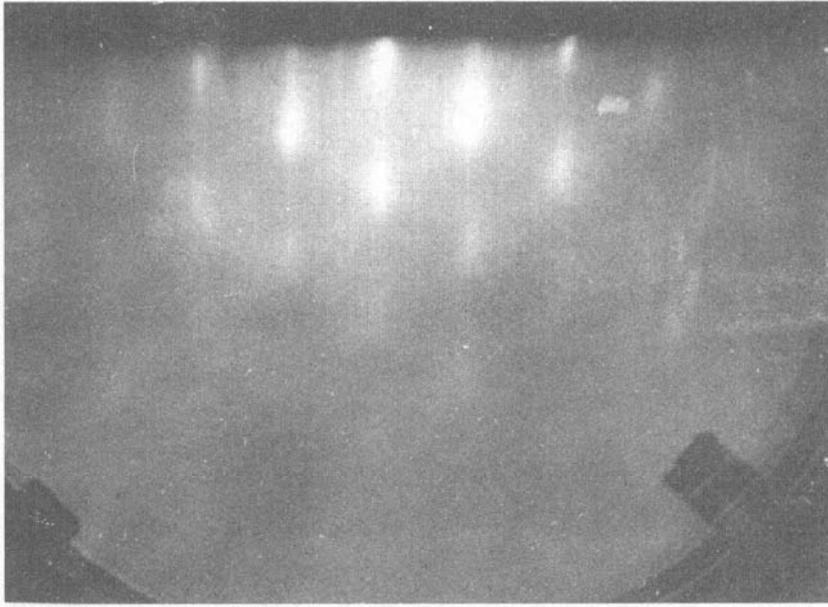


图 5 H 钝化 Si 表面生长 10 nm Si 时的 RHEED 图

3.2 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 的 MBE 生长

在双原子台阶为主的 Si 表面以 0.1 nm/s 的速率淀积 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 层, RHEED 电子束沿 (110) 方向入射, 可以看到 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 淀积到 Si 表面, 较差的 2×1 再构 RHEED 图样马上变亮并拉长, 原来不明显的 2×1 分数级再构衍射条纹变得非常清晰(见图 10). 相反电子束沿 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 入射的衍射图

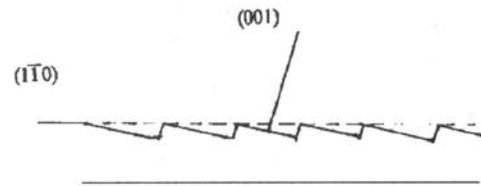


图 6 Si 片表面的晶向和台阶结构

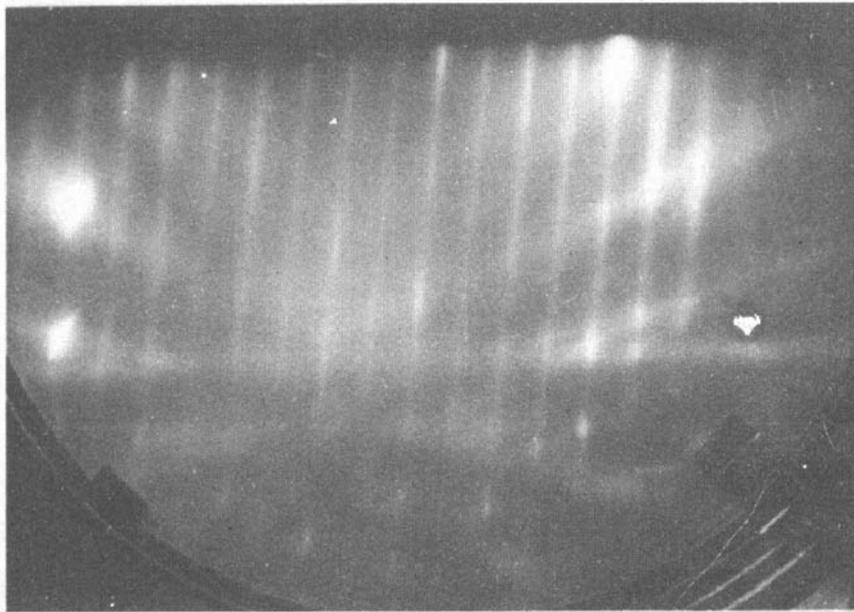


图 7 Si 表面 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 入射方向的 RHEED 图

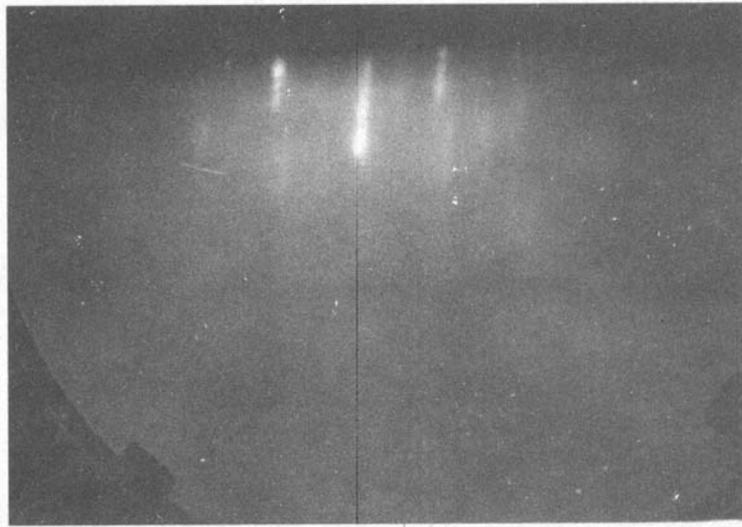


图8 Si表面(110)入射方向的 RHEED 图

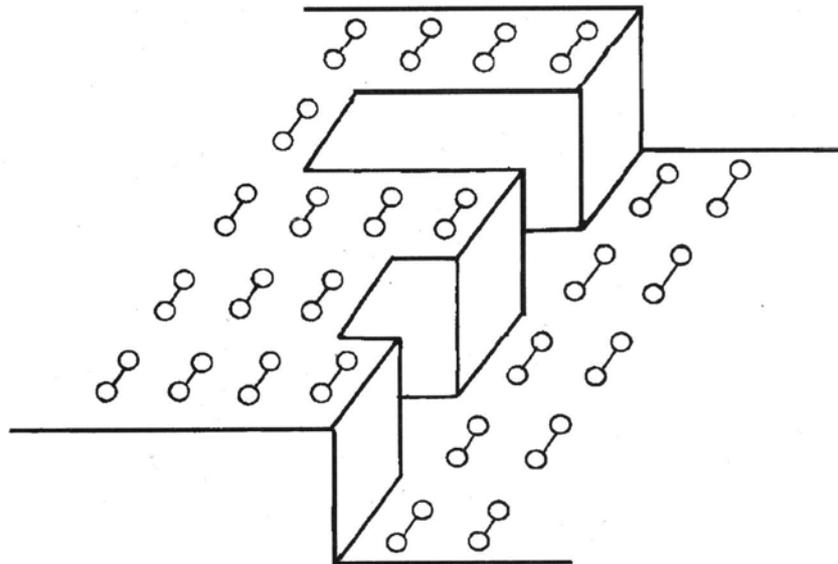


图9 Si表面的二聚体列和台阶示意图

样则变暗,尤其分数级衍射条纹强度明显变弱(见图 11). 对应这种 RHEED 图样的变化,我们认为由于 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 的淀积使双原子台阶为主的台阶表面上的二聚体列方向旋转了 90° (见图 12),而且 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 表面仍存在少量单原子台阶.

图 10 的另一个比较明显的特征就是此时对应于倾角衬底(001)方向台面的一套衍射图样变得尖锐且明亮,说明 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 表面双原子台阶边缘比 Si 表面双原子台阶边缘更加平直,从而使入射电子束更容易反映台面上晶格的信息.

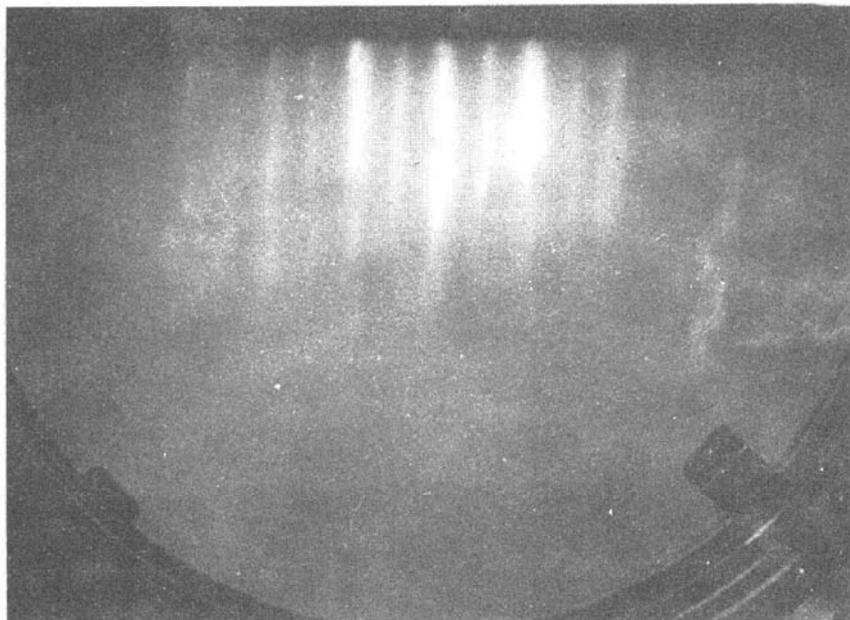


图 10 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 表面(110)入射方向的 RHEED 图

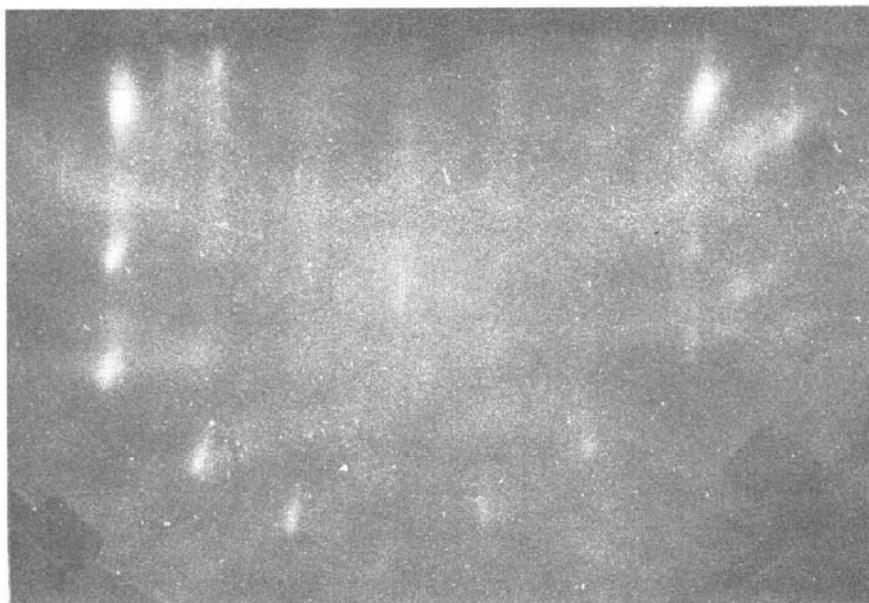


图 11 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 表面(1 $\bar{1}$ 0)入射方向的 RHEED 图

由于 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 的淀积而引起 RHEED 图样的变化非常迅速, 约 1 nm (约 8 个原子单层) 的 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 就会使图样趋于稳定. 相反, 在这种 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 稳定结构上再淀积 Si, 却要经过较长时间才会使 RHEED 图样恢复到稳定 Si 表面所对应的图样. 我们通过记录 RHEED 强度随时间的变化测得两个转变时间. 具体做法是将光纤对准图 10 中强度变化最明显的(110)方向分数级再构衍射条纹, 测其强度随时间变化(见图 13), 测得结果对前者为 10 s, 对后者约为 30 s. 我们认为这一差别是由于 Si 外延时下面的 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 层中的 Ge 向外延层表面的偏析, 从而导致 Si 外延时的转变时间变长.

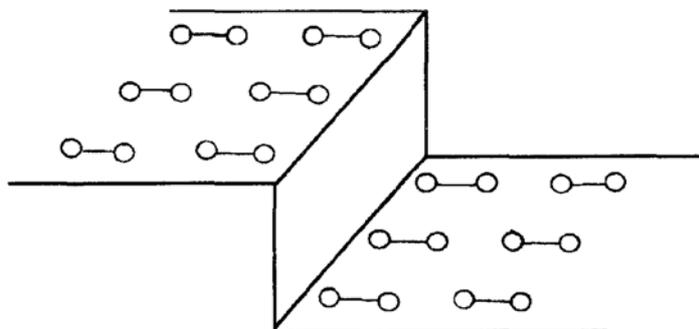


图 12 Ge_{0.3}Si_{0.7}表面的二聚体列和台阶示意图

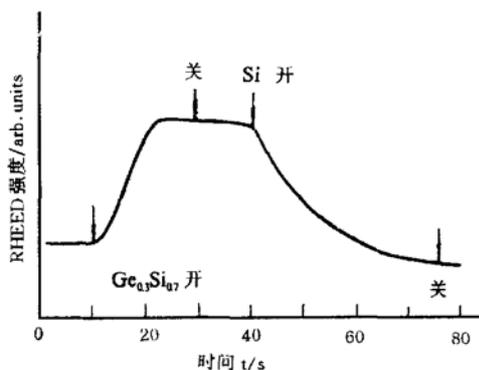


图 13 Si, Ge_{0.3}Si_{0.7} 稳定表面结构互相转换时的 RHEED 强度随时间的变化

3.3 其他

我们在 MBE 正常生长温度 550—750℃ 之间, Ge_xSi_{1-x} 层中 Ge 含量 0.1 < x < 0.3 之间重复以上实验, 均能观测到两种不同表面结构及其转变. 具体过程与 600℃ 生长 Ge_{0.3}Si_{0.7} 没有明显区别.

另外, 我们对 Shiraki 方法处理过的衬底进行了相同的实验, 现象一致但两种台阶模式及其转变所对应的 RHEED 变化均没有 HF 酸浸过的衬底明显. 把 HF 酸浸过的衬底用 Shiraki 方法同样的高温处理之后, 会得到与 Shiraki 方法相同的实验结果. 因此我们认

为 Shiraki 方法所对应的高温处理过程 (>900℃) 导致衬底表面台阶结构变化, 从而产生这一差异.

4 结 论

用 RHEED 对 Si, Ge_{0.3}Si_{0.7} 的 MBE 生长模式进行了研究, 证实了 Si(Ge_{0.3}Si_{0.7}) 外延时稳定表面结构分别为二聚体列垂直(平行)于台阶边缘的双原子台阶, 并且表面上存留少量单原子台阶. Ge_{0.3}Si_{0.7} 所对应的双原子台阶边缘比 Si 更加陡直. 生长过程中的具体动力学机理还有待于进一步理论计算. 由于 Si, Ge_{0.3}Si_{0.7} 表面暴露大气即被氧化, 因此直接从形貌上证实本实验的结论则需要 Si-MBE 与 STM 的连通系统才能实现. 有关结果另行报道.

[1] T. Nakayama, Y. Tamishiro and K. Takayamagi, *Surface Science*, **273**(1992), 9.
 [2] N. Aizaki and T. Tatsami, *Surface Science*, **174**(1986), 658.
 [3] A. J. Hoeven *et al.*, *Thin Solid Films*, **183**(1989), 263.

- [4] Y. J. Chabal *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1989), 2104.
[5] G. S. Higashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 656.
[6] Zhenyu Zhang and H. Metiu, Chinese Center of Advanced Science and Technology (CCAST) (World Lab.) Symposium Workshop (1991).

Si AND $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ GROWTH MODE STUDY BY RHEED ON H-TERMINATED VICINAL Si SUBSTRATE

CUI QIAN HUANG QI CHEN HONG ZHOU JUN-MING

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 14 December 1994)

ABSTRACT

A study of Si, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ growth mode on H-terminated vicinal Si substrate by RHEED is presented. About 10 nm Si epilayer is required to obtain a smooth Si substrate. Bi-atomic terrace dominate on the stable surface both of Si and $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ single atomic terrace is present in the mean time. Dimer row on bi-atomic Si terrace is perpendicular to terrace edge while dimer row on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ bi-atomic terrace is parallel to it (90° rotation). $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ bi-atomic terrace edge is more straight than Si one.

PACC: 6855; 6114; 6114H