

X射线驻波方法研究半导体超薄 异质外延层*

姜晓明 贾全杰 胡天斗 黄宇营 郑文莉 何伟 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

施斌 蒋最敏 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 利用双晶单色器和精密二圆衍射仪,在北京同步辐射装置建立了同步辐射X射线驻波实验技术,并用这一实验技术结合X射线衍射方法,研究了Si晶体中外延生长的超薄Ge原子层的微结构.实验结果表明,由于Ge原子的偏析,在Si晶体样品中形成了共格生长的Ge_{1-x}Si_x合金层,浓度平均值为 $x \approx 0.13$;650℃退火会使Ge原子向表面扩散,Si晶体中的合金层消失,在晶体表面形成接近纯Ge的单原子层.

关键词 X射线驻波 异质结构 偏析 原子占位

1 引言

1964年,Batterman等人从X射线动力学衍射理论得出,在Bragg衍射情况下,晶体中的X射线电场强度分布会形成驻波^[1].有关驻波现象的基本描述为:当入射X射线在完整晶体产生Bragg衍射时,强度很大(接近全反射)的衍射束与入射束产生干涉,从而使晶体中X射线的电场分布形成驻波,而且驻波的周期与晶体反射面的面间距相同;当入射X射线的入射角在晶体的Darwin宽度内从Bragg角的低端向高端扫描过程中,这一驻波的极大值从位于晶体的原子反射面之间,移动到晶体的原子面上.这种现象在晶体中建立了一个原子尺度的扫描探针,由于这一X射线强度的驻波也延伸到晶体表面上的空间,从而为表面物理的研究也提供了一个有力的工具.

70年代以来,X射线驻波技术在测量晶体中杂质原子的位置、固体-真空表面的吸附原子、晶体中掩埋层(固-固界面)以及固-液界面的局域结构方面发挥了重要作用^[2].近年来,还相继发展了利用人造周期多层膜材料和光滑表面的X射线全反射现象形成长

2000-05-26 收稿

*国家自然科学基金(19674058,19834050)资助

周期(几到几百埃)X射线电场强度驻波的新技术^[3,4]. 由于是动力学衍射现象,所以一般情况下,X射线驻波实验需要相当完整的晶体材料. 最近,Woodruff等人利用垂直入射条件下,晶体的 Bragg 衍射条件对入射角的变化不敏感这一有利情况,发展了垂直入射的 X射线驻波实验技术,通过改变入射 X射线的能量来改变晶体的衍射条件,对不太完整的金属材料的表面吸附现象进行了研究^[5].

从实验原理来看,X射线反射技术只对材料中的电子密度分布敏感,常规 Bragg 衍射则对晶体材料中的各种晶格应变敏感,而 X射线驻波实验方法则可以具体探测某种原子在晶体晶格中的确切位置. 本文报道我们在北京同步辐射装置上建立的 X驻波实验方法,以及对 Si 晶体中外延生长的超薄 Ge 原子层开展的实验研究.

2 基本原理

有关 X射线驻波的理论 and 实验技术在文献中有详尽的描述^[1,2,5],下面只简单介绍我们所用的一些基本公式.

设入射 X射线和反射 X射线的电场振幅分别为 E_0 和 $E_K(\theta)$ (只考虑 σ 偏振,即入射和反射 X射线的电场矢量互相平行),则晶体中 X射线的电场强度分布 $I(\theta, r)$ 可写为

$$I(\theta, r) = |E_0 e^{-2\pi i(\omega t - k_0 \cdot r)} + E_K(\theta) e^{-2\pi i(\omega t - k \cdot r)}|^2 = |E_0|^2 \cdot |1 + [E_K(\theta)/E_0] \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

上式中 ω 为 X射线的圆频率, k_0 、 k 分别为入射和散射 X射线的波矢,对弹性散射有

$|k_0| = |k| = \frac{1}{\lambda}$, λ 为 X射线的波长; $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 为散射波矢,在晶体 Bragg 衍射时有

$|\mathbf{K}| = |\mathbf{H}| = 1/d_H$, d_H 为晶体反射面的面间距, \mathbf{H} 为相应的倒格矢.

于是在晶体产生对称 Bragg 衍射时(反射原子面与晶体表面平行),有

$$I(\theta, r) = I(\theta, z) = I_0 \cdot |1 + [E_H(\theta)/E_0] \exp(-2\pi i z/d_H)|^2. \quad (2)$$

由 X射线衍射动力学理论的推导,有^[5,6]

$$E_H(\theta)/E_0 = \left(\frac{F_H}{F_{\bar{H}}}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2}}, \quad (3)$$

其中 F_H 和 $F_{\bar{H}}$ 分别为 \mathbf{H} 和 $-\mathbf{H}$ 对应的衍射结构因子;

$$\eta = \frac{\sin 2\theta_B \cdot \pi \cdot V}{r_e \lambda^2 (F_H F_{\bar{H}})^{1/2}} \cdot (\theta - \theta_B) - \frac{F_0}{(F_H F_{\bar{H}})^{1/2}},$$

式中 V 为 Si 晶体的单胞体积, r_e 为经典电子半径, λ 为入射 X射线的波长, F_0 为晶体向前散射的结构因子, θ_B 为晶体的 Bragg 角, $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ 表示入射角对晶体 Bragg 角的偏离.

从(3)式容易得到,对无吸收晶体, η 为实数. 在 $|\eta| \leq 1$ 的范围内,晶体的反射率 $R = \left|\frac{E_H}{E_0}\right|^2 = 1$,即在 $-1 \leq \eta \leq 1$ 的范围内,晶体的 Bragg 衍射为全反射. 这个范围对应的入射角宽度被称之为晶体的 Darwin 宽度,其值为

$$W_{\text{sys}} = \frac{2}{\sin 2\theta_B} \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} |F_H| \quad (4)$$

对波长为 1.54\AA 的 X 射线, Si(111) 衍射的 Darwin 宽度为 $7.07''$. 从(3a)式可以看到, 全反射中心 ($\eta=0$) 对应的角度值与 Bragg 角有一个偏离, 为^[7]

$$\Delta\theta_s = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} |F_0|, \quad (5)$$

这是晶体的折射率产生的角度修正. 对 1.54\AA X 射线的 Si(111) 衍射其值为 $4.56''$.

从(3)式得到晶体反射振幅的另一个重要特性, 即在 $|\eta| \leq 1$ 的范围内, 反射振幅 $E_H(\theta)/E_0$ 是一个复数, 其相位在 Darwin 宽度内不断变化. 取 $\eta = \cos\varphi$, 可以将反射振幅写成

$$E_H(\theta)/E_0 = \sqrt{R} \exp(i\varphi), \quad (6)$$

于是(2)式成为^[5]

$$I(\theta, z) = 1 + R + 2\sqrt{R} \cos(\varphi - 2\pi z/d_H). \quad (7)$$

(7)式表示晶体中 X 射线电场强度的分布是一个沿 z 方向分布的驻波(余弦函数), 驻波的周期为 d_H , 正好是晶体反射晶面的面间距. 驻波与晶面之间的相互位置由相位 φ 决定, 当 $\eta = -1$ 时, $\varphi = \pi$, 驻波的极小值正好位于反射原子晶面上 ($z=0$ 处), 极大值在原子面之间 ($z=d_H/2$ 处); 当 $\eta = +1$ 时, $\varphi = 0$, 驻波的极大值变到位于反射原子晶面上, 极小值在原子面之间. 驻波的极大值和极小值分别为 $(1+\sqrt{R})^2$ 和 $(1-\sqrt{R})^2$.

这样, 当入射 X 射线的入射角在 Darwin 宽度内从低角端扫描到高角端时, X 射线电场的极大值从原子面之间的位置扫描移动到原子面位置, 相当于有一系列周期排列的微型 X 射线激发源在原子面之间移动. 如果我们需要测量某种原子在晶体晶格中的位置, 只要在扫描过程中探测这些 X 射线激发源与这种原子相互作用产生的二次信号(光电子、荧光辐射等), 根据这些产物的分布特性, 就可以精确测定这些原子在晶体晶格中的占位情况. 当某种原子离衬底晶体的原子面距离为 D 时, 这种原子处的电场强度为

$$I(\theta)|_{z=D} = 1 + R(\theta) + 2\sqrt{R(\theta)} \cos[\varphi(\theta) - 2\pi D/d_H]. \quad (7a)$$

图 1 给出了入射角在 Darwin 宽度附近扫描时, 晶体晶格中离反射原子面距离分别为面间距的 $0, 1/4, 2/4$ 和 $3/4$ 处(图 1(a))以及在 $0-1/4$ 间变化时(图 1(b)), X 射线电场强度的变化情况. 对于与电场强度成正比的二次过程, 图 1 中电场强度的变化就代表了二

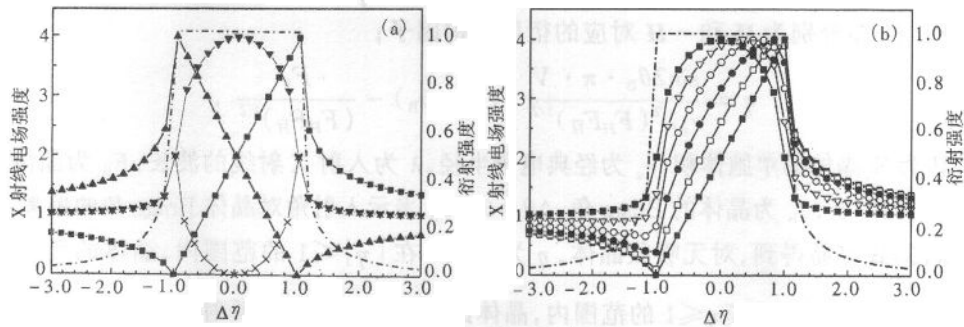


图 1 在 Bragg 衍射附近, 晶体中不同位置处 X 射线电场强度随入射角度的变化
(a) $\cdots\cdots$ Si(111), \blacksquare —0.0, \blacktriangledown —0.25, \blacktriangle —0.5, \times —0.75. (b) $\cdots\cdots$ Si(111),
 \blacksquare —0.0, \square —0.05, \bullet —0.10, \circ —0.15, \blacktriangledown —0.20, \blacksquare —0.25.

次信号的变化情况.

3 实验方法及设备排置

在我们的实验中,利用北京同步辐射装置 4W1B 光束线的双晶单色器来获得所需的准直单色光.单色器晶体为 Si(111),通过第二晶体的稍微失谐来提高单色光的准直性.对我们用到的 Si 单晶中含有超薄外延 Ge 层的样品,单色光的能量调节到 11.6keV($\lambda = 1.069\text{\AA}$),以激发 Ge 原子的 K 系荧光($E_{\text{GeK}\alpha} \cong 9.9\text{keV}$).为实现样品晶体角度的高精度调节,将样品放置在一台由高能物理研究所和航天部二零三厂联合研制的精密二圆衍射仪上.为了实现样品转角的高分辨,我们利用细分电源来减小步进电机的步长,可实现的最小角度分辨为 $0.173''$.实验中采用的角度步进值为 $1.38''$.

实验设备的排置如图 2(a)所示,从 4W1B 光束线双晶单色器出射的单色 X 光束通过一个狭缝之后,入射到放在精密二圆衍射仪转台中心的样品上;二圆衍射仪放置在一个可以水平和垂直移动的平台,以调节样品和入射光束的相对位置.样品台有一个绕入射光束的倾动调节,可以实现晶体样品的最佳 Bragg 衍射条件.晶体的 Bragg 衍射由放置在探测器 2θ 臂上的 NaI 闪烁探测器来记录,二次激发产生的 Ge 原子 K 系荧光强度则由 Si(Li) 固体探测器来记录.为将散射 X 光的影响降低到最小,固体探测器放置在与入射光成 90° 的水平方向.

实验的控制和数据获取系统如图 2(b)所示,利用计算机可以控制步进电机的运动和 NaI 探测器的计数.为了自动采集 Ge 原子的荧光信号,通过一个单道分析器将要测量的 Ge 原子荧光信号选取出来,经过一个 974 计数器后送入

计算机得到信号强度.由于所测量的样品中只有几个单原子层的 Ge 原子,Ge 原子的荧光强度十分微弱,需要较长时间的累积计数,一般选 20 秒或 40 秒的计数时间.

4 实验结果及讨论

样品的制备在复旦大学表面物理实验室的分子束外延设备上完成:先在电阻率为 $8\text{--}13\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 p 型半导体 Si(111) 衬底上,以 $1\text{\AA}/\text{s}$ 的速度生长 300\AA 厚的 Si 缓冲层;然后在 550°C 温度下以 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 的速度生长约 5\AA 的 Ge 外延层;再在 Ge 原子层上以 $0.4\text{\AA}/\text{s}$ 的速度生长约 200\AA 厚的 Si 覆盖层.对 9951 号样品,覆盖层的生长温度为 350°C ;对 9947 号样品,覆盖层的生长温度为 300°C ,且在生长完成之后在 650°C 的温度下退火约 5—6 分

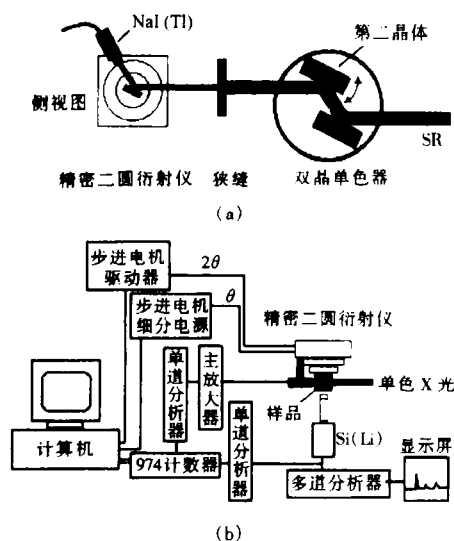


图 2 X 射线驻波实验布置
(a) X 射线驻波实验设备排置示意图;(b) X 射线驻波实验控制和数据采集系统示意图.

钟. 退火完成之后, RHEED 图谱发生了较大的变化, 表明 9947 号样品的表面结构发生了一定的变化.

驻波实验的结果如图 3 所示, 对 9947 和 9951 样品, Si(111)衍射的摇摆曲线半高宽分别为约 15"和 18", 远大于完整晶体摇摆曲线宽度, 而且从图 3 中我们还可以看到, 晶体的 Si(111)衍射峰出现了类似双峰的结构, 这些可能是由于单面抛光晶片的弯曲造成的结果. 这两块样品得到的 GeK α 荧光强度的分布有较大差别, 9951 样品荧光强度的上升角度比 9947 样品明显滞后. 对 9947 样品, 荧光强度上升半高处的角度值与 Si(111)衍射强度半高处的角度值差为 4", 而对 9951 样品, 这一角度差为约 8", 由图 1(b)可以粗略知道, 在 9951 样品中, Ge 原子的位置基本位于衬底 Si(111)原子面上; 而在样品 9947 中, Ge 原子的位置偏离了衬底的 Si(111)原子面位置.

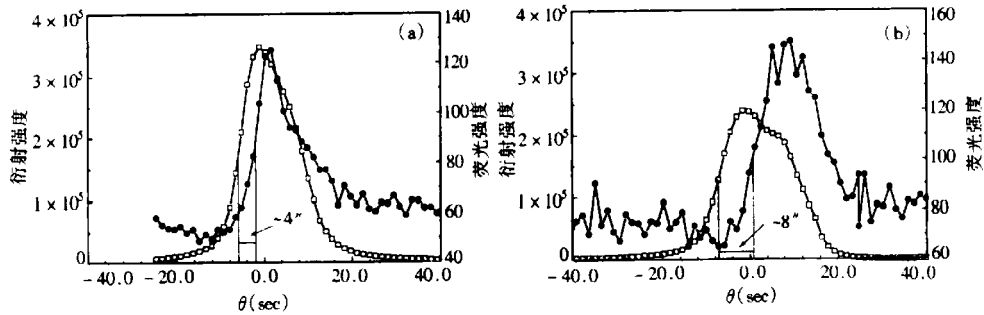


图 3 X 射线驻波实验结果

(a) 样品 9947; (b) 样品 9951.

—□— Si(111)衍射, —●— GeK α 荧光.

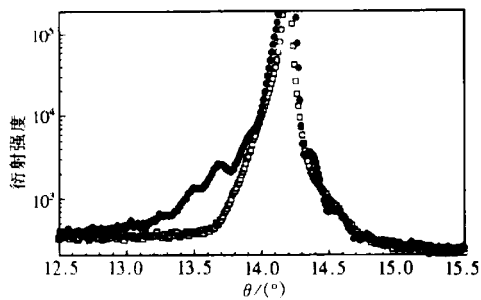


图 4 Si(111)附近衍射强度的变化

□ 样品 9947, ● 样品 9951.

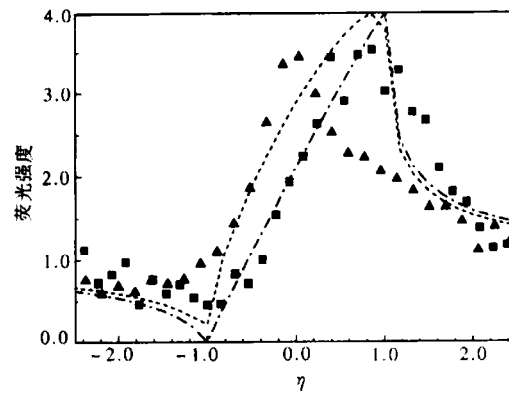


图 5 Ge 原子荧光强度的计算机模拟

■ 样品 9951 的实验结果, - - - $D=0.01$ 的模拟结果,
▲ 样品 9947 的实验结果, $D=0.075$ 的模拟结果.

另一方面我们在 BSRF 漫散射实验站对样品 9947 和 9951 分别进行了高角衍射实验, 测量了 Si(111)衍射附近的衍射强度变化, 得到的结果如图 4 所示. 对 9951 样品, 实验测量到由于 Ge 原子层的存在, 在 Si 晶体中形成很薄的 Ge, Si $_{1-x}$ 应变层而产生的强度

振荡;而对 9947 样品,则没有观察到这样的强度振荡,表明在样品 9947 中,不存在一个 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 应变层.

综合 X 射线驻波和高角衍射的实验结果,可以得到这两块样品内部的微结构信息. 样品 9951 在制备过程中形成了与衬底 Si 共格的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层,由于表面偏析的作用, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的浓度 x 是随深度而呈指数变化的^[8]. 对 Si(111)面, 5\AA 厚的 Ge 原子层约相当于 1.6 个 Ge 的单原子层,偏析的影响会使 Ge 原子的最大分布浓度小于 0.4 ^[9]. 这样 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层产生的应变较小,即 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层在 z 方向面间距与衬底 Si 晶格面间距的差别比较小,也就是说,Ge 原子的位置与 Si 晶格原子面的差别很小. 而对样品 9947,由于退火的影响, Si 晶体中的 Ge 原子大部分扩散到了样品晶体的表面,在表面形成了一个接近于纯 Ge 的原子层,使表面的 RHEED 图谱发生变化. 由于内部不再有 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层存在,所以在 X 射线高角衍射中观察不到强度的振荡;对于表面处与衬底共格的接近纯 Ge 的原子层, Ge 原子的位置相对于 Si 衬底晶格面间距的差别比较大.

由上面的模型可以完满地解释驻波实验的结果. 在样品中, Bragg 衍射时形成的驻波的周期为 Si(111)的面间距 $d_H = d_{\text{Si}(111)} = 3.135\text{\AA}$. 对 9951 样品,制备过程中形成了在横

$$d_{\text{GeSi}(111)} = [1 + \epsilon_{\perp}(x)][xd_{\text{Ge}(111)} + (1-x)d_{\text{Si}(111)}],$$

$$\epsilon_{\perp} = -\nu\epsilon_{\parallel}, \quad \epsilon_{\parallel} = x \cdot \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}}}{a_{\text{Si}}} = -0.042x. \quad (8)$$

式中 ϵ_{\parallel} 为共格生长时 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层受到的横向压缩应变, ϵ_{\perp} 为这种横向压缩应变造成的垂直表面的膨胀应变; $\nu = 0.76$, 为 Si 晶体的泊松系数; a 为晶体的晶格常数. 对 $x = 0.4$, 得到 $d_{\text{GeSi}(111)} = 3.228\text{\AA}$, 与 Si(111)面间距的差别为 $\Delta d/d = 0.030$, 即从 Si 衬底的晶格来看, Ge 原子偏离了 Si(111)原子面的位置约 $0.03d_{\text{Si}}$, 尽管这些 Ge 原子都处于 Si 原子的替代位置;对 9947 号样品,退火以后大部分 Ge 原子扩散到 Si 晶体的表面,形成了基本由 Ge 原子组成的单原子层 ($x = 1$), 其面间距约为 3.371\AA , 则 Ge 原子偏离 Si(111)原子面的位置改变为 $0.075d_{\text{Si}}$. 根据图 1(b)所示的晶体中 X 射线强度在 Darwin 宽度内的变化,在驻波实验中 9951 样品荧光强度的上升角度比 9947 样品明显滞后就是 Ge 原子位置的这种变化产生的结果.

在理想情况下对 Ge 原子处在不同位置分别模拟了驻波实验的荧光强度变化,可以定性说明我们的 X 驻波实验结果. 模拟中将荧光强度上升的半高位置与 Si(111)衍射的半高位置的差别作为主要参数,并将样品的摇摆曲线的宽度归一化. 图 5 所示为模拟得到的结果,对 9951 样品和 9947 样品, Ge 原子的位置对 Si(111)原子面的偏离分别为 1.0% 和 7.5%. 于是可以根据(8)式得到一个粗略的估计,9951 样品中 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层中 x 值约为 0.13, 而 9947 样品表层则为纯的 Ge 原子层. 由于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层中 Ge 原子的浓度呈指数分布^[8,9], 所以 0.13 是 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层中 Ge 原子的平均分布浓度. 定量的模拟计算正在进行中,需要考虑晶体完整性、光束发散度、单色器稳定性以及 Ge 原子在 Si 晶体中的分布模型等各种因素的影响.

5 结论

初步建立了同步辐射 X 射线驻波实验技术,并研究了 Si 晶体中外延生长的 Ge 原子薄层的微结构;由于偏析的影响,形成了与 Si 衬底共格生长的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层,高温退火之后,向 Si 晶体表面扩散的 Ge 原子会在晶体表面形成富 Ge 原子层.

参考文献 (References)

- 1 Batterman B W, Cole H. *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**:681
- 2 Zegenhagen J. *Surf. Sci. Rep.*, 1993, **18**:199
- 3 Bedzyk M J, Bilderback D H, Bommarito G M et al. *Science*, 1988, **241**:1788
- 4 Bedzyk M J, Bommarito G M, Schildkaut J S. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**:1376
- 5 Woodruff D P. *Progress in Surface Science*, 1998, **57**:1
- 6 Warren B E. *X-Ray Diffraction*. New York: Dover Publications, Inc., 1990
- 7 Matsushita T, Hashizume H. In *Handbook of Synchrotron Radiation*, ed. E. Koch, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983, Chapter 4, X-Ray Monochromator. 261—314
- 8 JIA Quan-Jie, ZHENG Wen-Li, WANG Zhou-Guang et al. *Acta Physica Sinica (overseas edition)*, 1998, **7**:695—702
- 9 ZHENG Wen-Li. The Performance of 4W1C Beamline at Beijing Synchrotron Radiation Facility and the Study of Ge Thin Heterostructures in Si Crystal by Synchrotron Radiation. MS thesis (in Chinese) 2000 (郑文莉. 北京同步辐射装置 4W1C 光束线的性能研究及 Si 中 Ge 薄层结构的同步辐射研究. 硕士学位论文. 2000)

Study of Semiconductor Super Thin Heterostructures with Synchrotron Radiation X-Ray Standing Wave Technique

JIANG Xiao-Ming JIA Quan-Jie HU Tian-Dou HUANG Yu-Ying

ZHENG Wen-Li HE Wei XIAN Ding-Chang

(*Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China*)

SHI Bin JIANG Zui-Min WANG Xun

(*Surface Physics National Key Lab., Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract The X-ray standing wave experiment method is established with the double-crystal monochromator and precision 2-circle goniometer at Beijing Synchrotron Radiation Facility. It is used combined with the X-ray diffraction, to investigate the heterostructure of super thin Ge atomic layer within Si crystals. The results show that the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy layer with average $x = 0.13$ was formed in the Si crystal sample due to the segregation of Ge atoms during the preparation. Due to the diffusion of Ge atoms to the crystal surface, the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy layer was disappeared and nearly pure Ge layer was formed on the Si crystal surface after annealing at 650°C .

Key words X-ray standing wave, heterostructure, segregation, atomic position

Received 26 May 2000

* Supported by National Natural Science Foundation of China (19674058, 19834050)