

不同生长温度下 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层 超晶格材料结构的 X 射线 双晶衍射研究*

朱南昌 陈京一 李润身 许顺生

周国良 张翔九 俞鸣人

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

(复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

摘要 本文通过 X 射线双晶衍射和双晶摇摆曲线的计算机模拟方法研究了在 $\text{Si}(001)$ 上生长的 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格的结构及其完整性, 结果表明: 在 $350\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温生长条件下, 可生长出较高质量的超晶格材料, 并且在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量最好. 在这些样品的生长过程中界面上产生了不同程度的失配位错, 并与生长温度有关. 周期厚度有 4% 以内的波动, 层与层之间有轻微的混元, 观察到了超晶格卫星衍射峰的分裂现象, 并进行了讨论.

PACC: 6110F, 6865, 8170C

1 引言

半导体超晶格材料具有一些独特的光电性能^[1], 它们不但与组成超晶格的材料本身有关, 也与势阱及势垒的厚度、应变有关(导致能带的劈裂)^[2]. 生长周期的均匀性及晶格缺陷也将影响布里渊区的折叠效果. 在 $\text{N}-\text{N}$ 族超晶格材料中, GeSi 合金与 Si 基底相配有许多优越性, 是 Si 基长波长集成光学器件的重要材料^[3,4]. 自 70 年代末期以来, 对该材料生长、结构与缺陷, 生长的临界厚度等进行了广泛的研究^[5-6]. 随着生长技术的发展, Ge 和 Si 这两种晶格常数相差达 4.2% 的材料也能生长出高质量的应变层超晶格. 如采用低温生长技术, 可以提高材料临界生长厚度^[7,8]. X 射线双晶衍射及其摇摆曲线计算机模拟技术被广泛应用于超晶格材料的结构及完整性研究^[9-11]. 本文将利用 X 射线双晶衍射研究在不同生长温度时 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格材料的结构及其完整性, 以获得高质量的超晶格材料.

2 实验

$\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 超晶格材料由分子束外延(MBE)方法在 Riber 系统上生长, 生长温度分

* 中国科学院上海冶金研究所青年科学基金和国家自然科学基金资助项目

朱南昌 男, 1964 年生, 助理研究员, 博士, 主要从事晶体结构缺陷的 X 射线研究. 目前在美国 Stanford 大学进修

李润身 男, 1942 年生, 副研究员, 主要从事晶体结构缺陷的 X 射线衍射研究
1993 年 6 月 13 日收到初稿, 1993 年 11 月 8 日收到修改稿

别为 350℃、400℃、450℃和 500℃. 生长周期数为 20, 周期厚度为 260 Å, 合金层厚度为 45 Å. X 射线双晶衍射实验在自制的计算机控制高精度 X 射线双晶衍射仪上进行, 采用 $(n, -n)$ 双晶排列, 第一晶体为 $\text{Si}(001)$, 铜靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射(点焦点模式), 工作电压和电流分别为 35 kV 和 20 mA, 记录了样品晶体的 $(004^S, -004^S)$ 和 $(115^V, -115^V)$ 二条衍射摇摆曲线(S 代表对称衍射, V 代表略入射), 如图 1 和图 2 所示. 对样品 #14 和 #13 分别记录了 $(224)^V$ 和 X 射线光路相反的 (004) 对称衍射.

3 结果与分析

3.1 周期厚度测定

我们知道, 超晶格卫星衍射峰的间距 $\Delta\theta_p$ 与周期厚度 D 有关^[9,10]:

$$D = \frac{\lambda \sin(\theta_B^S + \alpha + \varphi)}{\Delta\theta_p \sin 2\theta_B^S} \quad (1)$$

其中 $\lambda = 1.54051 \text{ Å}$ ($\text{Cu K}\alpha_1$) 为入射 X 射线的波长, θ_B^S 为衬底相应衍射晶面的 Bragg 衍射角,

α 和 φ 分别为晶体表面与 (001) 面的夹角和 (001) 面与衍射晶面的夹角(掠入射时 > 0). 通常衬底表面偏角 $\alpha \neq 0$, 因此必需测定两个衍射才能由上式确定超晶格周期厚度 D 和晶片表面偏角 α 的值. 表 1 中列出了计算得到的 D 和 α 值.

3.2 应变分析

应变超晶格中的应变与成分、界面状况及各层的厚度有关. 对组成超晶格的第 i 层(衬底为 $i=0$), 在平行和垂直与生长平面方向上的应变分别为

$$\begin{aligned} \epsilon_{//}^i &= - \frac{a_i - a_i^{\parallel}}{a_i} - \frac{a_i - a_{i-1}^{\parallel}}{a_i} f_{\text{COH}}^i \\ \epsilon_{\perp}^i &= - \epsilon_{//}^i \left(\frac{1}{K_i^{\perp}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (2)$$

其中 a_i 为第 i 层在弛豫状态下的点阵常数; $K_i^{\perp}$ 为校正因子, 对 (001) 取向为 $c_{11}/(c_{11} +$

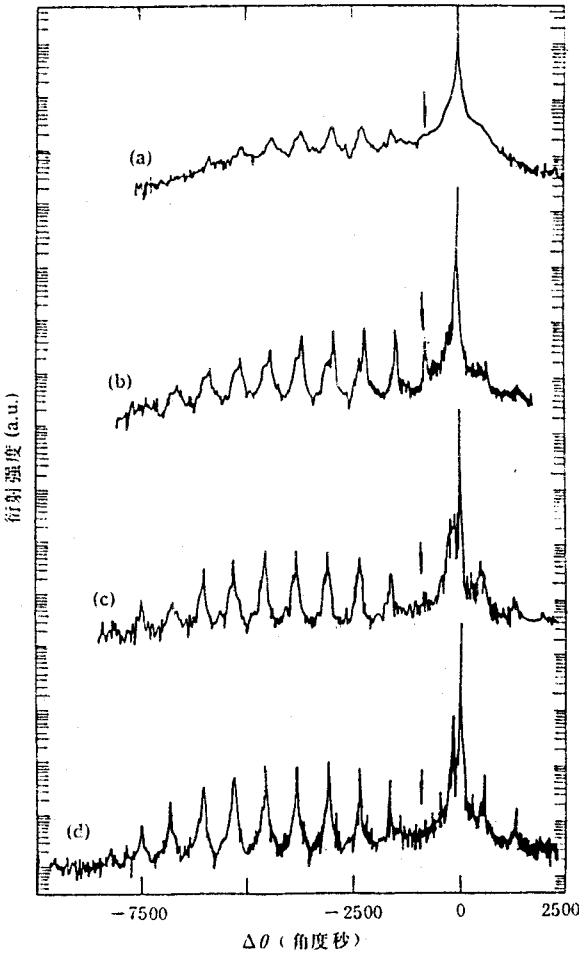


图 1 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格样品 $(004^S, -004^S)$ 的实验双晶摇摆曲线(箭头所指为零级峰位置)
(a) #13 (b) #15 (c) #07 (d) #14

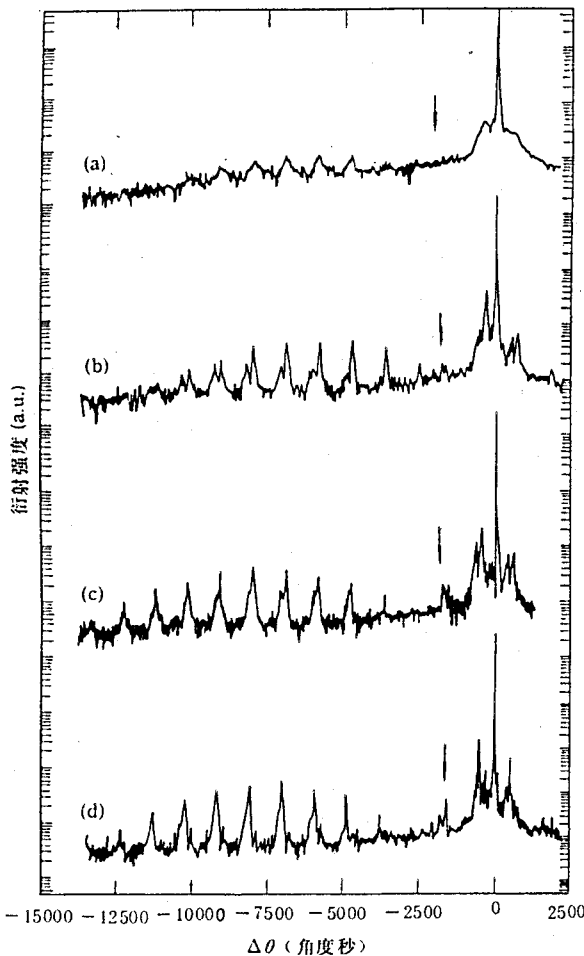


图2 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格样品 (115°V , -115°V) 的实验
双晶摇摆曲线 (箭头所指为零级峰位置)
(a) #13 (b) #15 (c) #07 (d) #14

的变化, 将超晶格外延层看作是一个整体, 则^[12]

$$\Delta\theta_0 = -\frac{\bar{a} - a_{\text{Si}}}{a} \left[\tan\theta_{\text{B}}^{\text{Si}} \left(1 - f_{\text{COH}} + \frac{f_{\text{COH}}}{K_v} \cos(\varphi + \alpha) \cos\varphi \right) + \frac{f_{\text{COH}}}{K_v} \sin(\varphi + \alpha) \cos\varphi \right] + \delta \quad (4)$$

其中 K_v 为平均校正因子 (对 GeSi 超晶格材料为 0.5648), δ 和 f_{COH} 为超晶格相对于衬底的平均晶向偏角和平均界面共格因子, $\bar{a}$ 为超晶格外延层在弛豫状态下的平均点阵常数, 近似地

$$\bar{a} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^M a_i t_i \quad (5)$$

其中 M 为超晶格外延层的层数, t_i 为第 i 层的厚度. 由 Vegard 定律, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的点

$2c_{12}$), c_{11} 和 c_{12} 为 i 层的弹性常数; f_{COH} 为第 i 层与第 $i-1$ 层之间的界面共格因子^[12]

$$a_i'' = a_i + (a_{i-1}'' - a_i) f_{\text{COH}} \quad (3)$$

其中 a_i'' 和 a_{i-1}'' 分别为第 i 层和第 $i-1$ 层应变后在平行于表面方向上的点阵常数. 共格因子 f_{COH} 通常在 0 与 1 之间, 代表完全非共格和完全共格的界面状态. 它取决于生长材料本身及生长条件等因素. 在最理想的情况下, 它取决于生长的外延层是否超过了临界生长厚度, 对超晶格生长则包括两个方面: 第一是每个周期中的各层生长时均不超过其临界厚度; 第二是总的超晶格厚度不超过总平均应变下的临界厚度. 界面是否产生失配位错等缺陷是衡量应变层超晶格材料生长质量好坏的一个重要标志, 并将影响超晶格能带劈裂的效果.

根据动力学 X 射线衍射理论, 超晶格中每一层的衍射峰并不独立出现, 而是经过周期调制和相干增强后以卫星衍射峰出现, 各层应变状态的变化首先体现在零级卫星衍射峰的位置 $\Delta\theta_0$.

阵常数 $a_x = (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x + a_{\text{Si}}$, 其中 a_{Ge} 和 a_{Si} 为 Ge 和 Si 在弛豫状态下的点阵常数. 若认为超晶格的周期厚度、成分及应变涨落较小, 则可取一个周期内的平均, 平均成份

$$\bar{x} = \frac{x_a t_a + x_b t_b}{D} \tag{6}$$

x_a 和 x_b 为组成超晶格的 a 层(Si 层)和 b 层(GeSi 合金层)的 Ge 含量, 在本文中 $x_a \approx 0$, t_a 和 t_b 为相应的厚度, 且 $D = t_a + t_b$.

(4)式中有 $\bar{a}$, f_{coh} 和 δ 共三个未知量, 测量三个独立的衍射即能测定这三个参数. 在测定过程中, 首先必需确定零级峰的峰位 $\Delta\theta_0$, 由应变超晶格卫星峰分布的规律可知^[10], 在 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 这样的大失配应变超晶格中, 零级峰有时不具有最高的衍射强度, 有时甚至出现消光现象, 只能通过计算衍射曲线确定: 将最靠近衬底衍射峰的卫星峰初定为零级, 与衬底峰的角间距为 $\Delta\theta'$.

$$\Delta\theta_0 = n\Delta\theta_p + \Delta\theta'_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \tag{7}$$

改变 n 的值并由(6)式改变厚度 t 与 x 之间的相对分配, 计算摇摆曲线与实验曲线进行比较, 直至得到满意的结果为止, 同时利用不同衍射几何得到的衍射曲线进行验证, 计算结果列于表 1 中. 对 #13 和 #14 样品的测量和计算表明其 δ 在测量精度范围内为 0, 因此 #15 和 #07 均测两个衍射.

表 1 由计算得到的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格样品的结构参数

样品编号	生长温度	f_{coh}	$\alpha(^{\circ})$	$D(\text{\AA})$	$\bar{x}$
#13	500 C	0.39	-1.72	261.4	0.1167
#15	450 C	0.80	-0.75	260.5	0.08338
#07	400 C	0.88	0.76	267.3	0.08585
#14	350 C	0.94	0.70	265.2	0.08643

由表 1 可以看出周期厚度与设计值接近, 在较低的生长温度平均成分同设计值也一致. 虽然共格因子都没有达到 1, 但从图 1 和图 2 可以看到, 450℃ 以下生长的样品其超晶格卫星衍射的半峰宽是很小的, 接近与理论计算值, 并且在靠近衬底峰的附近还能够观察到卫星衍射峰之间的干涉小峰, 如图 3 所示, 因此, 说明样品 #14、#07 和 #15 的完整性是比较高的, 但这些干涉小峰的间距不均匀, 计算表明这种现象在存在层厚波动时会产生. 此外从图 1 和图 2 还可以发现, #15 样品的卫星峰的半峰宽随着衍射级数的增加而明显加宽, 与层厚波动引起的摇摆曲线变化一致, 说明在超晶格材料的生长过程中确实存在着程度不同的层厚波动. 对层厚波动的模拟结果如表 2.

表 2 由模拟得到的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格样品的结构参数

样品编号	$t_a(\text{\AA})$	$t_b(\text{\AA})$	x_a	x_b	波动(%)
#13	202.1	59.3	0.006	0.508	2.4
#14	214.7	45.8	0.006	0.460	3.3
#07	220.9	46.4	0.005	0.476	1.5
#14	217.3	47.9	0.004	0.464	0.9

由设计参数, GeSi 合金层的成份为 0.5, 整个周期的平均成份为 0.09. 根据 People 和 Bean 等人的工作^[13], 在 550℃ 生长的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格材料在 $x=0.5$ 时的临界厚度为 170 Å, $x=0.09$ 时为 1 μm, 所以设计参数并没有超过超晶格材料生长对临界厚度的

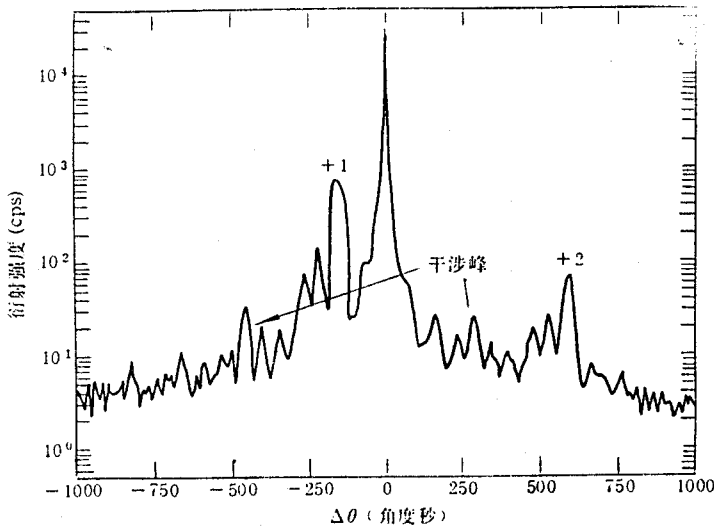


图3 样品#14在(004)衬底衍射峰附近的双晶摇摆曲线

两个条件,并且当生长温度下降时临界厚度还会相应增加^[7],应该可以避免在生长过程中形成失配位错,显然在生长这些样品时的其它条件没有控制好,如生长速率太快,温度梯度不合理等等,还有待进一步改善.

3.3 GeSi 合金层的成分与厚度

对于有合金成分的材料来说,要精确地确定成份 x_b 或 t_b 是比较困难的,特别是当合金层与衬底之间存在失配位错和非陡变界面时. 如果不知道成分和 t_b 的值,可以先用下面的方法进行估算. 根据卫星峰分布的规律,其包络线与 $M=1$ 时的衍射曲线一致,因此由包络线的峰位,再根据前面求得的共格因子可得到成分 x_b ; 另一种方法是根据包络线的半宽度来估定 t_b 的值^[10,14],

$$\Delta\theta_b^{\text{FWHM}} = \frac{\lambda \sin(\theta_b^0 + \alpha + \varphi)}{t_b \sin 2\theta_b^0} \times 0.8861 \quad (8)$$

其中 $\Delta\theta_b^{\text{FWHM}}$ 为卫星峰的包络线半峰宽, θ_b^0 为 GeSi 合金层的 Bragg 衍射角,因此由卫星峰分布的包络线半峰宽就可以确定 t_b 的值. 只要确定了 x_b 与 t_b 中的一个,另一个就能由(6)式求得. 一般说 t_b 的估计值要比 x_b 的估计值准确,因为如层厚波动、界面等能较大地影响包络线峰位,而对包络线宽度的影响较小. 如认为 $x_a=0$,则由包络线半峰宽估计的层厚计算的衍射曲线在峰位及峰的宽度以及消光规律上均能符合得较好,如图4(a),但在峰强的分布上区别较大,非对称衍射曲线也存在类似的差异. 计算表明这可能与扩散型界面和层与层之间的混元有关,而考虑存在混元($x_a \neq 0$)时的结果符合最好,如图4(b). 根据实验曲线上各级衍射峰的宽化进行层厚波动的计算模拟后得到的结构参数如表2, t_b 或 t_a 的误差在1—2 Å.

3.4 衍峰峰分裂

在 GeSi 超晶格材料的摇摆曲线上还发现了另一个现象,在卫星峰的小角侧常伴有强度略小于卫星峰的次峰,我们将它称为卫星峰的分裂,如图1,图2,与文献[15]及[16]观察到的现象相似. 生长过程中周期厚度的系统及随机涨落将导致峰的分裂,分裂

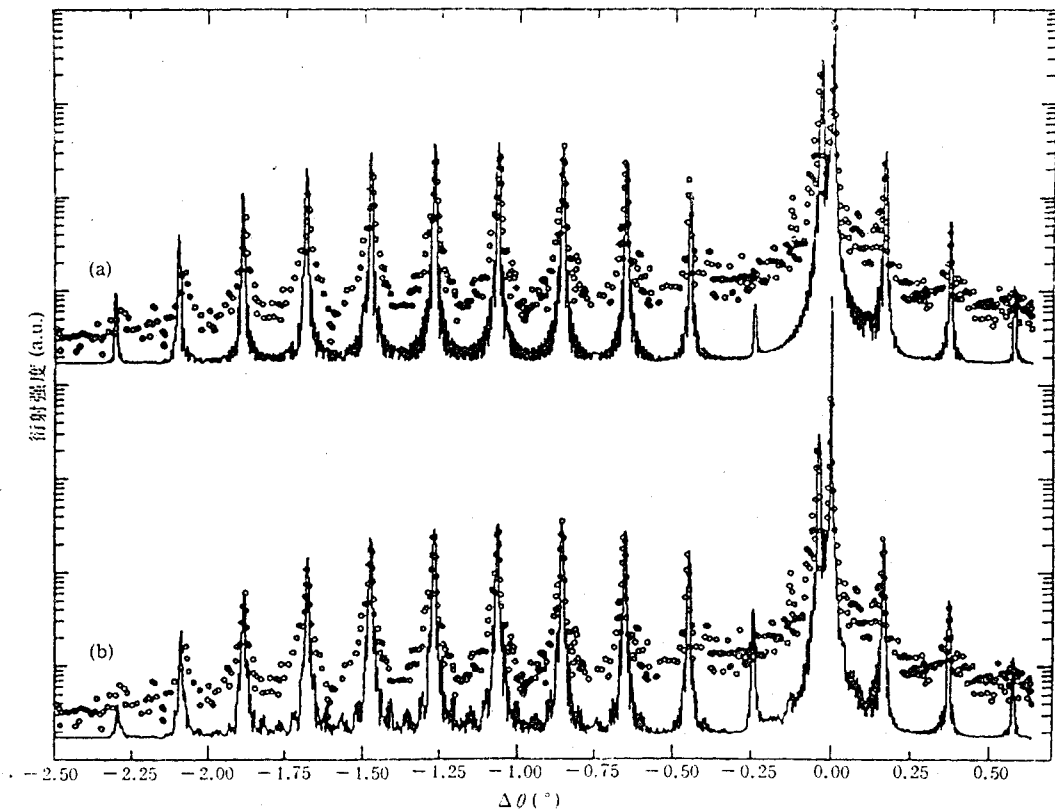


图4 #14样品的 $(004^S, -004^S)$ 双晶摇摆曲线

圈点为实验曲线, 实线为理论计算曲线(a) $x_a=0$ (b) $x_a=0.004$

两峰的间距随衍射级数的增加而增加(先使卫星峰宽化, 逐渐趋于分裂), 图1中(b)曲线具有上述特征. 同时我们注意到, 曲线(c) (d)的卫星峰分裂并不随衍射级数的增加而增加, 而保持不变, 可能与生长过程中平均成分的微小突变有关^[16].

4 结论

以上分析表明, $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格的生长质量很大程度上依赖于生长温度, 而较低的生长温度可以抑制界面失配位错的产生, 提高界面共格度, 且在 350°C 时生长的 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ 应变层超晶格具有最小的界面失配位错密度、层厚度波动和混元. 此外, 为了生长出完全无失配位错的应变超晶格, 还需进一步优化除温度外的其它生长条件.

X 射线双晶衍射曲线的模拟结果显示, 超晶格在生长过程中存在小于 4% 的周期厚度的涨落和层与层之间轻微的组分混元现象. 界面失配位错的产生使卫星衍射峰宽化. 生长过程中出现了周期平均成分的微小突变.

参 考 文 献

[1] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electron., 1986, QE-22: 1611.

- [2] G. C. Osbourn, J. Appl. Phys., 1982, **53**: 1586.
- [3] J. C. Bean, J. Cryst. Growth, 1987, **81**: 411.
- [4] G. Abstriter, K. Eberl, E. Friess, W. Weyshneider and R. Zachai, J. Cryst. Growth, 1989, **95**: 431.
- [5] R. People, IEEE J. Quantum Electron., 1986, **QE-22**: 1696.
- [6] J. C. Bean, L. C. Feldan, A. T. Frory, S. Nakahara, and I. K. Robinson, J. Vac. Sci. Technol., 1984, **A2**: 436.
- [7] R. J. Hauenstein, B. M. Clemens, R. H. Miles, O. J. Marsh, E. T. Croke and T. C. McGill, J. Vac. Sci. Technol., 1989, **B7**: 767.
- [8] R. H. Miles, T. C. McGill, P. P. Chow, D. C. Johnson, R. J. Hauenstein, C. Nieh and M. D. Strathman, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 916.
- [9] L. Tapfer and K. Ploog, Phys. Rev., 1986, **B33**: 5565.
- [10] 朱南昌, 李润身, 许顺生, 物理学报, 1991, **40**: 433.
- [11] 田亮光, 朱南昌, 陈京一, 李润身, 许顺生, 周国良, 物理学报, 1991, **40**: 441.
- [12] 朱南昌, 李润身, 陈京一, 许顺生, 半导体学报, 1995, **16**(1): 37-42.
- [13] R. People, J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**: 322.
- [14] 朱南昌, 李润身, 陈京一, 许顺生, 半导体学报, 1992, **13**: 95-102.
- [15] Z. H. Mai, J. T. Ouyang, S. F. Cui, J. H. Li, C. Y. Wang and C. R. Li, J. Appl. Phys., 1992, **72**: 3474.
- [16] J. H. Li, Z. H. Mai and S. F. Cui, J. Appl. Phys., 1993, **73**: 7955.

Structure Analysis of $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ Strained-Layer Superlattices Grown at Different Temperatures by X-ray Double-Crystal Diffraction

Zhu Nanchang, Chen Jingyi, Li Runshen and Xu Shunsheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Zhou Guoliang, Zhang Xiangjiu and Yu Mingren

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 13 June 1993, revised manuscript received 8 November 1993

Abstract The structures and perfection of $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Si}$ Strained-Layer Superlattices (SLS) grown on different temperature substrates by molecular beam epitaxy (MBE) are investigated by X-ray double-crystal diffractometry (XRDCD). The results show that high quality superlattices could be grown at the low temperatures ranging from 350 to 500 °C, and 350 °C is of the best, however some misfit dislocations were generated at the interface relating to the different growth temperatures. By simulating the rocking curves with dynamical X-ray diffraction theory, the slight composition mixing between $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ layer and Si layer as well as the fluctuation of the periodic thickness was observed for these samples. It is also found that the satellite peak was splitted, which we have explained as the result of composition variation during growth.

PACC: 6110F, 6865, 8170C