

Diss. ETH No. 9247

Phonon Raman Spectroscopy of Si_nGe_n strained layer superlattices

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
WOLFGANG STEFAN BACSA
Dipl. Phys. ETH
born March 20, 1960
citizen of Maur (ZH)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Wachter, examiner
Prof. Dr. A. Baldereschi, co-examiner



1990

Abstract

Structural properties of semiconductor superlattices (SL), a new class of semiconductor materials, are of interest from the point of view of their electronic properties. Lattice vibrational properties of Si_nGe_m strained layer SL's are investigated by inelastic light (Raman) scattering. Si_nGe_m strained layer SL's have only recently been successfully grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE). It is shown that the extensive study of SL phonons permits a quantitative characterization of the structural properties of the epitaxial heterostructures on a monolayer scale. The obtained results have been compared with those of Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy (TEM).

The SL have been grown on a $Si(001)$ or on a relaxed buffer layer consisting of either Ge or Si_xGe_{1-x} . This allows one to change the strain distribution of the SL. A large number of SL's with layer widths between 1–50 monolayers and 10–450 periods have been grown.

In the acoustic phonon energy range of bulk Si and Ge folded longitudinal acoustic phonons of several orders have been observed in the SL's. The elastic continuum model and the known phonon deformation potentials of bulk Si and Ge have been used to determine the period of the SL. Accurate values of the period are obtained if strain is included in the elastic continuum model. From the merging of the folded phonon doublet with decreasing SL period and higher order of the doublets an estimate of the variation of the SL period has been obtained.

In the optical phonon energy range quasi-confined and completely confined phonons of the Ge layers and Si layers, respectively, have been observed. The energy shift of these phonons from their bulk values with changing strain and layer thickness have been separated into strain and confinement contributions by considering a potential well model and taking again the phonon deformation potentials into account. As a result the strain in the layers has been quantitatively determined and phonon confinement effects have been investigated.

All the investigated SL's have shown a vibrational excitation due to the interfacial bonds although not Raman allowed to first order. The intensity of the excitations is found to correlate clearly with the broadening of the interface layer. The shift of the interface excitation with strain provided a measure of the interfacial strain. Completely analogous strain shifts of the $SiGe$ excitation in thin biaxially strained alloy layers ($x = 0.5$) suggest that the interface vibrational excitation in SL's is due to alloying along the interface. The resulting mode Grüneisen parameter turns out to be large if biaxial strain is assumed.

The work has been extended to SL's with short periods (<10 monolayers). Lateral graded SL's have been used to study a number of changes in a series of SL's with identical growth parameters but changing layer thickness and strain distribution. As the period is decreased a number of new excitations are observed which can be ascribed to interface structural effects. TEM investigations reveal ordering effects along $[111]$ directions. The additional excitations also found in a number of SL's with short periods have been studied by annealing the SL's up to 700°C . Depending on the strain distribution the additional excitations have changed after annealing and have become stronger although still weak compared to the allowed optical phonon excitations. However the ordered structure along $[111]$ seen by TEM is expected to give rise to two Raman allowed phonon excitations in the corresponding energy range. From the absence of any strong additional excitations it is concluded that the short range order of the new phase is not well established. It is suggested that the additional excitations are due to the changing nearest neighbor configuration. The changing relative intensity with changing strain distribution may consequently be an indication of preferred nearest neighbor surrounding.

Light scattering (Raman) spectroscopy being a non-destructive technique and having a high energy resolution is thus found to be successful in providing a wealth of structural information in the monolayer scale of Si_nGe_m strained layer SL's.

Kurzfassung

Strukturelle Eigenschaften von Halbleiter-Übergitter, eine neue Klasse von Halbleiter-Materialien, sind bezüglich deren Einfluss auf elektronische Eigenschaften von Interesse. Die Eigenschaften von Gitterschwingungen in Si_mGe_n Übergittern wurden mit inelastischer (Raman) Lichtstreuung untersucht. Si_mGe_n Übergitter wurden erst kürzlich erfolgreich mit Molekularstrahl-Epitaxie hergestellt. Es wird gezeigt, dass die gründliche Untersuchung von Übergitter Phononen (Gitterschwingungs-Quanten) es erlaubt, die strukturellen Eigenschaften der epitaktischen Heterostrukturen quantitativ im Monolagenbereich zu charakterisieren. Die erhaltenen Resultate wurden mit solchen der Rutherford Rückstreuungsspektroskopie, Röntgendiffraktion und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verglichen.

Die Übergitter wurden auf $Si(001)$ oder auf einer relaxierten Bufferschicht, bestehend aus Ge oder Si_xGe_{1-x} , aufgewachsen. Dies ermöglichte die Verspannungsverteilung des Übergitters zu verändern. Eine grosse Anzahl von Übergitter mit Schichtdicken zwischen 1–50 Monolagen und 10–450 Perioden wurden untersucht.

Im akustischen Phononen Energiebereich von Si und Ge wurden gefaltene longitudinal-akustische Phononen des Übergitters beobachtet. Ein elastisches Kontinuummodell und die bekannten Phononen Deformationspotentiale von Si und Ge wurden verwendet um die Periode der Übergitter zu bestimmen. Sehr genaue Werte für die Periode wurden erhalten indem die Verspannung im elastischen Kontinuummodell berücksichtigt wurde. Aus dem Überlappen der gefalteten Doublets mit kleiner werdender Periode oder höherer Ordnung der Doublets konnte die Variation der Periode im Übergitter quantitativ abgeschätzt werden.

Im optischen Phononen Energiebereich konnten quasi-begrenzte und vollständig-begrenzte Phononen der Ge und Si Schichten beobachtet werden. Die Energieverschiebung dieser Phononen mit Änderung der Verspannung und Schichtdicke wurde in Anteile der Gitterverspannung und Begrenzung der Phononen separiert, indem ein Potentialtopf Model und die Phonondeformationspotentiale verwendet wurden. Daraus konnte die Verspannung in den Schichten quantitativ bestimmt werden und der Einfluss der Begrenzung der Phononen untersucht werden.

Alle untersuchten Übergitter zeigten eine Schwingungsanregung der Grenzschichtbindungen, obwohl diese in erster Ordnung nicht Raman erlaubt ist. Die Intensität der Anregung korrelierte deutlich mit der Verbreiterung der Grenzschichten. Aus der Verschiebung der Grenzschichtanregung mit Verspannung konnte ein Mass für die Verspannung an den Grenzschichten erhalten werden. Die vollständig analoge Verschiebung

der $SiGe$ -Anregung in biaxial verspannten Legierungsschichten deutet darauf hin, dass die Grenzschichtenanregung auf die Durchmischung von Si und Ge entlang den Grenzschichten zurückzuführen ist. Der daraus resultierende Grüneisen Parameter ist gross wenn eine biaxiale Verspannung angenommen wird.

Die Arbeit wurde auf Übergitter mit kleiner Periode (<10 Monolagen) ausgedehnt. Übergitter mit allmählich kleiner werdenden Schichtdicken wurden verwendet um eine Anzahl Veränderungen der Phononen mit allmählich kleiner werdender Periode aber identischen Aufwuchsbedingungen zu untersuchen. Eine Anzahl von neuen Anregungen mit kleiner werdender Periode wurden beobachtet, die strukturellen Veränderungen der Grenzschichten zugeschrieben werden. TEM Untersuchungen konnten Ordnungseffekte in (111) Richtung nachweisen. Die zusätzlichen Anregungen, die auch in einer Anzahl von Übergittern mit kurzen Perioden beobachtet wurde, konnte durch temperieren der Übergitter bis zu $700^{\circ}C$ untersucht werden. In Abhängigkeit der Verspannungsverteilung veränderten sich die zusätzlichen Anregungen und wurden verstärkt aber waren immer noch vergleichsweise schwach zu erlaubten optischen Phononen Anregungen. Es wird erwartet, dass die geordnete Struktur in (111) Richtung, durch TEM nachgewiesen, zu zusätzlichen Raman-erlaubten Phonon Anregungen Anlass geben. Aus dem Fehlen von intensiven zusätzlichen Anregungen wird gefolgert, dass die kurzreichweitige Ordnung der neuen Phase nicht ausgeprägt ist. Es wird vorgeschlagen, dass die zusätzlichen Anregungen lokalisierten Schwingungsanregungen verschiedener nächster Nachbarkonfigurationen entsprechen. Die relative Intensität mit verschiedener Verspannungsverteilung könnte demzufolge Aufschluss geben über die bevorzugte nächste Nachbarkonfiguration.

Lichtstreuung (Raman), eine berührungslose Untersuchungsmethode mit hoher Energieauflösung hat somit erfolgreich gezeigt, über eine ganze Anzahl von strukturellen Eigenschaften von Si_mGe_n verspannten Übergittern im Monolagenbereich Aufschluss zu geben.