

# 在 Si-Ge 晶体外延生长中的 RHEED 花样研究\*

张 冲 叶 辉† 张 磊 皇甫幼睿 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2009 年 2 月 18 日收到, 2009 年 3 月 31 日收到修改稿)

在晶体衍射理论上, 利用运动学理论解释了反射式高能电子衍射(reflection high energy electron diffraction, RHEED)在 Si-Ge 晶体外延生长过程中不同阶段出现的花样. 尤其研究了晶体岛状生长之后出现的 RHEED 透射式衍射花样, 并给出了相应的解释. 解释了硅锗外延生长过程中的多晶环图案和李晶衍射图案的含义, 并给出各个生长阶段演化的工艺条件.

关键词: 硅锗外延生长, 反射式高能电子衍射, 表面重构, 透射式衍射花样

PACC: 6114H, 8115, 6150C

## 1. 引 言

反射式高能电子衍射是利用晶体的周期结构对高能电子的衍射效应来判断晶体的表面及内部结构<sup>[1-7]</sup>. 与低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)不同, 在 RHEED 系统中电子束为掠入射, 在监测的同时不影响材料的生长, 所以被广泛集成在 MBE(molecular beam epitaxy), CVD(chemical vapor deposition)等材料生长系统中, 用于材料生长的实时监测.

通过自组装效应在硅衬底上生长锗岛在十多年来引起人们的广泛关注<sup>[8-10]</sup>. 由于硅和锗有相同的晶体结构但存在晶格失配, 在一定生长条件下可以在硅衬底上生长出均匀分布的锗量子点, 其能够对载流子有三维的量子限制作用, 可以用于制作新型的微电子或光电子器件<sup>[11]</sup>. 同时由于与传统硅工艺的兼容性, Si/Ge 异质结构外延生长有着广阔的应用空间, 而对其生长的监控技术也就显得尤为重要. 由于 RHEED 可以集高精度监测和原位监测于一体, 所以常被用于对 Si/Ge 异质结构外延生长进行实时的监控, 因而要求对晶体不同生长阶段的 RHEED 花样进行识别和判读.

在晶体生长的监控过程中, 对 RHEED 图案的判读可以有效地确定晶体生长的状态以及生长的模

式<sup>[12, 13]</sup>. 若衬底为较理想的晶体平面, 对应 RHEED 花样上为一系列等间距排列的条纹, 或者沿圆弧排列的点, 即所谓的劳厄环. 如果出现分数级的条纹或者分数级的劳厄环, 则说明衬底表面出现了重构现象. 随着材料生长, 晶体表面变得粗糙不平, 对应 RHEED 花样上条纹逐渐模糊, 当晶体生长到一定阶段, 表面成岛或者较大的突起, RHEED 花样上出现按一定规律规则排布的斑点, 即为透射式衍射花样(transmission pattern)<sup>[14]</sup>.

本文主要根据基本的晶体衍射理论, 对不同工艺条件下、不同生长阶段中遇到的 RHEED 花样进行解读, 用以判断晶体生长的模式和状态, 给出了不同生长阶段和模式的衍射花样的分析, 建立起 RHEED 花样与晶体内部结构直接对应的关系, 给出衍射花样演化对应的工艺条件.

## 2. 实 验

材料生长使用的设备为自行设计的国产 MBE 系统, 由不同真空度标准的三个腔室组成, 进样室, 预处理室和生长室(生长室极限真空可达  $10^{-8}$  Pa). 系统还配备了考夫曼离子源用于辅助基片的清洗, 反射式高能电子衍射 RHEED 以及相应的 CCD(charge-coupled device)对样品的表面情况进行实时监控, 以及四极质谱仪等. 硅和锗的生长分别依靠电

\* 浙江省自然科学基金(批准号: Y407109)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: huiye@zju.edu.cn

子枪和 Knudson 束源炉进行蒸发,样品台和束源均依靠热电偶进行精确控温。

硅片(2英寸)首先经过标准 RCA(radio cooperation of america)化学清洗工艺处理,之后放入真空室,经过500℃加热30min以除去吸附的气体,之后传入生长室,在超高真空环境中进行1000℃退火以除去表面的钝化层,在生长锗之前,有时在衬底表面先生长一定厚度(几百纳米至几微米)的硅缓冲层,硅的生长速率由电子枪的电流和加速电压控制,锗生长的过程中,衬底加热,锗束源温度为1190℃时锗的生长速率约为5Å/min,当提高锗束源温度时锗生长速率随之增加,薄膜的生长厚度由石英晶振监控,并由SEM实测的断面厚度校正。

RHEED的加速电压为19kV,掠入射角为1°—5°,样品上的光束入射点与荧光屏的距离(又称照相机距离)为270mm,CCD拍摄下荧光屏上图像,送至计算机处理。

### 3. 平面衍射花样

硅衬底在经氢氟酸处理后在表面形成一层几纳

米厚的二氧化硅保护膜,在生长前可在真空系统中退火处理去除氧化层,由于退火温度的不同,退火后的硅衬底表面可能出现重构现象。

Si平整表面产生的RHEED花样为整数级的条纹和劳厄环,条纹的间距和劳厄环的半径满足基本的运动学理论,利用厄瓦德球图示法容易计算出条纹间距A和第n级劳厄环半径R<sub>n</sub>。

$$A = \frac{Da\lambda}{2\pi}, \tag{1}$$

$$R_n = \frac{D \cdot \sqrt{4\pi nd/\lambda - n^2 d^2}}{2\pi/\lambda - nd}. \tag{2}$$

上述两式中,λ为电子束德布罗意波波长,D为系统照相机距离,d和a分别为沿电子入射方向和垂直电子入射方向上倒易杆的间距。

根据上式,我们容易得到Si衬底上的RHEED花样,Si为金刚石结构,晶格常数a=5.4305Å,原子间距为2.3478Å,对于S(001)衬底表面,当电子[110]方向入射时,理论计算的条纹间距为6.16mm,1级劳厄环的半径为58.69mm,对于S(111)衬底表面,当电子[110]方向入射时,理论计算的条纹间距为12.33mm,1级劳厄环的半径为44.27mm,实

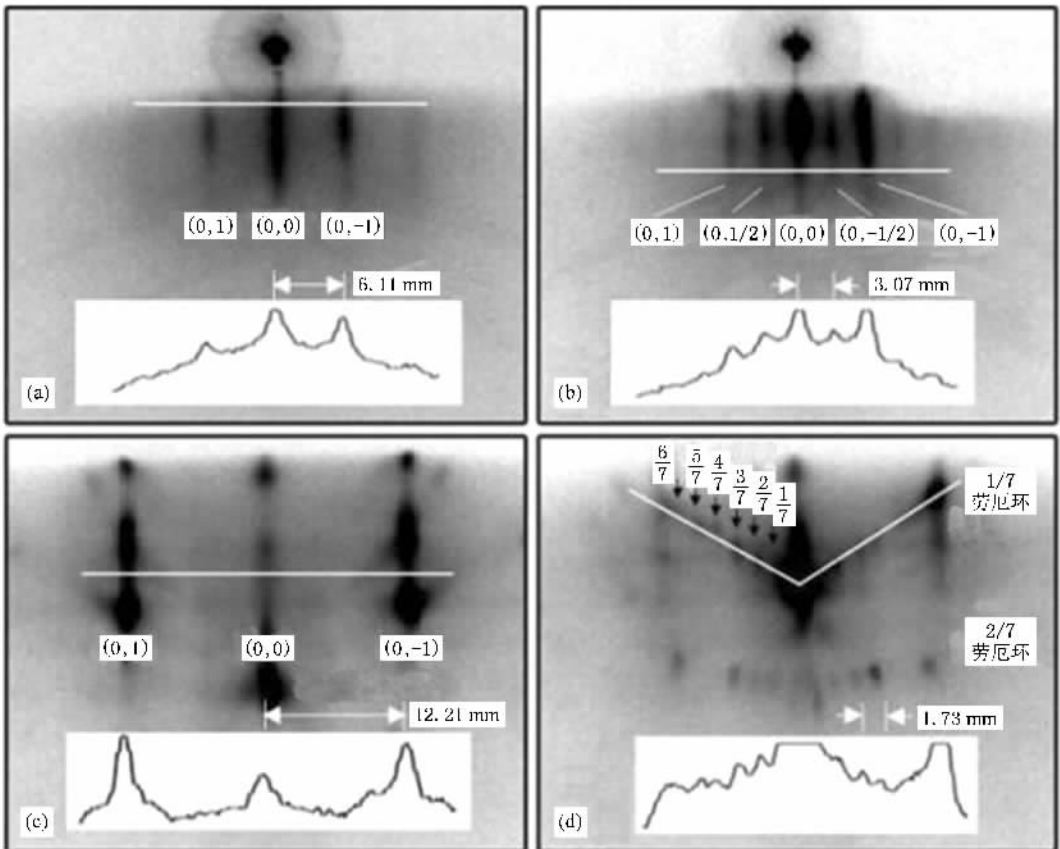


图1 S(001)衬底[110]方位角上,(a)无重构花样和(b)2×1重构花样,S(111)衬底[110]方位角上,(c)无重构花样和(d)7×7重构花样;内嵌图案为对应衍射花样在白线段上的强度分布

实际所测得的条纹间距由图 1( a )和( c )给出. 但在实际的试验系统中, 由于电子束荧光屏的视场范围有限, 只能观察到 0 级劳厄环上的条纹分布, 看不到距视场中心较远的高级次的劳厄环.

经过退火,  $S(001)$  表面容易出现  $2 \times 1$  重构,  $S(111)$  表面容易出现  $7 \times 7$  重构. 表面出现重构以后, 在 RHEED 花样上明显的变化是出现了分数级的条纹和劳厄环, 并且重构造成的 RHEED 花样变化与电子入射方位角相关. 图 1( b )为  $S(001)$  表面  $2 \times 1$  重构后  $[110]$  方位角对应的花样. 可以看出, 整数级的条纹之间出现了分数级的条纹, 这意味着垂直于  $[110]$  方向的晶格倒易结构的周期缩小了一半, 也就是在实空间原子周期增大了一倍, 这也同时造成了在  $[100]$  方向上出现了分数级的劳厄环. 在图 1( d )中为  $S(111)$  衬底表面的  $7 \times 7$  重构衍射花样, 不仅表现在分数级条纹的出现, 而且在同一方向上亦出现了分数级的劳厄环. 在不同方位角 RHEED 花样上条纹间距和劳厄环半径的变化, 可以准确判明晶体表面的重构情况. 表 1 中给出了硅衬底上常见重构类型以及对应的衍射花样参数.

表 1 硅衬底表面重构 RHEED 花样参数理论与实测值

重构类型	$S(001)(2 \times 1)$ 重构		$S(111)(7 \times 7)$ 重构	
电子束入射方向	$[100]$	$[110]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$
理论条纹间距 $W_1/\text{mm}$	8.71	3.08	1.76	1.01
实测条纹间距 $W_2/\text{mm}$	8.62	3.07	1.73	0.97

#### 4. 透射式衍射花样

由于硅和锗的晶格常数相差 4.2%, 存在较大的晶格失配, 在硅衬底上外延生长锗的初始阶段, 外延处于共度生长区, 锗晶体束缚在硅晶体结构中, 积累了很大的应力, 此时为层状生长模式; 当锗的沉积厚度超过临界厚度时(约 6 原子层, 约 1 nm), 材料中应力释放, 锗材料开始三维生长, 表面成岛, 即为岛状生长模式<sup>[15]</sup>.

在 RHEED 系统中, 高能电子束以很小的入射角掠入射至晶体表面, 一旦表面成岛, 则电子束将不仅仅在晶体表面反射, 而是岛中透射穿过, 形成的散射束投射在荧光屏上形成透射式衍射花样. 此时的衍

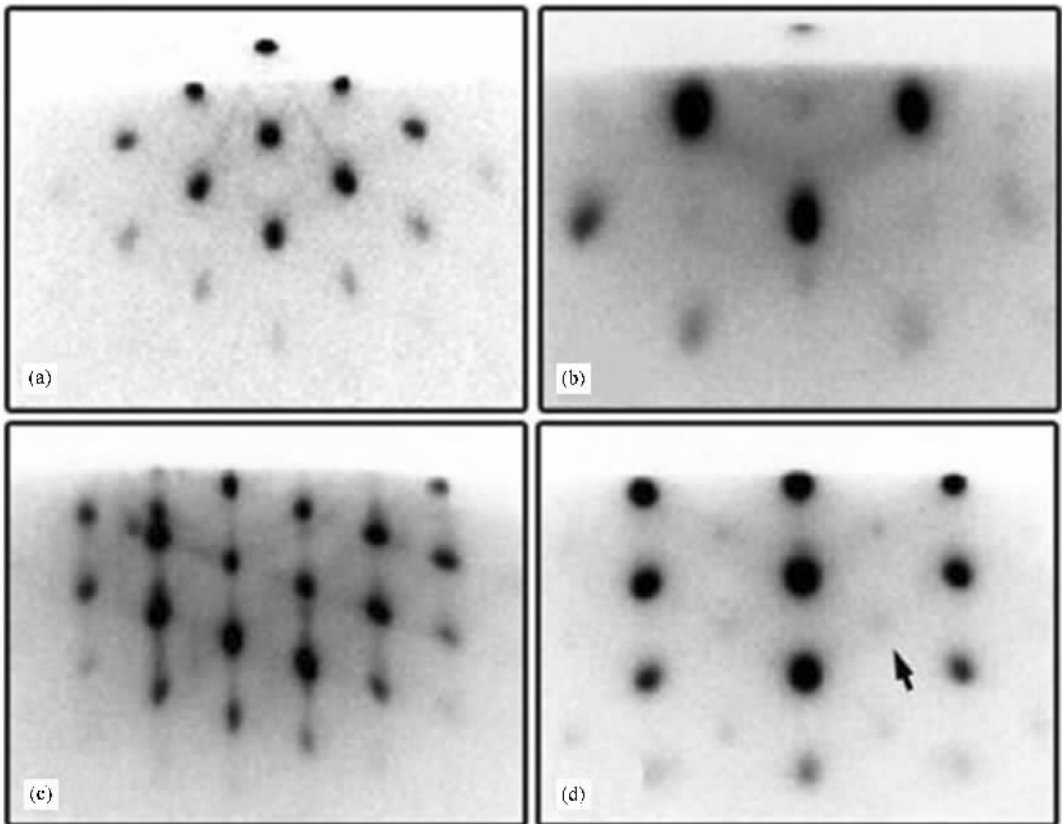


图 2  $S(001)$  衬底透射式衍射花样 ( a )  $[110]$  方向和 ( b )  $[100]$  方向,  $S(111)$  衬底透射式衍射花样, ( c )  $[110]$  方向和 ( d )  $[11\bar{2}]$  方向

射花样将直接反映出岛内部的晶格结构,是倒易空间格点的分布;另外由于电子束能量的弥散,对应的厄瓦德球面可能不是一个几何球面,而是一系列连续半径变化的球面形成的球壳,只要在球壳中存在的倒易格点都可能反映在衍射花样上,即造成多层格点的重叠映像.

图 2 中的四幅图像为锗岛常见的透射式衍射花样,分别对应于  $\text{Si}(001)$  表面上互成  $45^\circ$  的  $[100]$ ,  $[110]$  方向和  $\text{Si}(111)$  表面互相垂直的  $[\bar{1}\bar{1}0]$  和  $[11\bar{2}]$  方向.

根据透射电子衍射理论容易得知透射式衍射花样直接对应岛晶体排布的内部结构. 锗与硅皆属金刚石结构,对应倒易空间中则为体心立方结构. 由图 3(a) 给出的即为锗(或硅)在倒易点阵中的单胞示意

图,可以容易得出图 3(b)(c)即为  $\text{Ge}(001)$  在  $[100]$   $[110]$  方向的倒易格点排布,图 3(d)(e)为  $\text{Ge}(111)$  在  $[\bar{1}\bar{1}0]$   $[11\bar{2}]$  方向的倒易格点排布. 电子从晶体内部透射,散射束直接将晶体的倒易格点反映至荧光屏上,形成上图所示的衍射花样. 但是,晶体的衍射存在一定的消光条件,与多缝衍射中的缺级类似,点阵的周期结构使处于某些级次的点不能反映到衍射花样上. 根据计算,图 3(c)中叉号标示的点是满足消光条件的点,不能在衍射花样中显示出来. 图 4 中后四幅演示图案与图 3 中四幅试验图像完全对应,但我们仍然可以看出,图 3(d)中除图 3(e)给出的规范衍射极大点位置外,仍有一系列次级大点的存在(黑色箭头指出),这就是不同层倒格点同时处于厄瓦德球壳内造成的叠层花样.

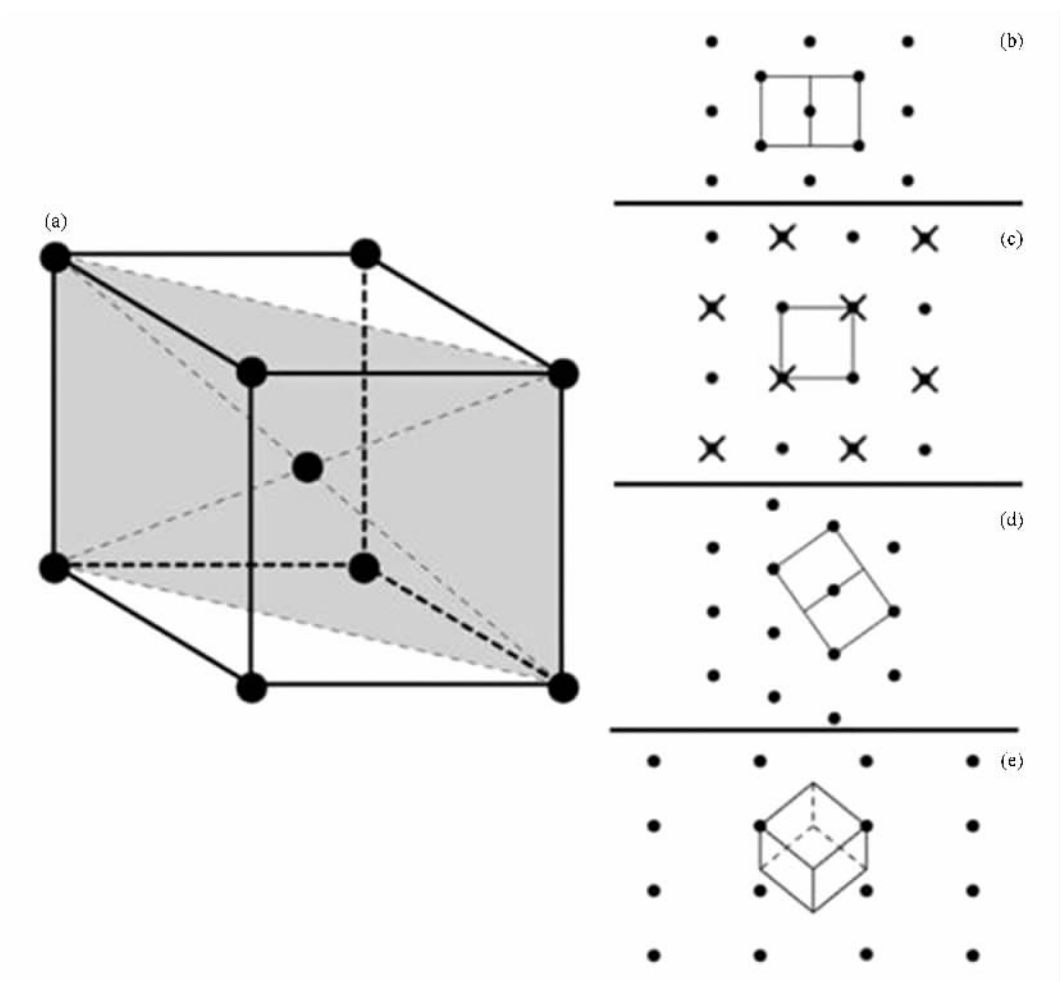


图 3 锗的倒易格点排列 (a)倒易点阵的单胞在(001)衬底上(b)  $[110]$  方向和(c)  $[100]$  的倒格点排布在(111)衬底上(d)  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向和(e)  $[11\bar{2}]$  方向的倒格点排布

在材料生长过程中,透射式衍射花样的出现意味着材料的表面不再平整,电子束更多地直接穿透晶体而不是在晶体表层反射,在晶体中的穿透深度

增加. 图 4 中给出了在锗量子点及锗膜在硅衬底上生长的全过程. 平整的硅衬底对应的衍射花样为一系列平整条纹(图 4(a)),硅衬底上直接生长锗的临

界厚度约为 1 nm, 小于临界厚度时锗以膜状应晶生长, 接近临界厚度时条纹逐渐模糊(图 4(b)); 超过临界厚度以后, 锗膜中应力释放, 逐渐聚集成岛, 对应 RHEED 花样上衍射条纹断裂, 逐渐演化为点, 对应锗岛的逐渐成型(图 4(c)(d)); 继续生长锗, 可使锗岛不断增大, 小岛合并逐渐相连成大岛(图 4

(e)), 生长一定厚度(100 nm 以上)时, 重新形成平整表面, 此时透射衍射点逐渐连接成线(图 4(f)), 这一过程中电子束更多地是在表面反射, 晶体表面趋于平坦, 由岛向平面转化. 对锗膜进行退火处理, 能够增加锗原子的迁移率, 可加速由锗岛到锗膜的演变过程.

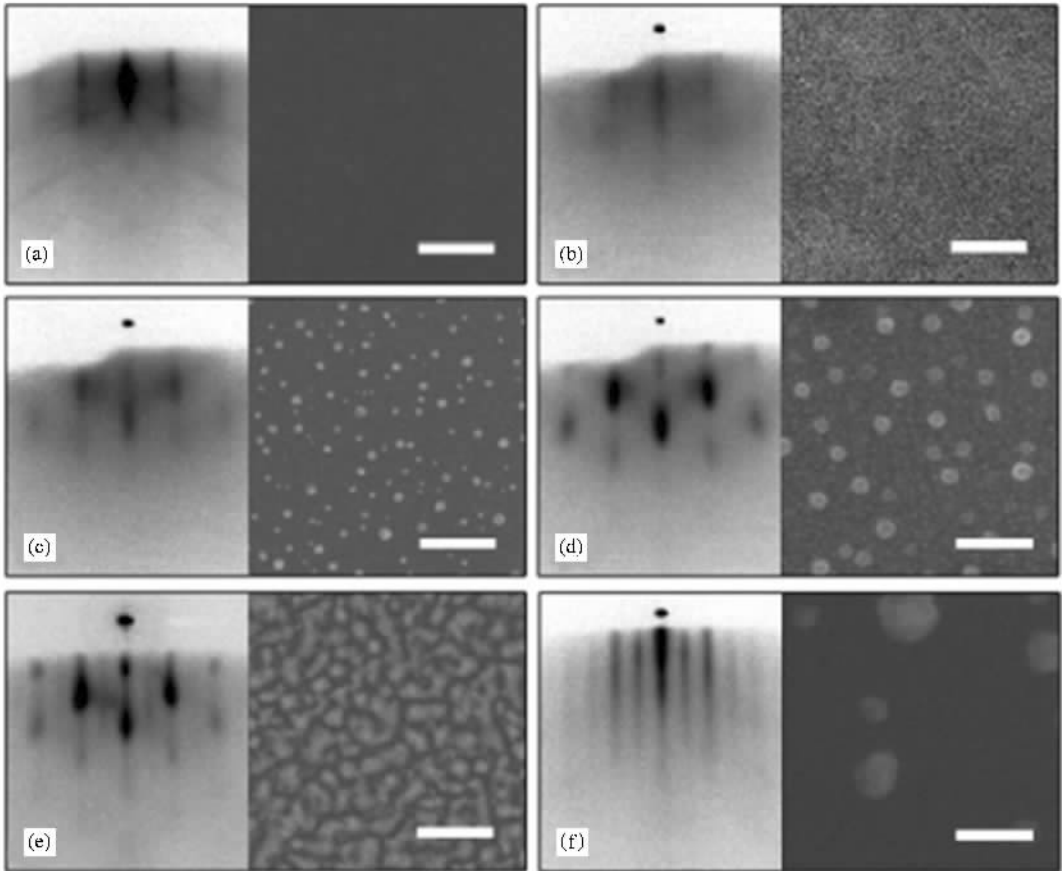


图 4 在 Si(001) 衬底上 [110] 方向上 RHEED 花样演化过程以及对应的 SEM 图像. 分别为(a) 硅衬底以及锗膜厚度为(b) 0.8 nm (c) 1.2 nm (d) 5 nm (e) 90 nm (f) 120 nm 时的衍射花样以及对应 SEM 图像(其中白色长度条标示 200 nm)

## 5. 特殊的透射式衍射花样

### 5.1. 多晶环衍射花样

条件的差异可造成锗的非晶或多晶生长, 尤其温度的变化对其影响最为显著. 在经过退火去氧化层的硅衬底上, 在室温或较低温度(200 °C 以下) 条件下生长锗, 会造成生长的薄膜为多晶, 对应的 RHEED 花样为多晶的德拜-谢乐环. 因为这时沉积的锗原子由于较低的温度, 缺少足够的能量造成较低的原子迁移率, 致使多晶的产生. 但此时的多晶薄膜状态是不稳定的, 在温度提升之后(350—

400 °C) RHEED 花样上多晶环会逐渐变淡, 在其上逐渐出现点状花样, 直至完全成点, 此时多晶锗膜在高温下逐渐完成了晶化. 低温生长后的退火也可以快速地将锗的晶化完成, 图 5 给出了多晶锗膜以及对其进行一段时间退火对应的 RHEED 衍射花样.

还有另外一种情况, 硅衬底不经退火去氧化层, 而直接以较低的温度(150 °C) 生长锗, 也会出现多晶的情况, 且在生长温度提高至 600 °C 时 RHEED 花样上的多晶环依旧存在, 没有点的产生. 此时锗多晶薄膜的产生机理与前一种情况不同, 由于没有经过退火处理, 硅衬底表面有一层极薄的二氧化硅层, 直接在非晶的二氧化硅上沉积锗, 会使锗原子由于缺乏晶核而无法外延生长为单晶. 在这种情况下需高

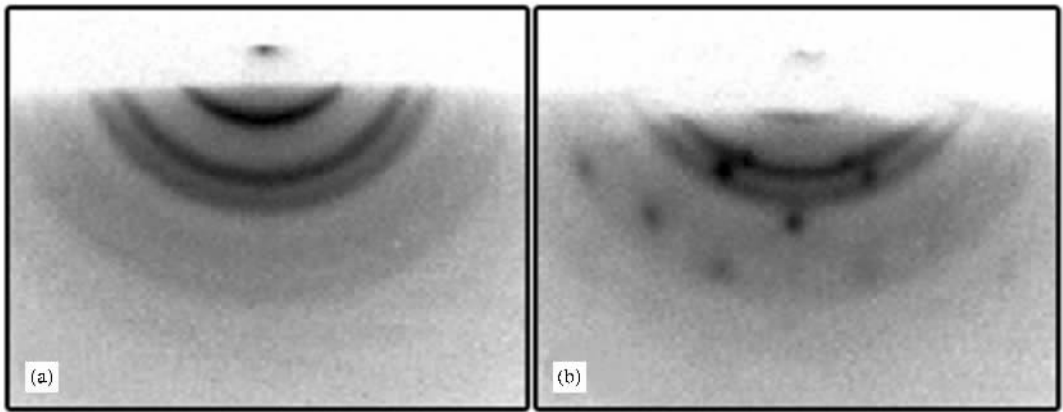


图 5  $\text{Si}(001)$  衬底 (a) 室温下生长锗 5 nm 然后 (b) 样品  $800\text{ }^\circ\text{C}$  退火 1 min

温退火才可使锗晶化,因为在高温下( $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ )二氧化硅会与硅和锗反应产生气体消耗掉,上面附着的锗膜在裸露的单晶硅衬底上重新排列形成单晶薄膜.

## 5.2. 孪晶花样

孪晶缺陷是硅锗外延生长过程中容易出现的晶格缺陷,共格孪晶界可位于 $(111)$ 面以及其等效平面上.虽然在共格孪晶界上没有多余位错的引入,但孪晶生长过程中的非共格孪晶界将引入一系列的不全位错,对锗外延薄膜的晶体质量产生影响.因此,在硅和锗生长过程,孪晶应是尽量避免的晶格缺陷.然

而, Fissel<sup>[16,17]</sup>和 Hibino<sup>[18]</sup>等人通过对特定方向上的衬底进行交替的掺杂和退火来控制孪晶的生长方向,从而制作出规则排列的孪晶超晶格结构.

由于硅锗晶体的孪晶界常位于 $(111)$ 面以及其等效平面上,则对于 $\text{Si}(001)$ 衬底 $[110]$ 方位角的方向 RHEED 花样能最明显反映出孪晶情况.图 6 中给出了 $\text{Si}(001)$ 衬底 $[110]$ 方向得到孪晶衍射花样的示意图.图 6(c)为硅或锗正常生长对应的倒格子分布, (b)(d)分别为(c)关于 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面和 $(\bar{1}1\bar{1})$ 面对称的孪晶对应的倒格子分布,则孪晶衍射花样就是这三套花样叠合而成,也就是三孪晶对应的倒易点阵分布在衍射空间的叠合,可见此时的衍射花样与图 2

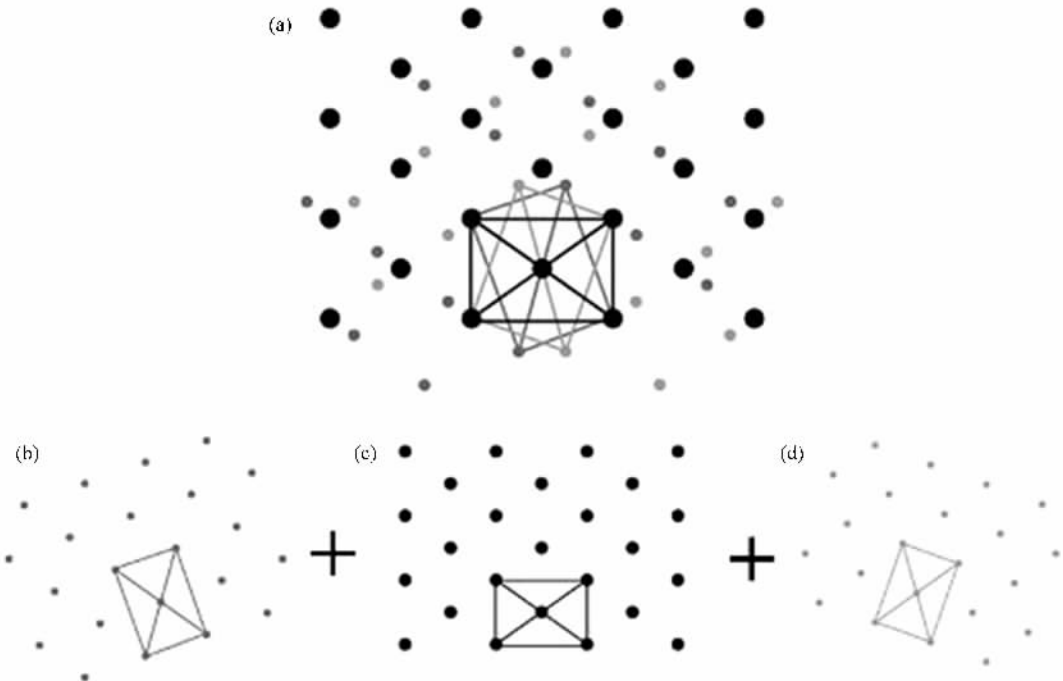


图 6  $\text{Si}(001)$  衬底上生长锗在 $[110]$ 方向上的孪晶衍射花样模拟,最终花样(a)为三重孪晶花样(b)(c)(d)叠合而成

(a) 图 3(b) 中所示的花样有很大差别. 同理亦可以得到  $S\{111\}$  衬底  $[\bar{1}10]$  方向的孪晶衍射花样, 如图 7 所示.

图 8(a) 和 (b) 分别给出了  $S\{001\}$  和  $S\{111\}$  衬底上生长一定厚度的锗得到的孪晶衍射花样, 可以看出与图 6、图 7 中给出的模拟花样是一致的. 但实际

孪晶衍射花样中几套孪晶对应衍射点的强度是不同的, 这与实际生长中某个孪晶方向上生长占优相关, RHEED 监测时电子束的入射方位角也会影响到不同套格点的强度对比. 所以, RHEED 衍射花样对晶体生长中的孪晶特征极为敏感, 可以用作对晶体生长各个阶段中实时监测孪晶缺陷的一种有效的手段.

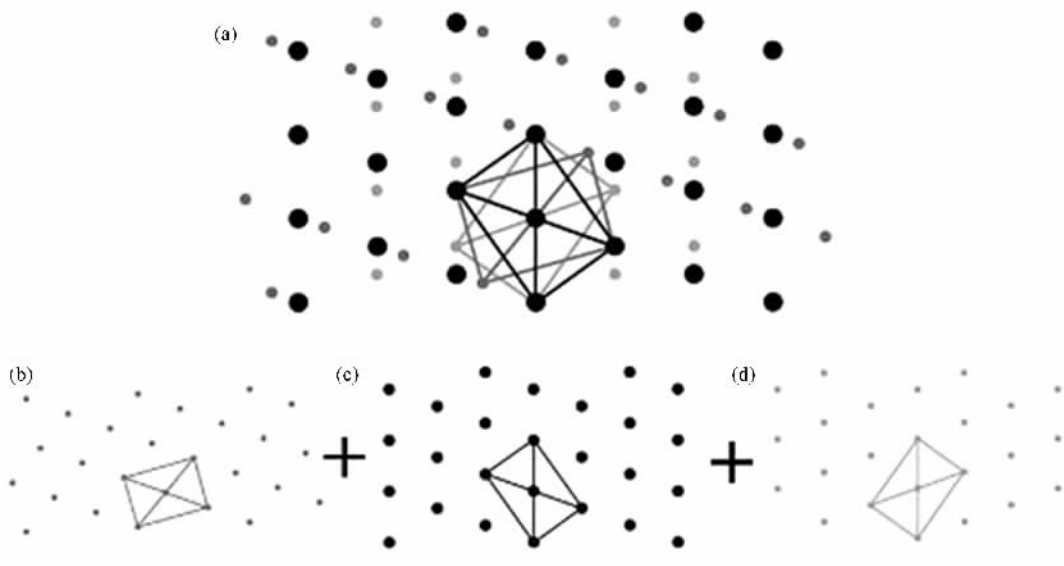


图 7  $S\{111\}$  衬底上生长锗在  $[\bar{1}10]$  方向上的孪晶衍射花样模拟, 最终花样 (a) 为三重孪晶花样 (b) (c) (d) 叠加而成

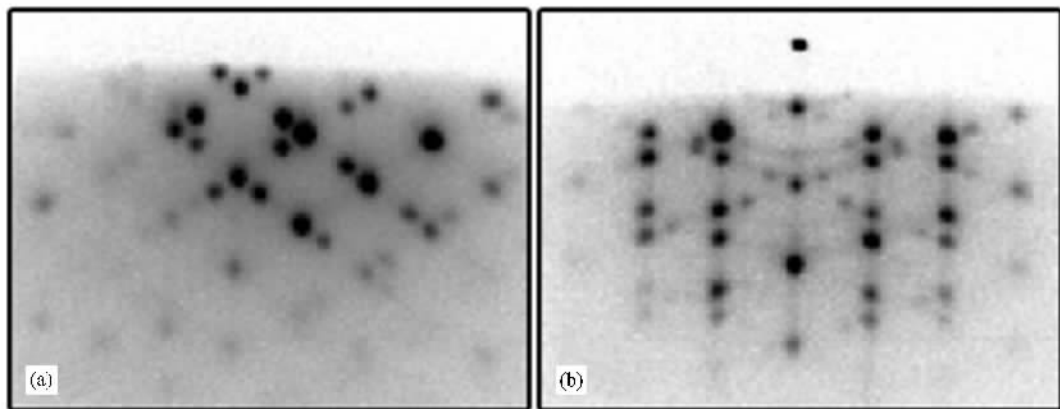


图 8 实际得到的孪晶衍射花样 (a)  $S\{001\}$  衬底  $[\bar{1}10]$  方向, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下生长锗  $50\text{ nm}$  (b)  $S\{111\}$  衬底  $[\bar{1}10]$  方向, 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下生长锗  $15\text{ nm}$

### 6. 结 论

在 Si-Ge 外延生长过程中, RHEED 是一种很好的实时监测晶体生长情况的手段. 利用晶体的运动学衍射原理, 可以根据晶体结构来计算出硅锗晶体

生长前后对应的 RHEED 衍射花样. RHEED 花样是晶体表面或内部结构在衍射空间的映射, 可以通过对 RHEED 花样的判读, 尤其是对于特殊的 RHEED 花样的监测和分析, 来判断硅锗晶体的生长阶段和晶体质量, 帮助确定高密度锗量子点或高质量锗膜的生长工艺.

- [ 1 ] Hernández Calderón I , Höchst H 1983 *Phys. Rev. B* **27** 4961
- [ 2 ] Guo X X , Braun W , Jenichen B , Ploog K H 2006 *Journal of Crystal Growth* **290** 73
- [ 3 ] Wei X H , Zhang Y , Li J L , Deng X W , Liu X Z , Jiang S W , Zhu J , Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 217 ( in Chinese ) [ 魏贤华、张 鹰、李金隆、邓新武、刘兴钊、蒋树文、朱 俊、李言荣 2005 物理学报 **54** 217 ]
- [ 4 ] Liu L S , Liu S , Wang W X , Zhao H M , Liu B L , Jiang Z W , Gao H C , Wang J , Huang Q A , Chen H , Zhou J M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3355 ( in Chinese ) [ 刘林生、刘 肃、王文新、赵宏鸣、刘宝利、蒋中伟、高汉超、王 佳、黄庆安、陈 弘、周均铭 2007 物理学报 **56** 3355 ]
- [ 5 ] Dabrowska Szata M 2003 *Materials Chemistry and Physics* **81** 257
- [ 6 ] Joyce B A , Neave J H 1984 *Phys. Rev. B* **29** 814
- [ 7 ] Mahan J E , Geib K M , Robinson G Y , Long R G 1990 *J. Vac. Sci. Technol.* **8** 3692
- [ 8 ] Huang C J , Wang Q M 2003 *Physics* **32** 528 ( in Chinese ) [ 黄昌俊、王启明 2003 物理 **32** 528 ]
- [ 9 ] Wang K F , Liu J F , Peng C X , Xu P S , Wei S Q 2007 *Physica E* **39** 89
- [ 10 ] Zhou Z Y , Zhou Z W , Li C , Chen Y S , Yu J Z , Lai H K 2008 *Semiconductor Optoelectronics* **29** 220 ( in Chinese ) [ 周志玉、周志文、李 成、陈松岩、余金中、赖虹凯 2008 半导体光电 **29** 220 ]
- [ 11 ] Liu G J , Ye Z Z , Wu G B , Sun W F , Zhao X , Zhao B H 2006 *Materials Review* **20** 116 ( in Chinese ) [ 刘国军、叶志镇、吴贵斌、孙伟峰、赵 星、赵炳辉 2006 材料导报 **20** 116 ]
- [ 12 ] Bernardi A , Alonso M I , Reparaz J S , Goñi A R , Lacharroue P D , Ossó J O , Garriga M 2007 *Nanotechnology* **18** 1
- [ 13 ] Hegazy M S , Elsayed Ali H E 2006 *Journal of Applied Physics* **99** 054308-1
- [ 14 ] Ichimiya A Y , Cohen P I 2004 *Reflection High Energy Electron Diffraction* ( London : Cambridge University ) p89
- [ 15 ] Sheng C , Jiang Z M , Lu F , Huang D M 2004 *Silicon Germanium Superlattices and Low Dimensional Quantum Structures* ( Shanghai : Science and Technical ) p50 ( in Chinese ) [ 盛 箴、蒋最敏、陆 黄大鸣 2004 硅锗超晶格及低维量子结构 ( 上海 : 上海科学技术出版社 ) 第 50 页 ]
- [ 16 ] Fissel A , Bugiel E , Wang C R , Osten H J 2006 *Materials Science and Engineering B* **134** 138
- [ 17 ] Fissela A , Bugiel E , Wang C R , Osten H J 2006 *Journal of Crystal Growth* **290** 392
- [ 18 ] Hibino H , Ogino T 2001 *Materials Science and Engineering B* **87** 214

## A study of RHEED pattern from the epitaxial growth of Si-Ge crystal \*

Zhang Chong Ye Hui<sup>†</sup> Zhang Lei Huang-Fu You-Rui Liu Xu

( State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 18 February 2009 ; revised manuscript received 31 March 2009 )

### Abstract

The patterns of Reflection high energy electron diffraction ( RHEED ) from the epitaxial growth of Si-Ge crystal are interpreted basing on the kinetical diffraction theory of crystal. The transmission pattern is studied and interpreted , which relates to the rough surface after crystal growth. The RHEED patterns of polycrystalline rings and twin crystal and their evolvments are analyzed with respect to the epitaxial growth conditions.

**Keywords** : Si-Ge epitaxial growth , RHEED , surface reconstruction , transmission pattern

**PACC** : 6114H , 8115 , 6150C

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China ( Grant No. Y407109 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : huiye@zju.edu.cn