

# 带隙法测定 SiGe/Si 材料的应变状态<sup>\*</sup>

成步文 姚 飞 薛春来 张建国 李传波 毛容伟 左玉华 罗丽萍 王启明

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2004 年 12 月 19 日收到, 2005 年 2 月 23 日收到修改稿)

从固体模型理论的结果出发, 计算了生长于 Si(100) 衬底上  $x$  值小于 0.85 的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金材料(能带结构为类 Si 结构)的间接带隙与应变的关系. 结果表明, 应变的 SiGe 材料的带隙和完全弛豫状态下材料的带隙之差与应变呈线性关系. 基于这一结果, 提出了用测量带隙来间接测定 SiGe/Si 应变状态的方法. 用带隙法和  $x$  射线双晶衍射法测量了不同应变状态下的 SiGe/Si 多量子阱材料的应变弛豫度, 两者可以较好的符合, 表明带隙法测量 SiGe 应变弛豫度是可行的.

关键词: SiGe 合金, 应变, 带隙

PACC: 7360F, 0630M, 7170E

## 1. 引 言

SiGe 材料将能带工程引入到 Si 基材料和器件中, 使人们可以利用能带工程这一有力工具对 Si 基材料进行人工改性, 使这一传统的半导体材料焕发出新的活力. 在 Si 衬底上生长 SiGe 材料时, SiGe 在生长平面内将受到压应力, 应力的存在使 SiGe 的带隙收缩、使能带分裂, 为能带工程在 SiGe/Si 异质结构材料中的运用提供了自由度, 所以控制和测定 SiGe 材料的应变状态是 SiGe 材料和器件研究的重要内容.

对半导体材料应变状态的测定有多种方法, 最常用的方法是用  $x$  射线衍射测定材料的晶格参数, 从而得出应变状态. 但是  $x$  射线衍射测量时的光斑一般在毫米量级, 不适合于器件制作过程中对应变的检测. 多个研究小组研究了 Raman 谱法对 SiGe 合金材料应变弛豫度进行间接测量的方法<sup>[1-2]</sup>. 他们根据 Si 衬底上完全应变和完全弛豫状态下的 SiGe 合金材料中的 Si-Si 声子峰与衬底的 Si-Si 声子峰的波数差与 Ge 组分呈线性关系来确定 SiGe 的弛豫度. 该方法可以进行微区测量, 而且测量简单方便, 但是由于只有在位错之间的距离小于  $1\mu\text{m}$  时才可以观

测通过形成位错的应变弛豫所引起的 Raman 谱线的移动, 在  $x$  值较小、弛豫较小的情况下不够灵敏, 误差大<sup>[3]</sup>. 有必要发展一种简便、精确测定 SiGe 材料应变弛豫的方法, 为此, 我们提出一种间接测量应变材料的应变状态的新方法, 即所谓的带隙法. 它是从带隙与应变的关系出发, 通过测量材料的带隙来获得其应变状态的信息.

## 2. 理论分析

应力对半导体能带的影响可以分为两方面: 静压应变使价带和导带平均位置发生偏移, 单轴应变使价带和导带发生分裂. 本文将讨论在 Si(100) 上生长的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金材料的情况, 而且  $x < 0.85$  时, SiGe 的能带结构与 Si 相似, 即其导带的最低点在  $\Delta$  点. 计算中用到的 Si 和 Ge 的参数列于表 1 中, SiGe 材料的数据可以由 Si 和 Ge 单晶的值通过线性内插法得到.

### 2.1. 静压应变对半导体价带和导带平均位置的影响<sup>[4]</sup>

根据固体模型理论, 静压应变使价带平均位置发生偏移, 偏移量可表示为

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA312010), 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000036603)和国家自然科学基金(批准号: 60336010)资助的课题.

$$\Delta E_{v,av} = a_v \frac{\Delta\Omega}{\Omega},$$

这里  $a_v$  是价带静压形变势,  $\Delta\Omega/\Omega$  是体积的变化比例, 且有  $\Delta\Omega/\Omega = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ ,  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  和  $\epsilon_{zz}$  分别是  $x$ ,  $y$  和  $z$  方向的应变. 设材料生长方向为  $z$  方向, 则有

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{zz} = \frac{a_{\perp}}{a_0} - 1,$$

$$\epsilon_{//} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_{//}}{a_0} - 1,$$

$$a_{\perp} = a_0[1 - D(a_{//}/a_0 - 1)],$$

$a_0$  为无应变状态下的晶格常数,  $a_{\perp}$  和  $a_{//}$  分别为垂直和平行于生长平面的晶格常数,  $D$  为由材料的弹性常数决定的常数. 不难得出

$$\epsilon_{\perp} = -D\epsilon_{//}$$

类似地, 对于导带有

$$\Delta E_{c,av} = a_c \frac{\Delta\Omega}{\Omega},$$

$a_c$  是导带静压形变势.

表 1 SiGe 材料的物理参数

物理量	Si	Ge
$a_0/0.1\text{nm}$	5.431	5.658
$\Delta_0/\text{eV}$	0.04	0.30
$D^{001}$	0.776	0.751
$a_v/\text{eV}$	1.8	1.24
$b/\text{eV}$	-2.1	-2.86
$a_c^{\Delta}/\text{eV}$	3.3	2.55
$\Xi_u^{\Delta}/\text{eV}$	8.7	9.42

## 2.2. 单轴应变使半导体的能级分裂<sup>[5]</sup>

对于价带, 当无应变时, 自旋轨道分裂使价带简并的三个能级中的轻空穴带  $E_{v,1}$  和重空穴带  $E_{v,2}$  相对于平均价带能级位置上移  $\Delta_0/3$ , 而能带  $E_{v,3}$  (split-off band) 相对于平均价带能级位置下移  $2\Delta_0/3$ . 单轴应变使能级进一步分裂, 它与自旋轨道分裂交互作用, 形成最终的价带能级位置. 应变引起的能带分裂与应变的大小有关, 可以用形变势来进行描述. 对于  $[100]$  方向的应变, 分裂的各能级相对于平均价带能级位置的偏移量可以表示为

$$\Delta E_{v,1} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2},$$

$$\Delta E_{v,2} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001},$$

$$\Delta E_{v,3} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2},$$

这里  $\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})$ ,  $b$  剪切形变势. 对于生长于 Si 上的 SiGe 材料,  $b < 0$ ,  $\delta E_{001} < 0$ ,  $\Delta_0 > 0$ , 可以判断出  $\Delta E_{v,2} > \Delta E_{v,1} > \Delta E_{v,3}$ , 也就是说, 价带顶为  $E_{v,2}$  带 (如图 1 所示).

单轴应变同样使间接带隙材料的导带简并发生分裂. 当 SiGe 合金中 Ge 的含量小于 0.85 时, SiGe 的能带结构是类 Si 的结构, 也就是说, 导带的最低点在  $\Delta$  点, 计算应力使导带分裂时, 就必须计算导带在  $\Delta$  点处的分裂. 在  $[001]$  方向的单轴应力下, 沿  $[100]$  和  $[010]$  方向的带与  $[001]$  方向的带发生分裂, 它们相对于平均导带位置的偏移量可以表示为

$$\Delta E_c^{001} = \frac{2}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}),$$

$$\Delta E_c^{100,010} = -\frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}).$$

## 2.3. 应变对 SiGe 合金带隙的影响

图 1 所示为应变对 SiGe 能带影响示意图. 对于完全弛豫的 SiGe 合金材料, 由于其自旋轨道的分裂, 其真正的带隙可以表示为

$$E_g^{\text{Relaxed}} = E_{c,av}^{\text{Relaxed}} - E_{v,av}^{\text{Relaxed}} - \frac{1}{3}\Delta_0.$$

应变使价带顶向上偏移量为

$$\Delta E_v = \Delta E_{v,av} + \Delta E_{v,2} = a_v \frac{\Delta\Omega}{\Omega} + \left(\frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001}\right).$$

应变使导带偏移为

$$\Delta E_c = \Delta E_{c,av} + \Delta E_c^{100} = a_c \frac{\Delta\Omega}{\Omega} - \frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}).$$

所以, 应变的 SiGe 材料的带隙为

$$E_g = E_{c,av}^{\text{Relaxed}} - E_{v,av}^{\text{Relaxed}} - \Delta E_v + \Delta E_c.$$

应变引起的能隙的变化可以表示为

$$\Delta E_g = E_g - E_g^{\text{Relaxed}} = [(a_c - a_v)(2 - D) - b(D + 1) + \frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(D + 1)]\epsilon_{//}. \quad (1)$$

从 (1) 式可以看出, 应变引起的 SiGe 能隙的变化与应变成正比.

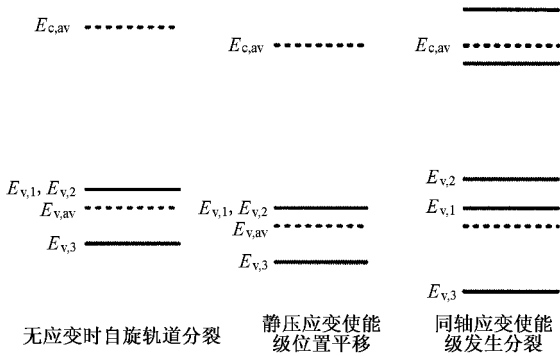


图 1 应变对 SiGe 合金的能带结构和带隙的影响示意图

### 3. 带隙法测定 SiGe 合金的应变弛豫

人们常用应变弛豫度来描述应变的状态. 对于生长在 Si(100) 上的 SiGe 合金, 应变弛豫度表示为

$$\eta = 1 - \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{//s}}, \quad (2)$$

式中  $\epsilon_{//}$  为 SiGe 在生长平面内的应变,  $\epsilon_{//s}$  为完全应变的 SiGe 在生长平面内的应变. 根据 (1) 式, 有

$$\begin{aligned} \epsilon_{//} &= (E_g - E_g^{\text{Relaxed}}) \left[ (a_c - a_v) (2 - D) \right. \\ &\quad \left. - k(D + 1) + \frac{1}{3} \Xi_u^{\Delta} (D + 1) \right], \\ \epsilon_{//s} &= (E_g^{\text{Strained}} - E_g^{\text{Relaxed}}) \left[ (a_c - a_v) (2 - D) \right. \\ &\quad \left. - k(D + 1) + \frac{1}{3} \Xi_u^{\Delta} (D + 1) \right]. \end{aligned}$$

所以, SiGe 的应变弛豫度可以简单表示为

$$\eta = 1 - \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{//s}} = 1 - \frac{E_g^{\text{Relaxed}} - E_g}{E_g^{\text{Relaxed}} - E_g^{\text{Strained}}}. \quad (3)$$

只要知道 SiGe 合金中 Ge 组分  $x$ , 根据从实验得出的经验公式就可以知道其在无应变和完全应变状态下的带隙  $E_g^{\text{Relaxed}}$  和  $E_g^{\text{Strained}}$ , 如果测得 SiGe 的带隙  $E_g$ , 则其应变弛豫度可以通过 (3) 式求得. SiGe 的带隙是比较容易而精确地测量的, 如光荧光谱就是较好的方法, 所以用带隙法测量 SiGe 合金的应变弛豫状态简单而且精确.

为检验以上提出测量 SiGe/Si 材料的应变弛豫状态的带隙法, 生长了六周期的  $\text{Si}_{0.834}\text{Ge}_{0.166}$ /Si 多量子阱样品, 样品在不同的温度下进行快速退火, 使样品发生弛豫, 退火时间都为 5 s, 退火温度分别为 0°C (没有退火), 900°C, 1000°C, 1050°C, 用 XRD 和 PL 谱分别测量它们的应变弛豫度, 对两种方法的测试结果进行比较.

图 2 为样品的 PL 谱测试结果, 可以看出, SiGe/

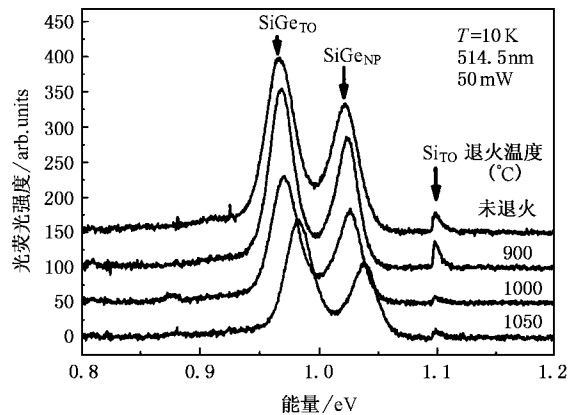


图 2  $\text{Si}_{0.834}\text{Ge}_{0.166}$ /Si 多量子阱样品经不同温度快速退火后的光荧光谱 (四个样品分别为: 未退火样品和经 900°C, 1000°C, 1050°C 退火的样品, 退火时间为 5 s)

Si 多量子阱有较强的荧光峰, 其中 1.10 eV 左右的发光是 Si 衬底的发光, 另外两个发光峰是来源于 SiGe 的无声子参与的发光 ( $\text{SiGe}_{\text{NP}}$ ) 和横向光学声子参与的发光峰 ( $\text{SiGe}_{\text{TO}}$ ), 它们之间的能量差为 56 meV, 与 Si-Si 声子的能量 58 meV 接近. 可以看出, 随着退火温度的提高, 由于应变的弛豫, SiGe/Si 多量子阱材料的光荧光峰位向短波方向移动. 用前述方法可以计算出各样品的应变弛豫度, 结果列于表 2. 用 XRD 方法同样获得了各样品的应变弛豫度, 结果也列于表 2. 对于样品 B 和 C, 应变弛豫比较小, 两种方法测得的结果有偏差但趋势是一致的, 对于样品 D, 两种方法测得的结果很一致. 在应变弛豫比较小时, 两者的结果不一致很可能是由于 XRD 测试的误差和测量精度的限制引起的. 对于应变弛豫度较大的样品 (如样品 D), 两种方法得到的结果比较接近.

表 2 带隙法和 XRD 测得的应变弛豫度

样品号	A	B	C	D
样品退火温度/°C	—	900	1000	1050
带隙法测得的应变弛豫度/%	0	3.53	6.62	25.29
XRD 测得的应变弛豫度/%	0	0	3.18	25.48

## 4. 结 论

本文从固体模型理论的结果出发, 计算了生长于 Si(100) 衬底上的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金材料的间接带隙与应变的关系, 结果表明, 应变的 SiGe 材料的带隙和完全弛豫状态下材料的带隙之差与应变呈线性关系. 基于这一结果, 提出可以通过测量 SiGe 合金的

带隙来间接确定 SiGe/Si 的应变状态. 用该方法测量了 SiGe/Si 材料的应变弛豫度, 与用 x 射线双晶衍射法测得的结果进行了比较, 两种方法所得结果能较好符合. 特别在应变弛豫度比较小的情况下, 带隙法

测量应变弛豫可能更有效, 精度更高. 用带隙法测量 SiGe/Si 材料的应变弛豫状态简单方便、精确度高, 对于某些其他的应变体系材料, 该方法在某些情况下可能也适用.

[ 1 ] Perry C H , Lu F and Namavar F 1993 *Solid State Communications* **88** 613

[ 2 ] Li D Z , Huang C J , Cheng B W , Wang H J , Yu Z , Zhang C H , Yu J Z and Wang Q M 2000 *Journal of Crystal Growth* **213** 308

[ 3 ] Dietrich B , Bugiel E , Klatt J , Lippert G , Morgenstern T , Osten H

J and Zaumseil P 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3177

[ 4 ] Kasper E and Lyutovich K 2000 *Properties of silicon germanium and SiGe :Carbon* ,( London : INSPEC ) p135

[ 5 ] Van de Walle C G 1989 *Physic Review B* **39** 1871

## A method to estimate the strain state of SiGe/Si by measuring the bandgap \*

Cheng Bu-Wen Yao Fei Xue Chun-Lai Zhang Jian-Guo Li Chuan-Bo

Mao Rong-Wei Zuo Yu-Hua Luo Li-Ping Wang Qi-Ming

( *Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China* )

( Received 19 December 2004 ; revised manuscript received 23 February 2005 )

### Abstract

Using the result of model-solid theory ,we have obtained the relationship between bandgap and strain of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy on Si (100) substrate with  $x < 0.85$ . It was shown that the deviation between the bandgap of strained SiGe and relaxed SiGe is proportional to the strain. According to the theoretical result , a novel method was suggested to determine the strain state of SiGe/Si through measuring the bandgap. The strain in the SiGe/Si multi-quantum wells was measured using the new method and the results had good agreement with that from XRD measurement.

**Keywords** : SiGe alloy , strain , bandgap

**PACC** : 7360F , 0630M , 7170E

\* Project supported by the National High Technology Development Program of China( Grant No.2002AA312010 ) , the National Key Basic Research Special Foundation of China( Grant No. G2000036603 and the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 60336010 ).