

Chapter 4 成長矽鍺合金於低溫矽虛擬基材

(Si_{0.7}Ge_{0.3} Alloy grown on LT-Si Virtual Substrate)

4.1 樣品成長結構及條件

在這個系列中，我們將報告如何成長矽鍺合金薄膜於低溫矽緩衝層上。實驗上，我們準備了矽基板（100）晶格方向為基板，沉積的過程，首先以 700°C 於其上沉積一層高溫矽緩衝層 (HT-Si buffer layer) 覆蓋於表面，厚度為 500 Å，目的是為了增進表面平整度^[1]。接著我們將以沉積速率均是以 1.0 Å/s 鍍製低溫矽晶體及最上層的矽鍺合金層，在此要注意的是，本實驗的目的為瞭解不同溫度製作的低溫晶矽對矽鍺合金層的影響及受力情況，底下將是我們樣品的結構圖(圖 13)，以及樣品參數表(表 1)。本實驗樣品由台灣大學電子所 MBE 實驗室所提供。

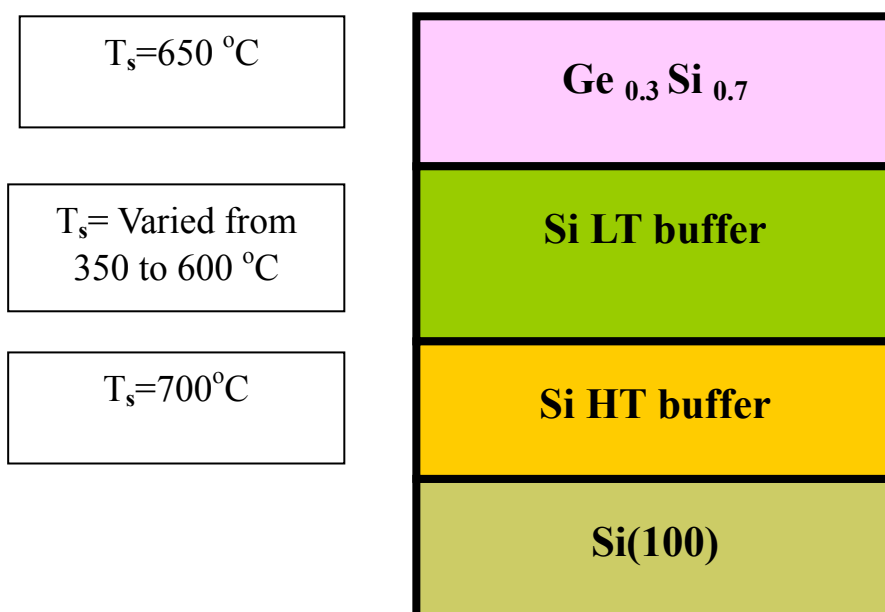


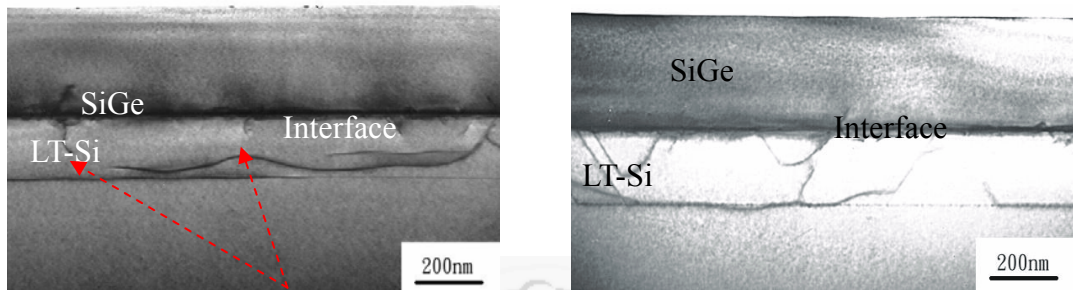
圖 13 成長於低溫矽上的矽鍺合金薄膜，鍺濃度 $x=0.3$ 。

表格 1 Si_{0.7}Ge_{0.3} 成長於低溫矽晶層樣品結構物理參數一覽表

系列一：矽鍺合金成長於低溫矽晶虛擬基材上						
Si _{0.7} Ge _{0.3} Grown on LT-Si Virtual Substrate						
樣品編號	#319	#320	#321	#322	#323	#332
低溫矽晶溫度 (Temp. LT)	600 °C	550 °C	400 °C	450 °C	500 °C	350 °C
低溫矽晶厚度 Å	1000 Å	1000 Å	1000 Å	1000 Å	1000 Å	1000 Å
矽鍺合金成長 溫度	650 °C	650 °C	650 °C	650 °C	650 °C	650 °C
矽鍺合金成長 厚度 Å	3000 Å	3000 Å	3000 Å	3000 Å	3000 Å	3000 Å
高溫緩衝矽層 厚度	500 Å	500 Å	500 Å	500 Å	500 Å	500 Å
矽基板	Si wafer : (100)、p-type=1-10Ω · cm					

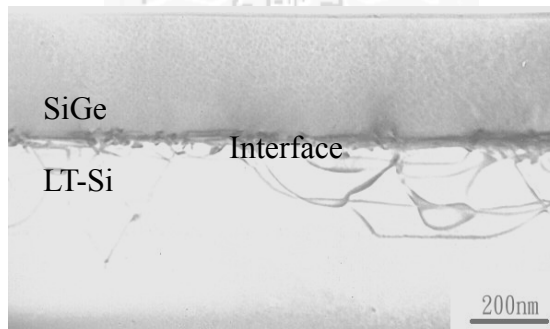
4.2 樣品 TEM

對於矽鍺樣品的檢測除了光學的方式之外，我們可以利用穿遂式電子顯微鏡 TEM (Tunnel Electron Microscope) 去觀察樣品的成長情況，當我們利用台灣大學物理系的 TEM 去觀察到當低溫矽晶層的樣品成長溫度提高超過 500 °C 時，可以發現在 SiGe 薄膜上的裂痕開始產生，這表示晶格因為溫度提高時，底下的 LT-Si 的晶格結構較完整，並造成 SiGe 薄膜堆疊在上面時必須藉助崩解的力量使得其能量釋放某方向的晶格同時斷裂；反之，當低溫矽成長溫度低於 500 °C 時，成長矽晶的情形較差，所以上層的 SiGe 薄膜將不會崩裂，但是底下 LT-Si 層將會相對的產生一些細微的裂痕，由此可知，500 °C 可設定為成長矽鍺薄膜於低溫矽上的特徵溫度(Critical Temp.)。圖 14(A)，(B)，(C)，(D)，(E)，將可看出從溫度 400 °C~600 °C 時的變化情形。

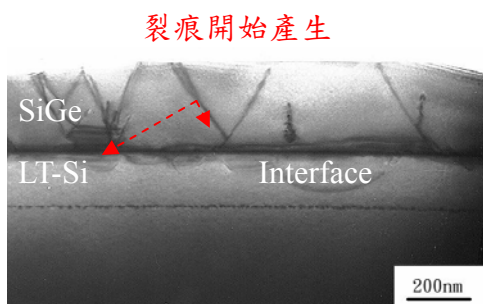


A.LT-Si 400 °C (#321)樣品的
微小裂痕產生於LT-Si層

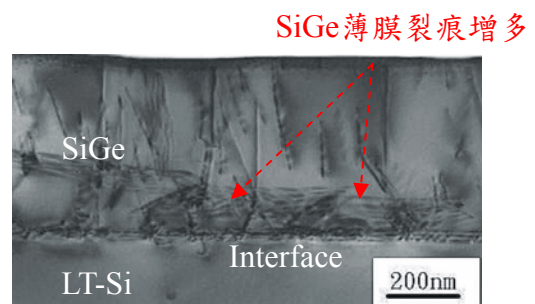
B.LT-Si 450 °C (#322)樣品



C.LT-Si 500 °C (#323)樣



D.LT-Si 550 °C (#320)樣品



E.LT-Si 600 °C(#319)樣品

圖 14 利用 TEM 觀察成長矽鍺合金($x=0.3$)於低溫矽晶層上的情況^[2]

4.3 拉曼光譜分析

由第二章的圖 4 可知道一個好的矽鍺合金薄膜樣品應包含有三個聲子模，Si-Si，Si-Ge，Ge-Ge 三種，而樣品結構的好壞也可以由聲子模寬度及高度^[2,3,4,5]可以得知。而針對於本系列中的聲子受應變力的討論，我們將只考慮來自於 SiGe 合金中 Si-Si 聲子模的位置與受應力的關係。如下圖 15 所示，可見光拉曼光譜得知，當成長矽鍺合金於不同溫度的矽晶體虛擬層上時，可發現到在 $490\text{cm}^{-1}\sim 540\text{cm}^{-1}$ 的範圍內有兩根主要的聲子信號，這是因為雷射波長穿透深度的關係^[7]，在 514.5nm 雷射光可下達 $1\mu\text{m}$ 深度，這表示在 520cm^{-1} 的聲子模主要來自於純矽基板以及兩層高低溫緩衝層，而在靠近 503cm^{-1} 的 Si-Si 聲子模則代表了來自於最上層的 SiGe 合金中，這個聲子也是我們所最關心並主要分析的聲子模。

簡單從拉曼光譜來看，不難發現幾乎此系列所有的樣品皆不受到低溫矽虛擬基材的應力改變，Si-Si 聲子模接靠近完全鬆弛的聲子模位置，依照矽鍺合金拉曼光譜與鍺濃度 x 間的線性比例，本系列完全鬆弛的拉曼聲子位置約為 503cm^{-1} 。鍺濃度為 $x=0.3$ ，帶入 2-11 式，便可得知受應力大小 ε ，並接著代入 2-6 及 2-12 式得知所有樣品的鬆弛程度(見表 2)皆約為 90%附近，可說是接近完全鬆弛，因此通稱此系列為無應力之矽鍺合金薄膜^[6]。

另外我們也發現到一個有趣的現象，再臨界溫度 500°C 時發生了依特殊的 Si-Si 聲子模位於 513cm^{-1} ，此現象可解釋為當低溫矽晶在 500°C 時，晶體結構開始有變化，使得部份的 Si 晶體薄膜有應力上的變化，造成應變矽的產生，這的確與我們從 TEM 觀察到的裂痕改變時溫度相接近。

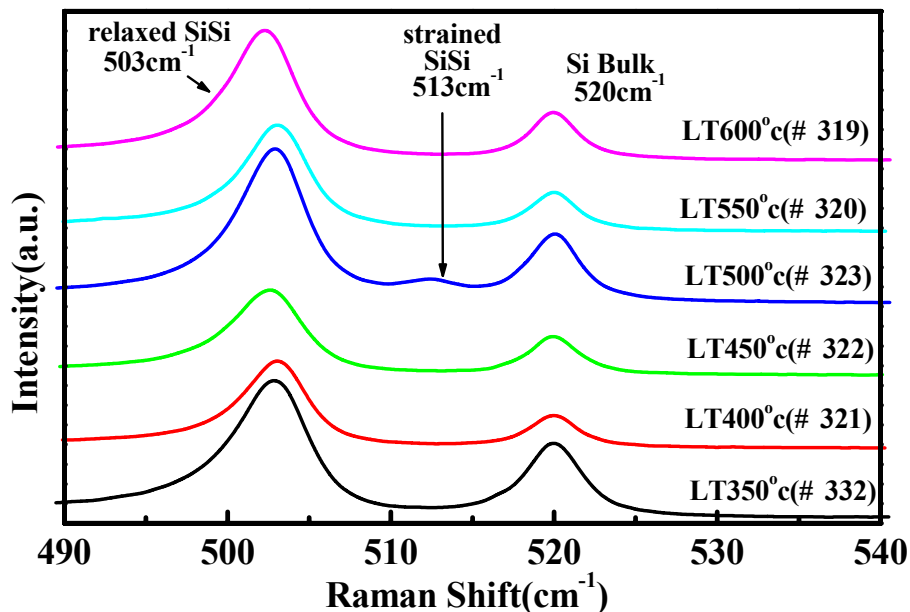


圖 15 成長於低溫矽上的矽鍺合金層之可見光拉曼光譜圖

表格 2 利用可見光分析矽鍺合金鬆弛程度

激發雷射波長：514.5 nm				
	摻雜鍺濃度 Ge concentration (X)	拉曼聲子位 移 Raman shift(cm^{-1})	平面方向受力 In-plane Stress(ϵ)	豫(鬆)弛程度 In-plane relaxation degree Σ (%)
350 °C (#332)	0.3	502.95	-0.00129	88.6
400 °C (#321)	0.3	503.13	-0.00151	86.7
450 °C (#322)	0.3	502.66	-0.000932	91.7
500 °C (#323)	0.3	502.99	-0.00134	88.2
550 °C (#320)	0.3	503.13	-0.00151	86.7
600 °C (#319)	0.3	502.16	-0.000319	97.1

4.4 EXAFS 光譜分析

如同第三章節中所陳述之 EXAFS 的功能性與檢測方式，我們將針對於此系列的樣品進行分析。針對矽鍺合金及鍺量子點的 EXAFS 是剛起步沒多久，不過 EXAFS 對分析樣品的精細結構部分卻已經是行之有年。在其他文獻上來看 [7,8,9,10]，原子吸收 X 光的範圍有固定的能量，以 Ge 原子為中心，吸收 X-ray 電子能量大約為 11100eV 且激發出的光電子以物質波形式與其他鄰近的原子之間形成一駐波，並且觀察週遭矽原子分佈的情形。而有一重點，我們在做光譜上的分析時我們是先觀察 K -space 底下原子分佈的行為，換句話說我們必定先要了解原子模型以及單位晶格中(Unit Cell)結構的形狀。

4.4.1 矽鍺模型

我們知道，純矽中矽原子是以鑽石結構(Diamond)成長的單一晶格。其空間群組(Space Group)屬於 Cubic 系列的 $fd-3m$ 。而此時在矽晶中摻雜了鍺，鍺為少數原子而此合金成為了非本質的半導體樣品，所以鍺必定替代了矽晶格中某些原子的位置，但是因為我們摻雜濃度的程度的確不大，則只考慮了以鍺為中心原子而周圍全部為矽的結構模型；況且，經由文獻上可以指出，EXAFS 是一中短程的散射模型機制^[11]。因此考慮鍺原子周圍全為矽的模型是合理的理論模型。並利用華盛頓大學開發的 EXAFS 理論模型中的 TKatom 程式可以計算出以鍺原子為核心，周圍矽原子的分布距離及情形，可參考表 3，並得知主要短程散射機制數值在 5Å 以內為主。經由理論上模型考慮的矽鍺模型給描繪出來(圖 16)，且本論文中所有的矽鍺合金系列將一視同仁，建立相同的理論模型，只是濃度上的差異。

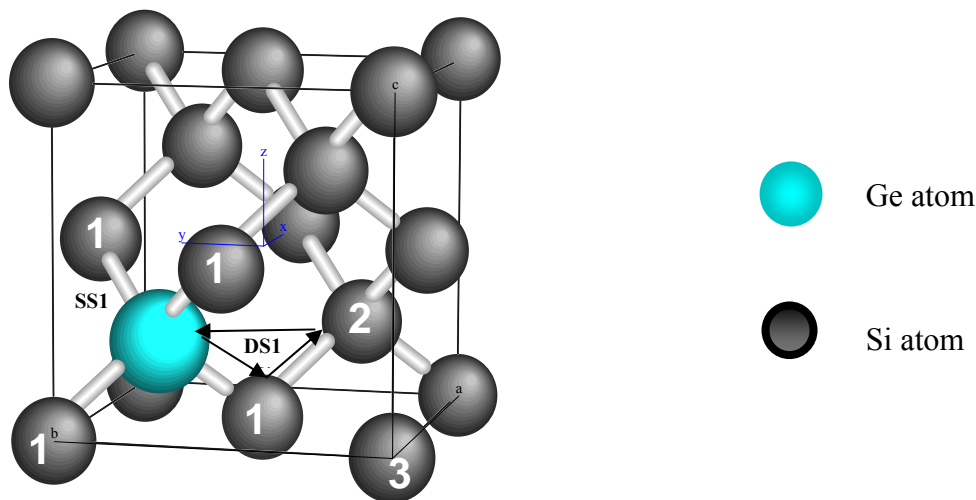


圖 16 矽鍺原子理論模型，假設以藍色的鍺原子為中心原子並置於矽晶格中的某一原子，並模擬單重及多重散射的路徑。

由表 3 可得知，第一項為中心原子 Ge，設為 0。前 2-5 項為第一層 Si 原子理論距離，配位數為 4，之後 5-17 項，18-30 項為第二層與第三層的 Si 原子排列距離。

表格 3 此為利用 TKatom 理論模型程式得出 Ge 原子周圍 Si 的距離數值($x=0.3$)

X	Y	Z	Atom	Distance (Å)
0	0	0	Ge	0
1.37332	1.37332	1.37332	Si	2.37866
-1.37332	-1.37332	1.37332	Si	2.37866
-1.37332	1.37332	-1.37332	Si	2.37866
1.37332	-1.37332	-1.37332	Si	2.37866
2.74665	2.74665	0	Si	3.88435
-2.74665	2.74665	0	Si	3.88435
2.74665	-2.74665	0	Si	3.88435
-2.74665	-2.74665	0	Si	3.88435
2.74665	0	2.74665	Si	3.88435
-2.74665	0	2.74665	Si	3.88435
0	2.74665	2.74665	Si	3.88435
0	-2.74665	2.74665	Si	3.88435
2.74665	0	-2.74665	Si	3.88435
-2.74665	0	-2.74665	Si	3.88435
0	2.74665	-2.74665	Si	3.88435
0	-2.74665	-2.74665	Si	3.88435
-4.11998	1.37332	1.37332	Si	4.55481
-1.37332	4.11998	1.37332	Si	4.55481
4.11998	-1.37332	1.37332	Si	4.55481
1.37332	-4.11998	1.37332	Si	4.55481
-1.37332	1.37332	4.11998	Si	4.55481
1.37332	-1.37332	4.11998	Si	4.55481
4.11998	1.37332	-1.37332	Si	4.55481
1.37332	4.11998	-1.37332	Si	4.55481
-4.11998	-1.37332	-1.37332	Si	4.55481
-1.37332	-4.11998	-1.37332	Si	4.55481
1.37332	1.37332	-4.11998	Si	4.55481
-1.37332	-1.37332	-4.11998	Si	4.55481
5.4933	0	0	Si	5.4933

4.4.2 結果及分析

圖 17 是以 Ge 為中心原子的 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 合金薄膜在 K -edge 上吸收的原始 X-ray 吸收數據，可看出吸收光譜在約 11103 eV 附近有一明顯吸收峰值，而本系列實驗中隨著溫度的變化情況我們由此圖並不易分析，所以我們必須先利用去背景的程序 "AUTOBK" (上一章節已介紹過) 將此數據轉換為 K -space, R -space 圖 18(a、b) 底下的圖形，才容易為我們所分析。另外，選擇 E_0 值是這個程式中很重要的一點，我們必須先將下圖微分後取斜率極大值。針對此樣品而言， k 層所吸收最大的能量值約有千分之一的誤差，稍後將會以 FEFFIT 修正。

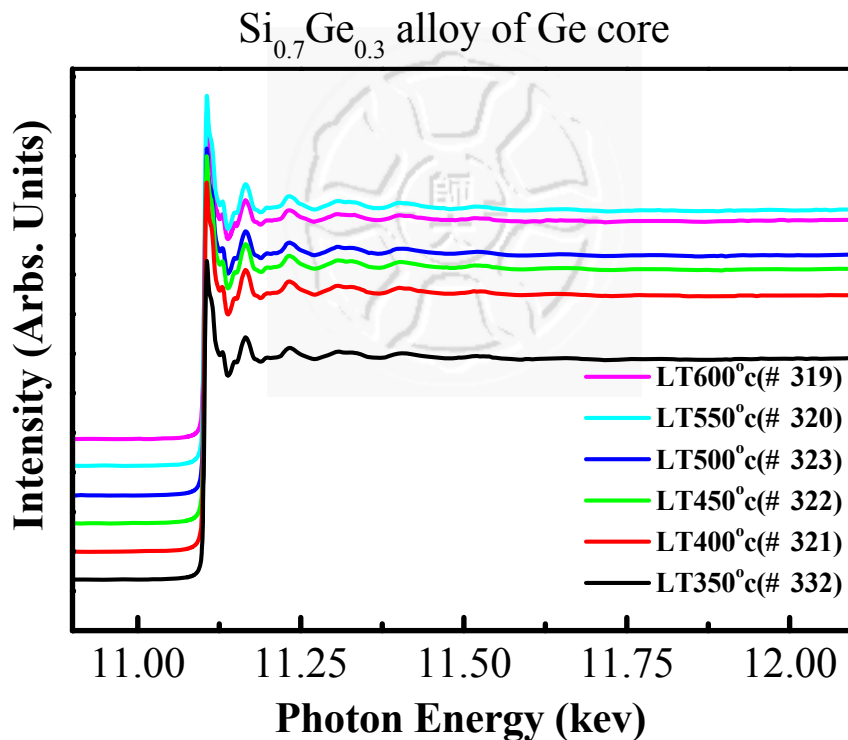


圖 17 矽鍺合金層($\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$)中鍺(Ge)原子於 k -edge 的螢光模式 X 光吸收譜

經由 "AUTOBK" 轉換後的檔案，已經是去除後緣背景，並取 $k_{\min}=2 \text{ \AA}^{-1}$ ， $k_{\max}=13 \text{ \AA}^{-1}$ ，並給定 k -weight 加權指數為 3，此動作可以將訊雜比提高，得到較真實的吸收數據。因此我們可以得到兩個重要的檔案，為 $*k.chi$ & $*r.chi$ ，這兩個檔案便可以告訴我們在 K -space 圖 18(a)， R -space 圖 18(b) 空間底下物質波干涉的情況。可以看到在 R 圖中的第一個峰值便是在 SiGe 合金中鄰近中心原子鍺(Ge) 原子的第一層原子矽(Si)的貢獻，約在於 2.375 \AA 附近，但正確的數據必須利用 Feff82 所得到在 K 及 R 範圍中所有層原子的貢獻，並且再由 FEFFIT 程式擬合之後，如圖 19，才可以看出前幾項峰值的貢獻程度大小及距離。

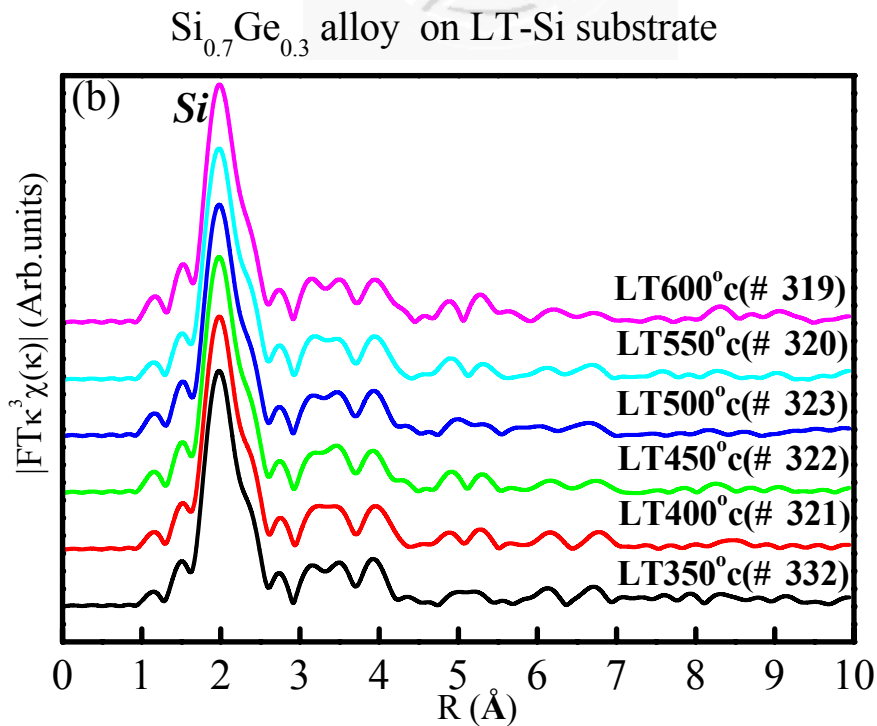
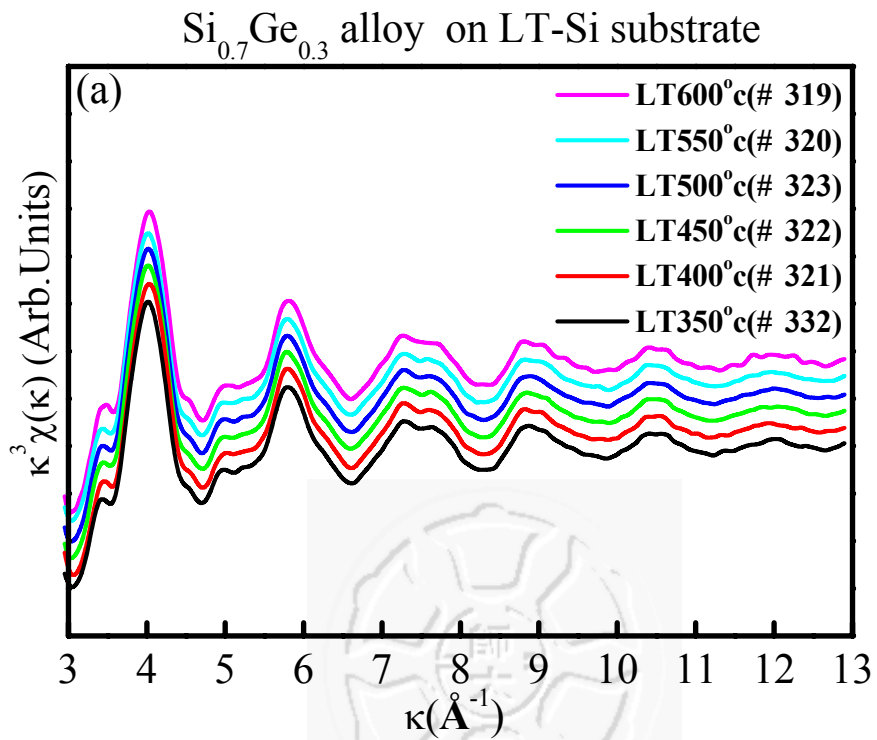


圖 18 表示經由 AUTOBK 程式去除背景後並去 κ range=2~13 \AA^{-1} 。圖 (a)表示在 K-space，圖 (b)則為 R-space 實際空間中的貢獻。

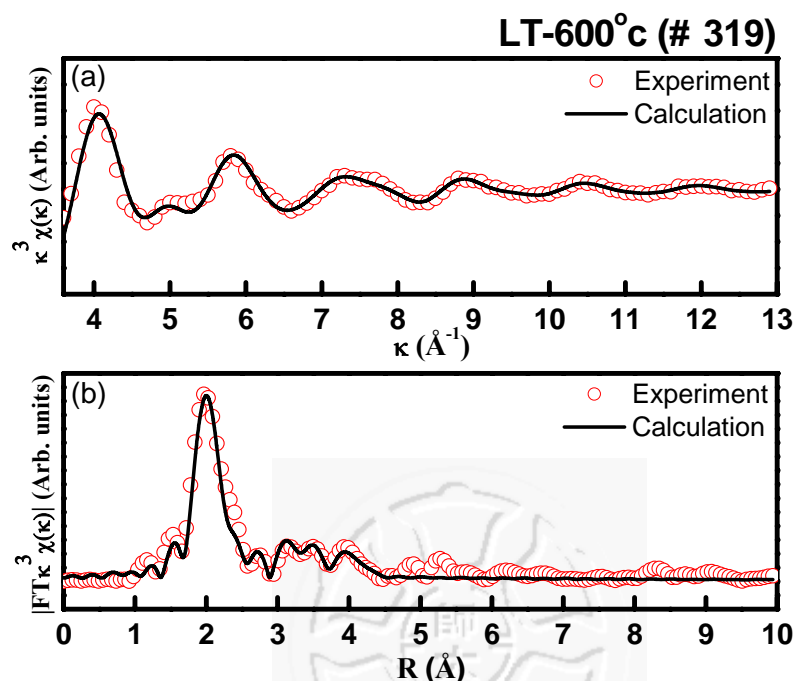


圖 19 經由 FEFF82 理論計算各層貢獻，並且利用 FEFFIT 所擬合得到的 K 及 R 圖：(a)圖為在 K 空間底下的 Fitting，(b)為 R 空間底下的擬合

更進一步，依照理論模型去 Fitting 時，有兩點必須要去注意，從 FEFFIT 後的數值裡可以發現，光電子產生與第一層的原子產生駐波行為時我們稱之為單重散射 (Single scattering, SS)，但此部分大多貢獻能量最大；可是在實際上發生的情況，光電子有可能與第二層甚至是第三層的原子產生反射，貢獻較少量的能量，我們稱之為多重散射機制 (Double Scattering, DS)，這必須依照原子晶格排列及分佈加以考慮進去。因此底下表 4 我們將提供這系列其中一組樣品 (樣品 #319) 中考慮多重散射機制底下的數值，可看出理論上的配位數可知最鄰近中心 Ge 原子的 Si 第一層到第四層各為 4, 12, 12, 24，散射強度設定在第一層產生駐波的能量幾乎是完全散射。利用 FEFFIT 去擬合時是利用第三章公式 3-6 的短程理論去執行，因此必須加入的參數有：1. 修正能量 E_0 值 (The Shift of Original Energy)，此值是實驗上起始能量的修正量，原因事每次實驗時不一定光束都是百分之百的準確，但此誤差不超過千分之一為可。2. σ^2 (Debye-Waller factor^[12])，用來描述原子間雜亂的情況，此值必定為正值，且不超過 0.02 為可。3. 配位數 (Degeneracy)，我們利用 TKATOM 所模擬出的值有四層 SS1=12，SS2=12，SS3=12，DS1=24。最終 Fitting 的好壞可由 R-factor 及 chi-square: χ^2 所決定之，通常 R-factor 不大於 0.5， χ^2 值越大越好，請參考下表 5。表 6 及本系列所有樣品之擬合參數。

表格 4 樣品#319 的矽鍺 Atom 模型散射路徑參數

Path 散射路徑	散射情況	Degeneracy 配位數	Amp. Ratio 散射強度	Average Distance (Å) 與鄰近原子距離(理論)
Ge-Si-Ge	SS1	4	100.00	2.3787
Ge-Si-Ge	SS2	12	71.964	3.8844
Ge-Si-Si-Ge	DS1	24	44.688	4.5549
Ge-Si-Ge	SS3	12	40.805	4.3209

表格 5 樣品#319 經由 FEFFIT 程式 Fitting 後得到的數值

Path 散射路徑	Average Distance (Å) 與鄰近原子距離	Sigma2 (σ^2)	R-factor
Ge-Si-Ge	2.3763	0.000007	0.0391
Ge-Si-Ge	3.8191	0.009887	
Ge-Si-Si-Ge	4.2769	0.001517	
Ge-Si-Ge	4.4622	0.013088	

表格 6 利用 FEFF82 理論模型 Fitting 後得到在低溫矽上矽鍺薄膜系列之參數

LT-Si	Path of scattering	Average Distance (Å)	sigma ² (σ^2)	R-factor
#319 (600 °C)	Ge-Si-Ge	2.3763	0.000007	0.0372525
	Ge-Si-Ge	3.8191	0.009887	
	Ge-Si-Si-Ge	4.2769	0.001517	
	Ge-Si-Ge	4.4622	0.013088	
#320 (550 °C)	Ge-Si-Ge	2.3753	0.000032	0.0452384
	Ge-Si-Ge	3.8101	0.009372	
	Ge-Si-Si-Ge	4.2805	0.001016	
	Ge-Si-Ge	4.4577	0.012066	
#321 (400 °C)	Ge-Si-Ge	2.3748	0.000009	0.0485960
	Ge-Si-Ge	3.8139	0.008920	
	Ge-Si-Si-Ge	4.2879	0.000512	
	Ge-Si-Ge	4.4546	0.011480	

	Ge-Si-Ge	2.3743	0.000046	
#322 (450 °C)	Ge-Si-Ge	3.8118	0.009793	0.0449366
	Ge-Si-Si-Ge	4.2611	0.002869	
	Ge-Si-Ge	4.4687	0.014336	
	Ge-Si-Ge	2.3753	0.000020	
#323 (500 °C)	Ge-Si-Ge	3.8050	0.009850	0.0416020
	Ge-Si-Si-Ge	4.2430	0.001772	
	Ge-Si-Ge	4.4819	0.014380	
	Ge-Si-Ge	2.3749	0.000017	
#332 (350 °C)	Ge-Si-Ge	3.8004	0.009897	0.0473343
	Ge-Si-Si-Ge	4.2495	0.001259	
	Ge-Si-Ge	4.4611	0.014329	
	Ge-Si-Ge			

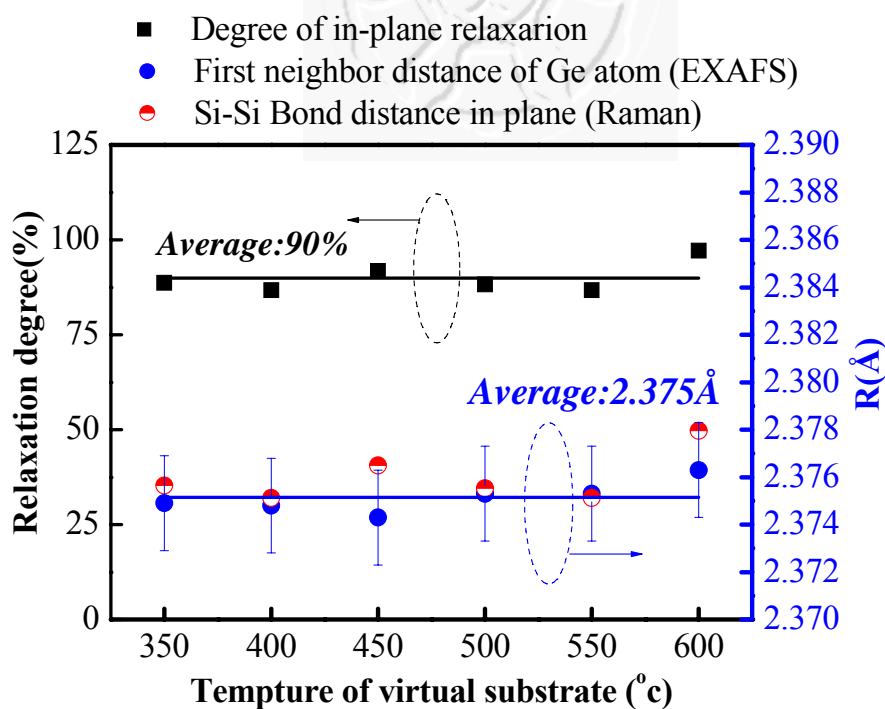


圖 20 不同低溫矽上矽鍺合金的鬆弛程度，以及經由拉曼光譜(Raman)及 X 光吸收譜所(EXAFS)得出的精細結構距離

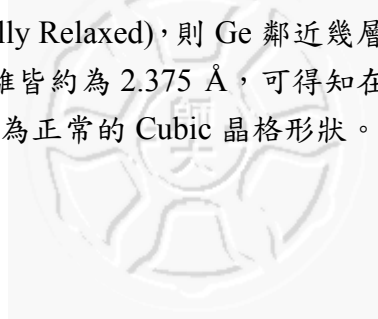
最後，我們將拉曼光譜與 EXAFS 分析出的精細結構數值比較，並繪製出圖 20，可以發現利用拉曼光譜得知成長於 LT-Si 上的矽鍺合金薄膜幾乎為完全不受力，大多接近”Full Relaxed”，其 Si-Si 光學聲子模都接近 503cm^{-1} ；而由 EXAFS 分析精細結構所得到的距離值(Distance)，可發現都接近 2.3760 \AA ，這個訊息告訴我們矽鍺原子精細結構變化不大，與拉曼光譜分析的結果相似，這表示我們的

確可以利用此二種光學分析法得到相同的目的，這對於應用層面更有另一番利用價值。

4.5 結論

對於此系列的樣品我們可知道，利用不同溫度的低溫矽緩衝成上成長固定濃度的矽鍺合金，其受應變力的情形幾乎是一樣，並不會因為低溫矽層的溫度改變而有應力上太大的變化，但是卻發現在 500 °C 是個特徵溫度，釋放能量的形式會改變。而在拉曼光譜上可以由光學聲子模得知樣品是否產生應變擠壓(Strained)或拉伸 (Relaxed)，也可經由第二章公式求得應變後的晶格常數以及理論中 Ge 周遭 Si 原子的距離，因此我們加入 EXAFS 分析法，利用此法的準確性可以驗證：

1. 利用 EXAFS 也可以分析出當樣品為所得的 R 值為 2.3749 Å ~ 2.3763 Å 接近理論上的完全鬆弛時 2.378 Å，代表 EXAFS 可以量測到矽鍺合金中鍺的濃度。
2. 若理論模型上為完全鬆弛(Fully Relaxed)，則 Ge 鄰近幾層矽原子距離與拉曼量測到平面上所得之矽周遭的距離皆約為 2.375 Å，可得知在此樣品系列中矽鍺仍南維持原本 Diamond 結構，並為正常的 Cubic 晶格形狀。



參考資料：

- [1] Noriyuki Taoka, Akira Sakai*, Shogo Mochizuki, Osamu Nakatsuka, Masaki Ogawa, Shigeaki Zaima, Tsutomu Tezuka, Naoharu Sugiyama and Shin-ichi Takagi J. J. Appl. Phys., 44, 10, 7356, (2005).
- [2] P. M. Mooney, F. H. Dacol, J. C. Tsang and J. O. Chu, Appl. Phys. Lett. 62, 2069(1993)
- [3] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B 39, 10056(1989)
- [4]. Shulin Gu, Ronghua Wang, Rong Zhang, Linhong Qin, Shunming Zhu and Youdou Zheng, J. Phys. : Condens. Matter 6, 6163 (1994)
- [5] Shulin Gu, Youdou Zheng, Rong Zhang and Shunming Zhu, Phys. Stat. Sol(a). 160, 3 (1997)
- [6]賴莉雯碩士論文,NTNU June, (2002)
- [7] S. Rossano¹, A. Ramos^{1,2}, J.-M. Delaye³, S. Creux⁴, A. Filipponi⁵, Ch. Brouder¹, G. Calas¹ Europhys. Lett., 49, 5, 597 (2000).
- [8] Allan M. Buseck, Donald M. James R. American Mineralogist, 75, 490(1990).
- [9] HENDERSON, J. M. CHARNOCK, J. V. SMITH, G. N. GREAVES, American Mineralogist, 78, 477(1993).
- [10] A. DJAOUIB, SHIWAIT, . A. HALL, R. W. EASON and C. JACKSON, Plasma Physics and Controlled Fusion, 31, 1, 11 122(1989)
- [11] Zhihu Sun, Shiqiang Wei, A. V. Kolobov, H. Oyanagi and K. Brunner Phys. Rev. B 71, 245334(2005)
- [12] A. V. Poiarkova and J. J. Rehr, Phys. Rev. B 59, (1998).