

利用 Keating 模型计算 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 及非晶硅的拉曼频移*

段宝兴[†] 杨银堂

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2008 年 11 月 19 日收到, 2009 年 2 月 23 日收到修改稿)

利用 Keating 模型计算了 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金中 Si—Si, Ge—Ge 和 Si—Ge 三种振动模式的拉曼频移, 计算分别获得 Ge 浓度为 0.1, 0.5 和 0.9 时, Si—Ge 的振动拉曼频移分别为 402.75, 413.39 和 388.15 cm^{-1} . 这些结果与文献的实验结果符合, 证明了 Keating 模型建立的关于原子振动模型是有效的, 并可以利用拉伸压缩和相邻原子键之间弹性系数变化获得处于应变状态的拉曼光谱频率. 利用 Keating 模型首次计算得到了非晶硅材料的单声子散射峰为 477.029 cm^{-1} , 与文献实验结果 480.0 cm^{-1} 相近, 说明了非晶硅中原子的总体效果与晶体硅相比处于拉伸状态.

关键词: Keating 模型, 拉曼光谱, $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$, 非晶硅

PACC: 6310, 6320, 6320H

1. 引 言

由于应变硅技术可以有效克服硅(或锗)材料在摩尔定律^[1]发展中遇到的障碍, 所以已经成为集成电路 90 nm 工艺后的一项关键技术^[2,3], 以至于将其称为“应力工程”, 应变硅也被称为“第二代硅”. 硅基器件是大规模集成电路和功率电子器件^[4,5]的基础和核心, 由此产生的绝缘体上硅(silicon-on-insulator, 简称 SOI)^[6]为超高速集成电路和实现功率集成提供了新的材料. 拉应变可以提高 N 型金属氧化物半导体(NMOS)器件中电子的迁移率, 对于 P 型金属氧化物半导体(PMOS)相反的压应变使空穴的迁移率提高以提高互补金属氧化物半导体(CMOS)电路的速度. 应变硅(或锗)可以通过位于沟道下方处于应变状态的 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 层实现^[7,8], 而且 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 材料是实现微电子与光电子集成的理想材料^[9]. 非晶硅由于比晶体硅制备工艺简单, 易于实现大面积, 且对太阳光的吸收效率高, 器件只需大约 1 μm 厚的薄膜, 因此是实现廉价太阳能电池的希望. 拉曼光谱由于其高精度、快速及对材料的低损伤, 是一种研究应变硅技术、 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 和非晶硅材料等微观结构的有

效方法^[10-13].

本文利用 Keating 模型^[14,15]计算应变硅材料、 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金和非晶硅材料拉曼光谱中单声子散射的频移, 与拉曼光谱的实验结果比较, 证实了 Keating 模型中建立的关于原子振动模型的有效性, 通过简单方法获得了应变硅、 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 材料中三种振动态及非晶硅中的单声子拉曼光谱峰位, 首次利用 Keating 模型计算表明非晶硅原子与晶体硅原子相比, 总体处于拉伸形变状态.

2. 拉曼光谱和 Keating 模型在应变硅中的应用

拉曼光谱仪是利用拉曼散射效应测量样品的各种振动模式. 拉曼散射是通过入射光激发样品, 将处于初始能级(低能级)的原子态激发到一种虚拟的高状态(virtual energy states: 不是原子真正所处的状态)原子从虚拟状态回迁至初始状态时, 发射出三种散射光: Stokes 拉曼散射(放出声子)、Anti-Stokes 拉曼散射(吸收声子)和 Rayleigh 散射. Rayleigh 散射没有能量的变化(入射光与散射光频率相同). 拉曼散射与红外吸收的区别在于: 红外吸收是原子吸收特定波长(频率)的入射光后, 从低能量状态跃迁至

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 60725415)资助的课题.

[†] E-mail: bx_duan@yahoo.com.cn

高的状态,其中没有虚拟状态的参与。

当样品受应力发生形变后,原子振动的频率发生变化,反映在拉曼光谱中为单声子散射的频移。对于拉伸应变,由于原子弹性系数变小,振动频率降低,拉曼光谱的单声子峰移向低频,频移为负;当受压缩应变时,情况相反,单声子光谱峰移向高频,频移为正。可以利用应变状态下的原子振动方程,结合不同材料在应变状态下弹性系数的改变量,获得频移与应变量的关系,通过拉曼光谱测量的频移,就可以确定一定实验装置施加于样品的应变大小。由于拉曼光谱的精度很高,所以可以确定 $\pm 0.1\%$ 的应变。

Keating 模型是将处于应变状态下原子的能量(或振动态)分成四个部分:相邻原子之间的拉伸压缩形变能、相邻原子键之间的相互作用能、最近邻原子键之间的相互作用能和相邻原子键之间键的拉伸作用能。其中前两个部分的作用最大,在求解单声子峰时可以忽略后两者之间的作用。应变状态下,原子之间的相互振动反映在 Keating 模型中前两者弹性系数的改变,文献 16 给出的结果为

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^4, \quad \beta = \beta_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^7, \quad (1)$$

式中 α 表示相邻原子之间的拉伸压缩弹性系数, β 表示相邻原子键之间的相互作用弹性系数。 α_0, β_0 分别为没有应变的情况; r_0, r 分别为原子在应变前后的键长。

由于应变前后原子振动的频率满足^[15]

$$m\omega^2 = 8(\alpha + \beta), \quad (2)$$

所以可以通过改变之后的 α 和 β , 求解处于应变状态的原子单声子散射频率。

3. Keating 模型计算 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金的拉曼频移

$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 结构中主要包含三种振动模式,反映在拉曼光谱中为三个明显的频率峰,它们分别是 Ge—Ge 振动($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$)、Si—Si 振动($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)和 Si—Ge 振动($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$)。影响三种拉曼光谱频移的因素有两个:一个是由于原子的局域受限,如与 Si 原子结合的相邻 Ge 原子,由于质量较大,不能跟得上 Si—Si 原子的振动而使 Si—Si 振动模式移向低频;另一个是局域应力作用,由于 Si—Si 与 Ge—Ge 原子的键长不同,形成 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金后,对于 Si—

Si 振动相应的键长变大,犹如受拉伸作用,频移为负,而对于 Ge—Ge 振动,键长变小,与受压缩作用相当,频移为正。所以在局域应力作用下, Si—Si 和 Ge—Ge 的振动发生频移,这种频移可以利用 Keating 模型获得。

文献 15 给出的(1)式中 α_0, β_0 对于 Si 和 Ge 分别为: $\alpha_{\text{Si}}^0 = 0.4940 \text{ N/cm}$, $\beta_{\text{Si}}^0 = 4.79 \times 10^{-2} \text{ N/cm}$; $\alpha_{\text{Ge}}^0 = 0.4432 \text{ N/cm}$, $\beta_{\text{Ge}}^0 = 3.68 \times 10^{-2} \text{ N/cm}$ 。从不同 Ge 浓度时的键长可以确定 r 。由(1)(2)式得出 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金中 Si—Si 振动模式由于局域应变引起的频移为

$$\Delta\omega_{\text{Si-Si}} = -23.3x, \quad (3)$$

Ge—Ge 振动模式的频移为

$$\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}} = 13.2(1-x). \quad (4)$$

表 1 所示为利用(3)和(4)式计算的三种不同 Ge 浓度的频率与文献 17 的比较(括号中为文献[17]的结果),可以看出,利用 Keating 模型可以获得与实验相近的结果,从而证实了 Keating 模型中假设的原子振动态主要取决于原子之间的拉伸压缩形变能和相邻原子键之间的相互作用能。

表 1 Keating 模型计算的不同 Ge 浓度 Si—Si 和 Ge—Ge 频率与文献 17 的比较

$\omega(\text{cm}^{-1})/\text{Ge 含量}(x)$	0.28	0.55	0.77
Si—Si	501.2(502)	482.9(482)	468.1(468)
Ge—Ge	291.5(287)	295.5(290)	298.7(295)

注:括号中的数值为文献 17 的结果。

对于 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 结构中的 Si—Ge 振动模式,公式(2)中的 m 为 $\frac{2}{m_{\text{SiGe}}} = \frac{1}{m_{\text{Si}}} + \frac{1}{m_{\text{Ge}}}$, 计算可得 $m_{\text{SiGe}} = 40.4952 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。利用 Keating 模型计算 Ge 浓度分别为 0.1、0.5 和 0.9 三种情况时的 Si—Ge 振动模式。图 1 示意了利用 Keating 模型表示的处于应变状态下原子的振动,其中 i, j, k 代表三个处于应变振动状态的原子,空心表示硅原子,实心表示锗原子。对于 Ge 浓度为 0.1,即富含 Si 的合金结构和 Ge 浓度为 0.9 富含 Ge 的情况,假设结构中 Si—Ge 键相邻的键相互作用为零。所以图 1(a)和(c)中只存在相邻原子之间的拉伸压缩形变能。

当 Ge 浓度为 0.1 时,属于富含 Si 的合金结构,并假设 Si—Ge 键相邻的键相互作用由于 Ge 浓度很低而被忽略,即 Keating 模型简化为只有原子拉伸压缩作用能(如图 1(a)所示)(2)式变为

$$m_{\text{SiGe}}\omega_{\text{Si-Ge}}^2 = 8(\alpha_{\text{Si-Ge}}). \quad (5)$$

利用各参数可以获得 $\omega_{\text{Si-Ge}} = 402.75 \text{ cm}^{-1}$,

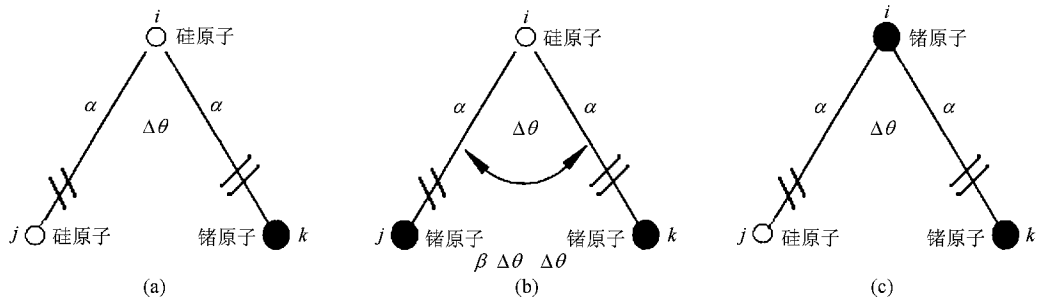


图 1 利用 Keating 模型表示的不同 Ge 浓度时处于应变状态下 Si—Ge 振动模态 Ge 浓度为(a) 0.1, (b) 0.9, (c) 0.5

这与文献 [17, 18] 的 402 cm^{-1} 实验结果符合. 当 Ge 浓度为 0.9 时, 属于富含 Ge 的情况, 假设结构中 Si—Ge 键相邻的键相互作用为零(如图 1(c)所示), (2)式简化为

$$m_{\text{SiGe}} \omega_{\text{Si0.1Ge0.9}}^2 = 8 (\alpha_{\text{Si0.1Ge0.9}}). \quad (6)$$

计算所得为 $\omega_{\text{Si0.1Ge0.9}} = 388.15 \text{ cm}^{-1}$, 与文献 [18, 19] 提供的 389 cm^{-1} 实验结果相近. 说明在 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 结构中当 Ge 浓度很小或很大(对于 Si 刚好相反)时, 主要存在的振动模态为原子拉伸压缩作用.

当 Ge 浓度为 0.5 时, 处于应变状态下原子的能量包括相邻原子之间的拉伸压缩形变能和相邻原子键之间的相互作用能(如图 1(b)所示). 此时

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Si0.5Ge0.5}} &= \left(\frac{\alpha_{\text{Si0.5}} + \alpha_{\text{Ge0.5}}}{2} \right), \\ \alpha_{\text{Si0.5}} &= \alpha_{\text{Si}}^0 \left(\frac{r_{\text{Si}}^0}{r_{\text{Si0.5Ge0.5}}} \right)^4 = 4.940 \times \left(\frac{0.5431}{0.55375} \right)^4 \\ &= 4.57078, \\ \alpha_{\text{Ge0.5}} &= \alpha_{\text{Ge}}^0 \left(\frac{r_{\text{Ge}}^0}{r_{\text{Si0.5Ge0.5}}} \right)^4 = 4.432 \times \left(\frac{0.566}{0.55375} \right)^4 \\ &= 4.83738, \\ \beta_{\text{Si0.5Ge0.5}} &= \left(\frac{\beta_{\text{Si0.5}} + \beta_{\text{Ge0.5}}}{2} \right), \\ \beta_{\text{Si0.5}} &= \beta_{\text{Si}}^0 \left(\frac{r_{\text{Si}}^0}{r_{\text{Si0.5Ge0.5}}} \right)^7 = 0.479 \times \left(\frac{0.5431}{0.55375} \right)^7 \\ &= 0.4181, \\ \beta_{\text{Ge0.5}} &= \beta_{\text{Ge}}^0 \left(\frac{r_{\text{Ge}}^0}{r_{\text{Si0.5Ge0.5}}} \right)^7 = 0.368 \times \left(\frac{0.566}{0.55375} \right)^7 \\ &= 0.4289, \end{aligned} \quad (7)$$

将(7)和(8)式代入(2)式, 得

$$m_{\text{Si0.5Ge0.5}} \omega_{\text{Si0.5Ge0.5}}^2 = 8 (\alpha_{\text{Si0.5Ge0.5}} + \beta_{\text{Si0.5Ge0.5}}). \quad (9)$$

由(9)式计算得 $\omega_{\text{Si0.5Ge0.5}} = 413.39 \text{ cm}^{-1}$, 与文献 [19] 的实验结果基本符合.

图 2 所示为利用 Keating 模型计算所得的结果

与实验结果比较, 对于以上计算的三种不同 Ge 浓度的情况, 可以看出与实验结果曲线基本符合. 从影响拉曼光谱频移的两个因素分析图 2 中曲线 a 和 b 的变化趋势, 其中曲线 a 表示当 Ge 浓度大于 Si 浓度时的 Si—Ge 振动模态随着 Si 浓度的增加振动模态的频率增加, 这是因为对于因素二(局域应力作用), 当 Si 浓度增加时, $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金的有效键长减小, 原子处于压缩形变状态, 振动模态的频率增加. 因素一(原子的局域受限)的结果使得随着 Si 浓度的增加, 与 Ge 相邻的 Si 原子数量的增多而 Si—Ge 振动频率增大. 综合以上两个因素使得曲线 a 随着 Si 浓度的增加 Si—Ge 振动频率增大. 曲线 b 表示当 Ge 浓度小于 Si 浓度时的 Si—Ge 振动模态随着 Si 浓度的增加振动频率减小, 这是因为虽然对于因素二, 当 Si 浓度增加时, $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金中由于原子处于压缩形变状态使振动频率增加, 但对于因素一, 随着 Si 浓度的增加, 与 Si 相邻的 Ge 原子数量的减小而 Si—Ge 振动频率减小. 综合两个因素的结果使得曲线 b 随着 Si 浓度的增加 Si—Ge 振动频率降低. 由于曲线 a 中包含的两个因素都是随着 Si 浓度

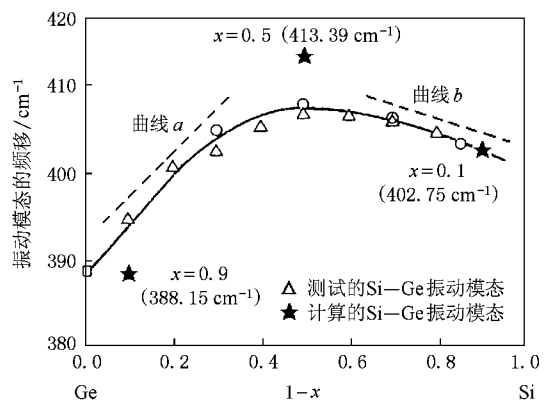


图 2 利用 Keating 模型计算的结果与实验结果比较 曲线 a 表示富含 Ge 的情况, 曲线 b 表示富含 Si 的情况

的增加而 Si—Ge 振动频率增加,曲线 b 中包含着两个变化相反的因素,所以曲线 a 增加的趋势大于曲线 b 下降的趋势.

4. Keating 模型计算非晶硅的拉曼频移

非晶硅材料由于结构的无序性,满足晶体硅拉曼光谱的 q 选择条件(即 $q = 0$ 为单声子光谱发生的条件)已经不再适用,所有的振动模态(非 $q = 0$ 的声子)都对非晶硅材料的单声子拉曼光谱有贡献,与晶体硅中只有布里渊区中心附近的声子对单声子散射有贡献不同,这就造成非晶硅中单声子峰变宽.文献 14 实验观察到非晶硅的单声子峰在 480 cm^{-1} 附近,另也有与晶体硅类似的微弱的双声子散射出现. 480 cm^{-1} 的单声子峰是非晶硅拉曼散射的特点,区别于 520 cm^{-1} 附近且峰宽很小的晶体硅散射.对于 480 cm^{-1} 峰,不同的作者已经从不同振动模态对其声子贡献方面和利用声子的振动态密度做了说明,本文首次利用 Keating 模型,将处于非晶态的硅原子看作处于应变状态,利用应变后拉伸压缩弹性系数和相邻原子键弹性系数的改变计算获得单声子的拉曼频率.文献 20 给出一般的非晶硅材料中硅原子一部分处于拉伸状态,最大的键长为 2.6 \AA ,一部分原子处于受压缩状态,最小的键长为 2.3 \AA .我们假设平均的效果为非晶硅原子的键长为 $\left(\frac{2.3+2.6}{2}\right) = 2.45 \text{ \AA}$,与晶体硅原子的键长 2.3516 \AA 比较,原子处于拉伸状态,拉曼光谱的单声子频率

移向低频.利用(1),(2)式可得 $\omega_{\text{Si-Ge}} = 477.029 \text{ cm}^{-1}$,这与文献 14 给出的 480 cm^{-1} 实验结果相近,说明可以利用 Keating 模型计算处于拉伸状态的非晶硅的拉曼光谱单声子散射,从而也证明了非晶硅中原子总体效果与晶体硅相比处于拉伸应变状态.

5. 结 论

本文首先说明了可以通过单声子散射拉曼光谱的频移方向和大小获得应变状态下材料的应变变量,Keating 模型通过拉伸压缩和近邻原子键之间的相互作用能改变,进而引起的弹性系数的变化是计算应变前后单声子频率及频移的有效方法.接着利用 Keating 模型计算了 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 结构中三种振动模态 Ge—Ge, Si—Si 和 Si—Ge 振动,计算所得的结果表明,当 Ge 浓度为 0.1, 0.5 和 0.9 时, Si—Ge 的振动拉曼频移分别为 402.75 , 413.39 和 388.15 cm^{-1} .这些结果与文献实验结果一致,说明了 Keating 模型中建立的原子振动模型是有效的,并利用 Keating 模型说明了 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 合金中随着 Si 浓度的增加, Si—Ge 的振动频率先增加后减小,且高 Ge 浓度的增加趋势大于高 Si 浓度的减小趋势.首次利用 Keating 模型计算了非晶硅的拉曼光谱最强峰,获得的振动频率为 477.029 cm^{-1} ,与文献的实验结果 480 cm^{-1} 相近,证明了非晶硅中原子的总体效果处于拉伸状态使主峰移向低频.

- [1] Moore G 1965 *Electronics* **38** 114
- [2] Lochtefeld A, Antoniadis D A 2001 *IEEE Electron Device Letter* **22** 591
- [3] Thompson S E, Auth C, Alavi M, Buchler M, Chau R, Cea S, Ghani T, Glass G, Hoffman T, Jan C H, Kenyon C, Klaus J 2004 *IEEE Transactions on Electron Devices* **51** 1790
- [4] Duan B X, Zhang B, Li Z J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3754
- [5] Duan B X, Zhang B, Li Z J 2005 *Solid-State Electronics* **49** 1965
- [6] Duan B X, Zhang B, Li Z J 2006 *IEEE Electron Device Letters* **27** 377
- [7] Fossum J G, Zhang W M 2003 *IEEE Transactions on Electron Devices* **50** 1042
- [8] Li J C, Tan J, Yang M H, Zhang J, Xu W J 2005 *Chin. J. Semicond.* **26** 881
- [9] Tang Y S, Cai S, Jin G, Duan J, Wang K L, Soyas H M, Dunn B S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2448
- [10] Parker J H, Feldman Jr D W, Ashkin M 1967 *Phys. Rev.* **155** 712
- [11] Wolf I D, Maes H E, Jones S K 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7148
- [12] Anastassakis E, Pinczuk A, Burstein E 1970 *Solid State Communications* **8** 133
- [13] Smith J E, Brodsky Jr M H, Crowder B L, Nathan M I 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 642
- [14] Zi J, Zhang K, Xie X 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9447
- [15] Sui Z F, Herman I P 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17938
- [16] Rucker H, Methfessel M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11059
- [17] Alonso M I, Winer K 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10056
- [18] Feldman D W, Aahkin M, Parker Jr J H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1209
- [19] Brya W J 1973 *Solid State Communications* **12** 253
- [20] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S, Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62

Calculation of Raman shifts of $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ and amorphous silicon using Keating model^{*}

Duan Bao-Xing[†] Yang Yin-Tang

(*Key Laboratory of Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices of Ministry of Education ,
School of Microelectronics , Xidian University , Xi'an 710071 , China*)

(Received 19 November 2008 ; revised manuscript received 23 February 2009)

Abstract

The Raman shifts of Si—Si , Ge—Ge and Si—Ge in $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ alloys are calculated by Keating model. The calculated Raman shifts are 402.75 413.39 and 388.15 cm^{-1} when the concentrations of Ge are 0.1 , 0.5 and 0.9 respectively. These results are consistent with the reported experimental results , which indicates the validity of the Keating model for obtaining the Raman frequency of strained materials by changing the elastic coefficients of stretching and compression and bond-bending interaction. The single-phonon scattering peak at 477.029 cm^{-1} in amorphous silicon is obtained for the first time by Keating model , which is in agreement with the result of 480.0 cm^{-1} from the literature , indicating that the atoms of amorphous silicon as a whole are stretched compared with that of crystalline silicon.

Keywords : Keating model , Raman spectroscopy , $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$, amorphous silicon

PACC : 6310 , 6320 , 6320H

^{*} Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 60725415).

[†] E-mail : bx_ duan@yahoo.com.cn