

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

近場光聲顯微術在奈米尺度異結構殘留應力的量測研究

(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2212-E-009-007-

執行期間：93年08月01日至94年09月30日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：尹慶中

計畫參與人員：許世明、溫子遠、許家豪、孫繼增

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 6 月 1 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

## 近場光聲顯微術在奈米尺度異結構殘留應力的量測研究(2/3)

### Determination of Residual Stresses in Nanometer-scale Heterostructures Using Near-field Photoacoustic Microscopy

計畫編號：NSC 93-2212-E-009-007

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：尹慶中 國立交通大學機械工程學系

計畫參與人員：許世明、溫子達、許家豪、孫繼增 國立交通大學機械系

#### 摘要

半導體為基材之異結構材料是新一代光電與微電子元件的重要發展方向，由於晶格錯配與熱膨脹係數的差異，材料界面及異結構內會產生殘留應變與應力，相關的殘留應變與應力量測日漸重要。本計畫結合光聲理論、晶格動力學與掃描式探針顯微術，進行奈米尺度異結構殘留應變與應力的量測研究，全程計畫將分三年進行。第二年研究以晶格動力學為基礎，結合三階彈性常數之有限變形理論，但暫且忽略光聲之熱擴散及熱應力影響因素，推導矽鍺異結構界面晶格錯配所造成之殘留應變的光聲效應，並改進第一年建立之掃描式近場光聲顯微鏡的操控為迴授控制系統，提升位置精確度。

關鍵詞：殘留應力、光聲效應、晶格動力學、掃描式探針顯微術

#### ABSTRACT

The semiconductor-based heterostructures provides great opportunities to fabricate new optoelectronic and microelectronic devices. Due to lattice mismatch and differences of the coefficients of thermal expansion between quantum dots and substrate materials, residual strains and stresses are usually generated at the interfaces and inside the heterostructures. The detection of residual strains and stresses in the heterostructures is an important research area in recent years. A research program coordinated theories of photoacoustics and an emerging technique of scanning near-field photoacoustic microscopy is proposed to determine the residual strains and stresses in nanometer scale heterostructures. This research will be performed in three years. During the second-year period, a theoretical formulation based on lattice dynamics and finite deformation theory with the third-order elastic constants are developed to study the photoacoustic effects due to misfit in the heterostructures made of germanium film on silicon substrate. The effects of heat diffusion, influence of thermal stresses are temporarily ignored in the formulation. The prototyped scanning near-filed photoacoustic microscope developed in the first year was also promoted to be a feedback control system with higher position accuracy.

Keywords: Residual Stresses, Photoacoustic effects, Lattice dynamics, Scanning Probe Microscopy

## 一、前言

殘留應力在製程的每一步驟中都有可能產生。零件在受到外加負荷時，其內部將產生應力。當外力去除後，留存在零件內部自我平衡的應力稱為殘留應力，其產生的原因有許多種，諸如：熱應力、相變應力、收縮應力等。近年來，半導體材料的異質結構已經是光電與微電子元件的一個重要發展方向，如：III-V 族混合物、矽(Si)或二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)為基板的薄膜結構、量子點等。在化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)的製程中，高溫成長之薄膜冷卻至常溫後，會因基板與薄膜間晶格錯配(misfit)或熱膨脹收縮程度不同，在異質結構的界面之間會產生殘留應力與應變[1-5]。界面間的殘留應力會嚴重影響到元件的耐久性與穩定性，導致其功能降低，故殘留應力的評估一直都是受重視的研究課題。

半導體製程上，薄膜殘留應力量測方法有晶圓曲率(wafer curvature measurement, WCM)與 X-ray 繞射(XRD)二種方法。WCM 是利用幾何光學的實驗架構來量測薄膜應力對基板幾何外形上所造成的變化，由掃描的方式瞭解整個晶圓表面上的曲率變化，並推算應力[6]。XRD 是以 X-ray 或中子(neutron)照射結晶樣品時，量測產生最大繞射強度的角度，利用布拉格定律(Bragg's law)求得繞射晶格平面的間隔大小，再與未受應力的間隔作比較，得知殘留應力的大小[7]。

超音波量測法是利用超音波在具有內應力場之固體中行進時，超音波相速度的變化受到應力大小與方向的影響，此即所謂的聲彈理論(acoustoelasticity)[8]。由於超音波相速度變化非常小，且對材料中的紋織(texture)效應非常敏感，當超音波路徑長度並不是精確地知道時，量測波傳時間則比較具有實踐性。由於相速度的變化取決於超音波路徑上的應力場，因此其空間解析度是不佳的。超音波相速度與應力場之間的聲彈係數可藉由標準試片實驗校正計算得知。Osetrov *et al.* [9]等考慮了密度變化、殘留應力影響，以及因殘留應變與三階剛性常數所造成在彈性剛性張量上之修正，利用傳遞矩陣法(transfer-matrix method)來計算在層狀異質結構上的聲波波傳。Kumon [10]則計算了在薄膜結構上，殘留應力對於表面聲波(surface acoustic wave, SAW)傳遞速度及頻散的影響。

光熱(photothermal)或光聲(photoacoustic)法[11-13]過去主要應用於熱物理性質的量測與次表面缺陷的檢測，是屬於一種非破壞檢測方法。其以脈衝或調制光源照射試片，使材料內部晶格產生振動，透過換能器將材料的熱彈變形的動態訊號轉換為壓電訊號。由於遠場的雷射光光束受到雷利散射(Rayleigh scattering)的限制，以致於傳統光聲法的空間解析度無法小於 1  $\mu\text{m}$ 。Cantrell *et al.* [14]、Liao *et al.* [15]與 Liu *et al.* [16]，陸續發表了掃描式電聲顯微鏡(scanning electron acoustic microscopy, SEAM)與掃描式近場聲學顯微鏡(scanning near-field acoustic microscopy, SNAM)，利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)的二次電子技術，可將電子束聚焦於很小的孔徑，在試片的表面以下產生光聲效應，可獲得次微米或奈米範圍的影像解析度。

有關光與物質相互作用之現象的研究上，傳統連體力學尺度下的相關理論已無法說明，需要透過光譜學方法來獲得定量結果，以奈米力學尺度下的理論來處理說明此現象。晶格(lattice)振動的頻率主要落在紅外波段的範圍，拉曼散射(Raman scattering)與紅外吸收(infrared absorption)光譜已經被廣泛地用來研究固體的晶格振動。由晶格振動的研究可以瞭解固體的微觀結構、相變化以及與雜質或缺陷相關的問題。在晶格振動的研究上，拉曼散射與紅外吸收光譜兩者是互補的，但兩者在原理和技術上都不

相同。Weber 和 Merlin [17]整理了材料科學與拉曼光譜之間的相關理論與研究(例如應力量測)，材料範圍包括塊材(bulk)與混合(alloy)的半導體、半導體異質結構、高 $T_C$ 超導體、III-V 族氮化物、富勒烯(fullerences)、奈米碳管(nanotubes)、其他無機碳基的材料與聚合物。Tolstoy et al. [18]則整理了薄膜對紅外光之吸收與反射的相關理論與研究，以及紅外光譜在半導體工業的應用。對於固體材料拉曼或紅外光譜的分析與研究，除了需要傳統的群論(group theory)、分子或原子間力場的知識之外，更需要固態理論中有關聲子(phonon)頻散曲線、布里淵區(Brillouin zone)與晶格振動等相關的基礎物理知識。

本計畫的目的旨在量測層狀異質結構界面間的殘留應力，無論是光聲或是晶格振動理論，都需要針對界面間有關晶格錯配的模型作假設。利用晶格振動理論來計算聲子頻散曲線，再配合群論以及光與物質相互作用的拉曼散射或紅外吸收理論，以計算出結構的譜線分佈。實驗部分則嘗試利用拉曼光譜儀對試片作線或面的掃描，分析其光譜中某些特定元素之鍵長或鍵角所代表特徵峰值，瞭解拉伸或壓縮之殘留應力對於譜線平移量的影響，同時，進一步利用理論與實驗所得到的資料，期能對材料係數的反算有所助益。

## 二、理論分析

### 2.1 微米力學(Micromechanics)

聲彈理論主要是指聲波與固體中彈性變形間的交互作用[8]。其中較引起興趣的現象為這類的交互作用，由於在預變形(pre-deformed)物體中的初始應力或初始應變所造成的波速變化，即一般所知的聲彈效應。要使用超音波技術來測量預變形物體中的殘留應力時，須將物體區分為四個狀態(外形)：

- (1) 自然(未變形)狀態：物體不受任何應力與應變。
- (2) 初始(預變形)狀態：在外力、熱負載或化學反應的作用下，物體則會產生彈性或塑性上的變形，導致此變形的初始應力則會鎖住在變形不可恢復的範圍內，此即為殘留應力，而超音波實驗則在此狀態下執行。
- (3) 最後(目前的)狀態：經由外加的超音波，物體則會變形至此一狀態。
- (4) 鬆弛(區段化)狀態：在受負載後或無負載下，具非均勻塑性應變的物體便會區分為許多段，有如除去所有變形上拘束。每段之間的塑性部分在區段化後仍殘留著，而彈性部分則會鬆弛至零的大小，此稱為區段化後的鬆弛狀態。

光熱或光聲法量測殘留應力的理論與上述超音波聲彈理論有部分相似，尚須考慮光聲效應所伴隨產生的熱應力，其理論包括三個部分：

- (1) 熱擴散溫度場：絕熱邊界條件、厚度方向溫度函數呈指數衰減。
- (2) 具殘留應力熱彈性應變場：建立在初始座標考慮慣性項之運動方程式及超彈性材料與變形過程絕熱條件之假設。殘留應力會產生紋織效應，因此考慮三階彈性係數項對於殘留應力的評估則更具物理意義。
- (3) 壓電本構方程式：根據光聲訊號量測的最佳化設計，壓電換能器的厚度與訊號成正比關係，且試片與換能器界面滿足應力連續條件。

微米力學此部分之研究，是以光聲理論推導具殘留應力之層狀材料的光聲效應，實驗上則是採用厚度極化方向的壓電材料或者是共焦式 Fabry-Perot 干涉儀作為光聲訊號的感測器，量測殘留應變之光聲訊號的振幅與相位。

## 2.2 奈米力學(Nanomechanics)

首先考慮某一完美晶體中原子與電子所構成之多體系統的 Hamiltonian，且在 Born-Oppenheimer 或絕熱近似的條件下，可簡化為只針對原子部分的 Hamiltonian。換句話說，原子部分的 Hamiltonian 只考慮原子本身的動能與原子間所構成的位能。由於晶體中原子是按一定規律排列而成的，根據空間上的 Born-von Karmon 或週期性邊界條件，可以簡化原本複雜的多體系統運動的求解問題，此即一般所謂的晶格振動理論[19, 20]。

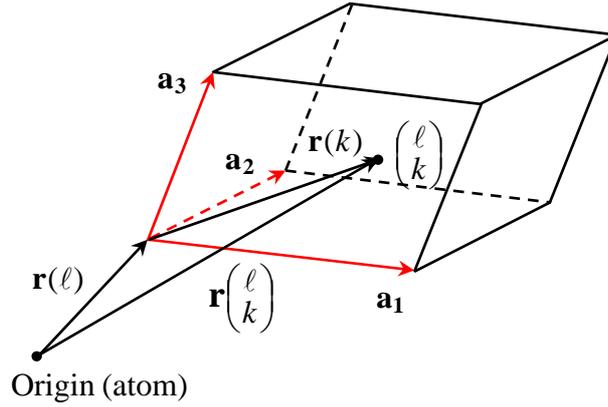


圖 1 單位晶胞之定義與原子的平衡位置

在晶體中第  $l$  單位晶胞(unit cell)相對於原點的平衡位置為  $\mathbf{r}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ ，其中  $l_1, l_2, l_3$  為整數以及  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  代表原始單位晶胞(primitive unit cell)的原始平移(translation)向量。而在第  $l$  單位晶胞內之第  $k$  原子的平衡位置為  $\mathbf{r}(l, k) = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k)$ ，如圖 1 所示。由於熱波動的影響，原子都在平衡位置作微擾動，因此原子  $(l, k)$  的實際位置為  $\mathbf{R}(l, k) = \mathbf{r}(l, k) + \mathbf{u}(l, k)$ ，其中  $\mathbf{u}(l, k)$  為原子  $(l, k)$  的位移向量。接著根據位能對平衡位置的週期近似(harmonic approximation)，晶體的 Hamiltonian 與運動方程式可分別寫成：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} m_k \dot{u}_\alpha^2(l, k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'k'\alpha \\ l'k'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(l, k, l', k') u_\alpha(l, k) u_\beta(l', k') \quad (1)$$

$$m_k \ddot{u}_\alpha^2(l, k) + \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l, k, l', k') u_\beta(l', k') = 0 \quad (2)$$

其中， $\Phi_{\alpha\beta}(l, k, l', k')$  稱為原子的力常數(force constant)，代表原子  $(l, k)$  與原子  $(l', k')$  之間的交互作用。在晶體空間群(space group)對稱元素的操作下， $\Phi_{\alpha\beta}(l, k, l', k')$  在空間中具有位能不變性。此外， $\Phi_{\alpha\beta}(l, k, l', k')$  亦具有類似 Bloch 定理的平移對稱性。

假設運動方程式(2)的解為 Bloch 型式：

$$u_\alpha(l, k) = \frac{1}{2} (Nm_k)^{-1/2} \left( A(\mathbf{q}) e_\alpha(k | \mathbf{q}) \exp\{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l, k) - \omega(\mathbf{q})t]\} + \text{c.c.} \right) \quad (3)$$

將上式代入(2)式，可整理歸納為一個特徵方程式(secular equation)，如下表示：

$$\left| D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, k') - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0 \quad (4)$$

其中， $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, k')$  為一個運動矩陣(dynamical matrix)，定義如下： $(L = l' - l)$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{kk'}) = (m_k m_{k'})^{-1/2} \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k') - \mathbf{r}(k)]\} \sum_L \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{kk'}^L) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(L)] \quad (5)$$

$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{kk'})$  為一個 Hermitian 矩陣，即  $\mathbf{D}^+(\mathbf{q}) = \mathbf{D}^{*\text{T}}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q})$ ，則可以計算出  $3n$  個特徵頻率  $\omega_j(\mathbf{q})$  ( $j=1, 2, \dots, 3n$ )，此  $\omega-\mathbf{q}$  間的關係構成了晶格振動的特徵頻散關係，即所謂的聲子頻散曲線。其中有 3 條曲線在  $\mathbf{q} \approx 0$  時會趨近於 0，此為聲學模(acoustic mode)；另外，其餘  $3n-3$  條曲線為光學模(optical mode)。在布里淵區中心附近( $\mathbf{q} \approx 0$ )的光學模，稱作長波長(long-wavelength)光學模，其在拉曼散射與紅外吸收過程中，具有重要意義。換句話說，光與晶格振動的耦合主要發生在布里淵區中心附近，因此，用拉曼散射與紅外吸收光譜方法，主要是量測布里淵區中心附近的振動模。

在傳統力學計算上，利用特徵方程式(2)，除了可求得到  $3n$  個特徵頻率  $\omega_j(\mathbf{q})$ ，還可求出  $3n$  個對應的特徵向量  $e_\alpha(k | \mathbf{q}_j)$ 。再者， $\mathbf{u}(k)$  可轉換成簡正(normal)座標系  $Q(\mathbf{q}_j)$  的表示方式，如下式表示：

$$\mathbf{u}(k) = (Nm_k)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}j} \mathbf{e}(k | \mathbf{q}_j) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k)] \cdot Q(\mathbf{q}_j) \quad (6)$$

可以獲得簡化的 Hamiltonian 與運動方程式：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} [P^*(\mathbf{q}_j)P(\mathbf{q}_j) + \omega_j^2(\mathbf{q})Q^*(\mathbf{q}_j)Q(\mathbf{q}_j)] \quad (7)$$

$$\ddot{Q}(\mathbf{q}_j) + \omega_j^2(\mathbf{q})Q^*(\mathbf{q}_j) = 0, \quad (8)$$

其中， $P(\mathbf{q}_j) = \dot{Q}(\mathbf{q}_j)$ 。藉由已得知的  $Q(\mathbf{q}_j)$ ，可計算出實數的簡正座標系：駐波(standing wave)  $\alpha_v(\mathbf{q}_j)$  與行波(running wave)  $\eta(\mathbf{q}_j)$ ，以及系統的平均能量(mean energy)  $\bar{E}$  與比熱(specific heat)  $c_v$ 。

在量子力學計算上，此時將  $\hat{Q}(\mathbf{q}_j)$  與  $\hat{P}(\mathbf{q}_j)$  視為運算子(operator)，利用 Schrödinger 方程式、簡諧振子(simple harmonic oscillator)及二次量子化(second quantization)， $\hat{Q}(\mathbf{q}_j)$  與  $\hat{P}(\mathbf{q}_j)$  可表示成產生(creation)算子  $\hat{a}^+(\mathbf{q}_j)$  與湮滅(annihilation)算子  $\hat{a}(\mathbf{q}_j)$  的型式：

$$\hat{Q}(\mathbf{q}_j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} [\hat{a}^+(-\mathbf{q}_j) + \hat{a}(\mathbf{q}_j)], \quad \hat{P}(\mathbf{q}_j) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{2}} [\hat{a}^+(-\mathbf{q}_j) - \hat{a}(\mathbf{q}_j)] \quad (9a, b)$$

Hamilton 算子  $\hat{H}$  以產生算子  $\hat{a}^+(\mathbf{q}_j)$  與湮滅算子  $\hat{a}(\mathbf{q}_j)$  表示如下：

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left[ a^+(\mathbf{q}_j)a(\mathbf{q}_j) + \frac{1}{2} \right] \quad (10)$$

令  $s = (\mathbf{q}j)$ ，根據第  $n_s$  態的 Schrödinger 方程式  $\hat{H}\psi_{n_s} = E_{n_s}\psi_{n_s}$ ，其中  $\psi_{n_s}$  與  $E_{n_s}$  為第  $s$  簡正態的波函數與能量， $E_{n_s} = \hbar\omega_s(n_s + 1/2)$ 。取代原本振子  $s$  在第  $n_s$  激發態的說法，在波數  $\mathbf{q}$  與分支  $j$  的系統中含有  $n_s$  個無法區分的粒子(稱為聲子)，即為  $n_s$  在  $s$  態的聲子佔有數(occupation number)。再者，利用此一結果可以計算出比熱與狀態密度(density of state)的大小。

### 2.3 拉曼散射光譜

1970 年代，IBM 實驗室曾用拉曼光譜檢查矽的樣品，發現只要光學模有  $521 \text{ cm}^{-1}$  尖銳峰值，該樣品就屬於單晶結構。近幾年出現的新材料中，薄膜材料佔了相當大的

比例，薄膜與基材、薄膜與薄膜間應力直接的影響了結構的物理、機械力學等性能。拉曼散射對  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1.85 \times 10^{-5} \text{ eV}$ ) 的微小能量改變皆能監測到，所以其對薄膜中殘餘應力的研究有著獨到之處。Wolf 自 1992 年以來陸續針對半導體元件中薄膜中力的分佈及殘餘應力的相關研究[21-24]。

一個晶體的振動，並非是用單一原子的個別運動作描述，而是用波傳形式的整體運動(稱為晶格振動)作描述。利用(6-8)式敘述的振動簡正座標系  $Q_j$ ，這種量子化的晶格振動稱為一個簡正模態或是一個聲子，這會造成晶體之電場極化率(susceptibility)的改變，且會增加拉曼散射效應。傳統上解釋拉曼散射效應是假設有一個頻率  $\omega_i$  的單色光以方向  $\mathbf{k}_i$  入射至晶體上，伴隨的電場  $\mathbf{E}$  會引發在位置  $\mathbf{r}$  上的電力矩  $\mathbf{P}$ ，其與  $\mathbf{E}$  的關係為

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi} \mathbf{E} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi} \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)] \quad (11)$$

其中， $\boldsymbol{\chi}$  為極化率張量，這描述了晶體對電場的反應。假若樣品中的原子開始振動，則極化率為這些振動的函數。針對振動  $j$  的每個簡正模態， $\boldsymbol{\chi}$  可對振動簡正座標系  $Q_j$  作 Taylor 展開，如下所示：

$$\boldsymbol{\chi} = \boldsymbol{\chi}_0 + \left( \frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \left( \frac{\partial^2 \boldsymbol{\chi}}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k + \dots \quad (12)$$

第一項會增加雷利散射，第二項為一階拉曼散射，第三項為二階拉曼散射(激發 2 個聲子)。忽略第三項及高階項，合併(11)式與(12)式：

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi}_0 \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)] + \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \left( \frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial Q_j} \right)_0 A_j \\ & \times \exp[-i(\omega_i \pm \omega_j)t] \exp[i(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (13)$$

由上式可知，激發力矩會再輻射出光，其中包含的三種不同的頻率項： $\omega_i$  稱作雷利散射； $\omega_i + \omega_j$  與  $\omega_i - \omega_j$  則分別稱作反司托克斯(anti-Stokes)與司托克斯(Stokes)拉曼散射。散射效率(scattering efficiency)  $I$ ，與入射光( $\mathbf{e}_i$ )與散射光( $\mathbf{e}_s$ )的極化方向有關，其表示如下：

$$I = C \sum_j |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (14)$$

其中， $C$  為常數和  $\mathbf{R}_j$  為聲子  $j$  的拉曼張量(Raman tensor)。這拉曼張量  $\mathbf{R}_j$  可由群論得知，為正比於  $(\partial \boldsymbol{\chi} / \partial Q_j)_0$  的二階張量，並且可以用來計算出極化選擇律(polarization selection rule)。此外，Loudon 已推導列出對稱點群(symmetry point group)中 32 個晶體類(class)的每一個拉曼張量[25]。

機械應變或應力會影響拉曼模態的頻率。Ganesan *et al.* [26] 為第一個理論分析應力在拉曼模態的影響，另外亦證明出三個光學模的頻率在應變存在時，可以利用下列特徵方程式求出[27]：

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{11} + q(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \lambda & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{12} & p\varepsilon_{22} + q(\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11}) - \lambda & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{13} & 2r\varepsilon_{23} & p\varepsilon_{33} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

其中， $p$ ， $q$ ， $r$  為材料常數，稱作聲子變形位能(deformation potential)，以及  $\varepsilon_{ij}$  為應

變張量。每一模態的拉曼頻率在應力存在時與沒有時分別為  $\omega_j$  與  $\omega_{j0}$ ，二者之間的差異可由特徵值  $\lambda_j$  求出，

$$\lambda_j = \omega_j^2 - \omega_{j0}^2 \quad \text{or} \quad \Delta\omega_j = \omega_j - \omega_{j0} \approx \frac{\lambda_j}{2\omega_{j0}} \quad (16)$$

當應力存在時，每一模態的極化方向亦可由此特徵方程式(15)計算出來的特徵向量所描述。最後，希望配合薄膜結構，假設一個錯配差排的合理晶格模型，求出薄膜間機械應變或應力與拉曼模態頻率之間的關係。

### 三、模型建立

#### 3.1 聲子頻散曲線模型

由(4)式可知，要計算晶格振動的頻散曲線，須要知道運動矩陣  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{kk'})$ ，亦即要知道原子  $(l_k)$  與  $(l'_k)$  之間交互作用的力常數  $\Phi_{\alpha\beta}(l_k l'_k)$ 。此力常數藉由一些參數來模擬原子間的作用力，加上參數之調整來擬合實驗的數據，並且利用這些已知數據來幫助晶格振動上的數值計算。

目前以碳(C)、矽(Si)與鍺(Ge)等之四面體鑽石結構為主的半導體材料的數值計算上，一般以 Weber 所建立的絕熱鍵結電荷模型(adiabatic bond charge model, ABCM)[28] 為晶格振動模擬的常用方法。此模型結合了之前三種模型的優點：

- (1) Martin 所提出的鍵結電荷模型(bond charge model, BCM)[29, 30]：在鄰近原子的中間位置引入一個鍵結電荷，然後位能考慮原子間的彈簧力以及各個原子與鍵結電荷之間的庫倫吸力與斥力。
- (2) Keating 所提出在鍵結模型(bond model)中的共價力場法(valence force field method, VFFM)的簡化模型[31]，簡稱為 Keating 模型：此一方法是數值模擬上最常用的方法，主要是根據化學方面上原子之間的鍵長與鍵角所建立的，同理，位能則是由原子間鍵長(鍵結伸長，bond stretching)與鍵角(鍵結撓曲，bond bending)所含的位能所組成。
- (3) Cochran 提出的球殼模型(shell model)[32]：假設原子結構是由剛性離子核(rigid ion core)及其周圍包覆著由共價電子所組成的球殼(shell)所組合而成，然後位能考慮不同原子間其各個離子核與球殼之間的交互作用。

在 Weber 所建立 ABCM 中假設在鄰近原子的位置間所引入的鍵結電荷並非在中間位置，並且如同球殼模型之假設，容許鍵結電荷伴隨著原子一起運動。但是，在此假設之下，鍵結電荷是不穩定的。為了穩定鍵結電荷，引入了二個額外的力，即鍵結電荷與離子之間的短程(short-range)斥力以及 Keating 模型的鍵結撓曲。

利用 ABCM 方法在碳、矽與鍺等元素之聲子頻散曲線計算上的已知參數，建立晶格模型中的運動矩陣  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{kk'})$ ，再依照前面流程計算出拉曼散射光譜的結果，與實驗數據的結果相互比較，瞭解殘留應力與光譜間的關係。

#### 3.2 錯配差排之晶格模型假設

針對薄膜結構的晶格錯配，根據 Jain 對  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  層成長在矽基材上的二種假設模型來作模擬，如圖 2 所示[1]層型態薄膜結構的應力取決於薄膜與基材間的錯配差排。

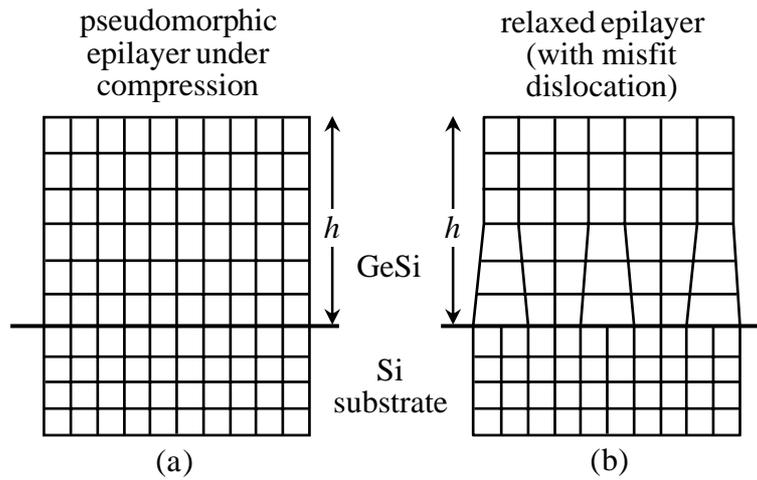


圖 2 成長在矽基材之大範圍晶格錯配 GeSi 層的示意圖：(a) 壓縮情況下之層型態薄膜結構；(b) 含有錯配差排之鬆弛薄膜結構。

對單一方向拉伸與壓縮的薄膜結構，參考圖 2 的二維示意圖可表示 Ge 薄膜與 Si 基材間晶格的簡單配置圖，在此二維空間的晶格錯配可假設為局部週期性。配合前面計算聲子頻散曲線的晶格理論及拉曼散射光譜理論，分析計算殘留應力與光譜頻移的關係。對薄膜與基材之間接合的微結構多加認識，配合實驗數據可修改有關錯配的晶格配置圖。

#### 四、實驗裝置改進

本年度計畫延續第一年計畫建置的掃描式探針顯微鏡架構(圖 3)，進行空間掃描的閉迴路控制，改進掃描系統的位置精確度。在負責 XY 軸運動之 PZT 圓管的四個象限上，分別黏貼四個 350Ω 的單軸應變規，作為迴授控制的感測器。換言之，X 或 Y 軸橫向撓曲變形分別由兩枚單軸應變規及半橋式惠司登電橋量測出，並可補償 PZT 材料的溫度變化。

本實驗系統如圖 4 所示包含功率放大器(nF HAS 4051)、四象圓管壓電梁、應變規及儀測放大器(AD620)，控制介面是採用 SIM 960 PID 控制器。系統鑑別方法是以 NI-DAQ6036E 訊號擷取卡輸出一變頻旋波(chirped waveform)或白色雜訊(white noise)

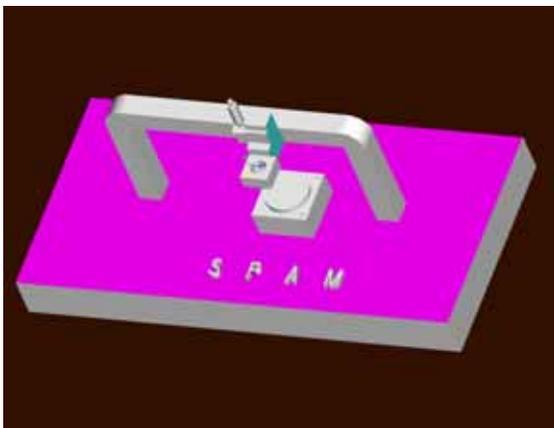


圖 3 掃描式近場光聲顯微鏡架構

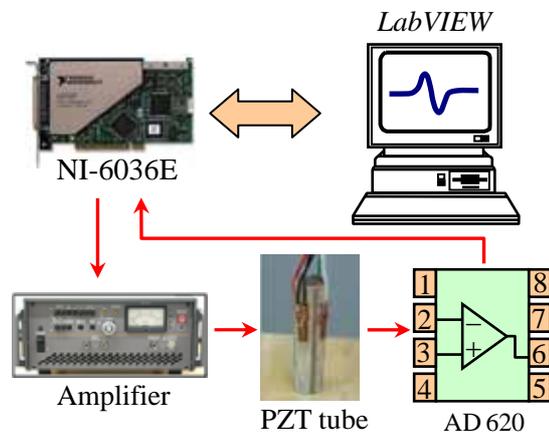


圖 4 閉迴路控制及系統識別示意圖

驅動壓電梁振動，以訊號擷取卡紀錄系統響應訊號，再分別對輸入信號  $\Phi_i$  及輸出信號  $\Phi_o$  做快速傅利葉轉換，得到頻域轉移複變函數  $G(j\omega)$  如下：

$$G(j\omega) = \frac{\Phi_o(j\omega_o)}{\Phi_i(j\omega_i)} = |G(j\omega)| e^{j\angle G(j\omega)} \quad (17)$$

由圖 5 之波德(Bode)圖，可推得系統的轉移函數為

$$G(s) = \frac{0.77 \left( \frac{s^2}{454.67^2} + \frac{0.0193s}{454.67} + 1 \right)}{\left( \frac{s^2}{348.53^2} + \frac{0.024s}{348.53} + 1 \right) \left( \frac{s^2}{2128.78^2} + \frac{0.24s}{2128.78} + 1 \right)} \quad (18)$$

由於實驗採用應變規為感測器，穩態輸出為應變訊號  $V_{out}$  而非壓電梁末端的實際撓曲量  $w(L)$ ，兩者具有一比例關係

$$w(L) = \kappa V_{out} \quad (19)$$

其中， $\kappa$  為每單位輸出電壓所對應的撓曲量。經過換算後，PI 控制迴路之電壓輸入對於壓電梁橫向撓曲位移之轉移函數為

$$G(s) = \frac{3.63 \left( \frac{s^2}{454.67^2} + \frac{0.0193s}{454.67} + 1 \right)}{\left( \frac{s^2}{348.53^2} + \frac{0.024s}{348.53} + 1 \right) \left( \frac{s^2}{2128.78^2} + \frac{0.24s}{2128.78} + 1 \right)} \quad (20)$$

開迴路及 PI 控制迴路的壓電梁響應曲線分別如圖 6 所示。

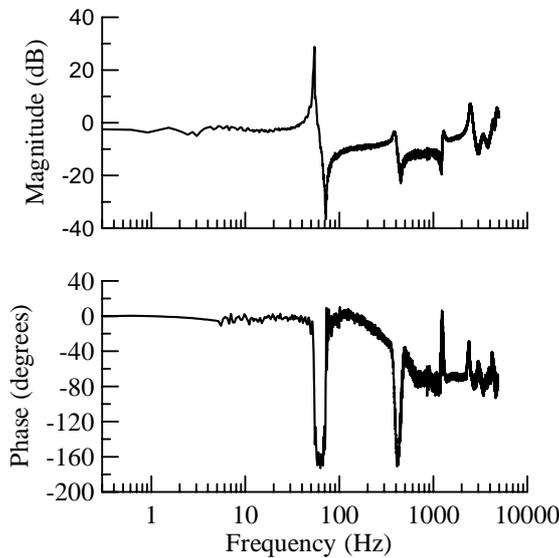


圖 5 四象圓管壓電梁轉移函數 Bode 圖

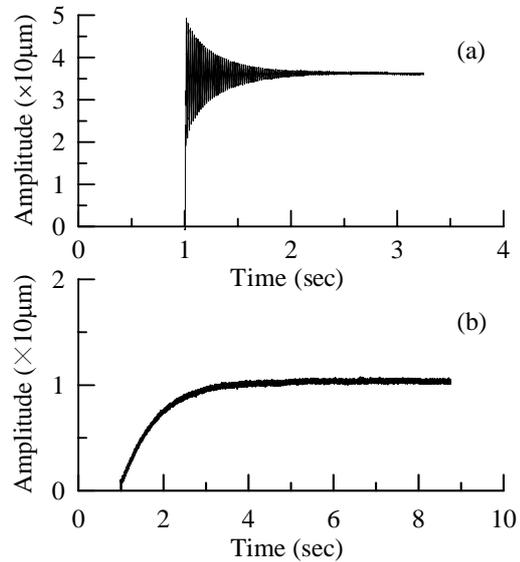


圖 6 (a)開迴路步階響應曲線、(b)閉迴路 PI 控制之響應曲線

## 五、結論與未來工作

本年度研究調整了分析方法，與第一年採用由上而下的傳統光聲研究方法有較大幅度的不同。由下而上，以晶格動力學為基礎，結合三階彈性常數之有限變形理論，

推導矽鍺異結構界面晶格錯配所造成之殘留應變的光聲效應，目前仍在進行數值計算程序的修正。然後將依次考慮光聲之熱擴散及熱應力影響因素，完成數值模擬。預定於第三年計畫期間，進一步與近場光聲實驗及拉曼光譜實驗結果比較，計算矽鍺異結構的殘留應變與應力值。

## 六、參考文獻

1. S. C. Jain, H. E. Maes, K. Pinaridi, and I. De Wolf (1996), "Stresses and strains in lattice-mismatched stripes, quantum dots, and substrates in Si technology," *Journal of Applied Physics*, **79** (11), pp. 8145-8165.
2. S. C. Jain, H. E. Maes, and K. Pinaridi (1997), "Stresses in strained GeSi stripes and quantum structures: calculation using the finite element method and determination using micro-Raman and other measurements," *Thin Solid Films*, **292**, 218-226.
3. N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke (1998), "Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots," *Physical Review B*, **58** (8), 4566-4571.
4. H. T. Johnson, L. B. Freund, C. D. Akyüz, and A. Zaslavsky (1998), "Finite element analysis of strain effects on electronic and transport properties in quantum dots and wires," *Journal of Applied Physics*, **84** (7), 3714-3725.
5. H. O. Oyoko, C. A. Duque, and N. Porrás-Montenegro (2001), "Uniaxial stress dependence of the binding energy of shallow donor impurities in GaAs-(Ga, Al)As quantum dots," *Journal of Applied Physics*, **90** (2), 819-823.
6. T. Dieing and B. F. Usher (2003), "Wafer curvature in molecular beam epitaxy grown heterostructures," *Physical Review B*, **67**, 054108.
7. I. C. Noyan and J. B. Cohen (1987), *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, New York Inc.
8. Y. H. Pao (1987), "Theory of acoustoelasticity and plastoelasticity," *Solid Mechanics Research for Quantitative Non-Destructive Evaluation*, J. D. Achenbach and Y. Rajapakse (editors), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.
9. A. V. Osetrov, H.-J. Fröhlich, R. Koch, and E. Chilla (2000), "Acoustoelastic effect in anisotropic layered structures," *Physical Review B*, **62** (21), 13963-13969.
10. R. E. Kumon (2002), "Nonlinear SAW propagation in thin-film systems with residual stress," *IEEE Ultrasonics Symposium*, Munich, Germany, 8-11.
11. A. Rosencwaig and A. Gersho (1976), "Theory of the photoacoustic effect with solids," *Journal of Applied Physics*, **47** (1), 64-69.
12. F. A. McDonald and G. C. Wetsel, Jr. (1978), "Generalized theory of the photoacoustic effect," *Journal of Applied Physics*, **49** (4), 2313-2322.
13. I. V. Blonskij, V. A. Tkhoryk, and M. L. Shendeleva (1996), "Thermal diffusivity of solids determination by photoacoustic piezoelectric technique," *Journal of Applied Physics*, **79** (7), 3512-3516.
14. J. H. Cantrell and M. Qian (1990), "Scanning electron acoustic microscopy of indentation-induced cracks and residual stress in ceramics," *Applied Physics Letter*, **57** (18), 1870-1872.
15. J. Liao, X. P. Jiang, G. S. Xu, H. S. Luo, and Q. R. Yin (2000), "Investigation of the effect of the annealing process on the domain structure of 0.65Pb(Mg<sub>2/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub> single crystal using scanning electron acoustic microscopy," *Materials Characterization*, **44**, 453-457.

16. X. X. Liu, R. Heiderhoff, H. P. Abicht, and L. J. Balk (2001), "Characterization of ferroelectric domains by the use of scanning near-field acoustic microscopies," *Analytical Sciences*, **17**, Special Issue, 57-60.
17. W. H. Weber and R. Merlin, editors (2000), *Raman Scattering in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
18. V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky (2003), *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons, Inc.
19. M. Born and K. Huang (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press.
20. P. Brüesch (1982), *Phonons: Theory and Experiments I – Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
21. I. De Wolf, J. Vanhellefont, A. Romano-Rodríguez, H. Norström, and H. E. Maes (1992), "Micro-Raman study of stress distribution in local isolation structures and correlation with transmission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, **71** (2), 898-906.
22. I. De Wolf, H. Norström, and H. E. Maes (1993), "Process-induced mechanical stress in isolation structures studied by micro-Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, **74** (7), 4490-4500.
23. I. De Wolf, H. E. Maes, and S. K. Jones (1996), "Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy: Bridging gap between theory and experiment," *Journal of Applied Physics*, **79** (9), 7148-7156.
24. I. De Wolf (1996), "Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits," *Semiconductor Science and Technology*, **11**, 139-154.
25. R. Loudon (1964), "The Raman effect in crystals," *Advances in Physics*, **13**, 423-480.
26. S. Ganesan, A. A. Maradudin, and J. Oitmaa (1970), "A lattice theory of morphic effects in crystals of the diamond structure," *Annals of Physics*, **56** (2), 556-594.
27. E. M. Anastassakis (1980), "Morphic effects in lattice dynamics," *Dynamical Properties of Solids, Vol. 4, Disordered Solids, Optical Properties*, G. K. Horton and A. A. Maradudin (editors), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 161-375.
28. W. Weber (1977), "Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and  $\alpha$ -Si," *Physical Review B*, **15** (10), 4798-4803.
29. R. M. Martin (1969), "Dielectric screening model for lattice vibrations of diamond-structure crystals," *Physical Review*, **186** (3), 871-884.
30. R. M. Martin (1970), "Elastic properties of ZnS structure semiconductors," *Physical Review B*, **1** (10), 4008-4011.
31. P. N. Keating (1966), "Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure," *Physical Review*, **145** (2), 637-645.
32. W. Cochran (1959), "Theory of the lattice vibrations of germanium," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **253** (1273), 260-276.