

Ge 薄层异质结构的同步辐射 X 射线反射法研究*

郑文莉 贾全杰 姜晓明

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

蒋 最 敏

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 用 X 射线反射方法研究了分子束外延技术生长的 Si 中 Ge 薄层异质结构的 Ge 原子分布特性. 根据 X 射线反射理论及 Parratt 数值计算方法对实验反射曲线的模拟, 得到不同厚度的 Ge 薄层异质结构样品中 Ge 原子的深度分布为非对称指数形式: 在靠近样品表面一侧的衰减长度为 8 埃, 而在靠近样品衬底一侧的衰减长度为 3 埃, 且分布形式与 Ge 原子层的厚度无关. 讨论了不同结构参数 (Ge 原子薄层的深度、Ge 原子分布范围、样品表面粗糙度、样品表面氧化层厚度等) 对样品低角反射曲线的影响.

关键词 异质结构 同步辐射 X 射线反射 表面偏析

1 引言

分子束外延 (MBE) 生长技术是 80 年代迅速发展起来的一种新型的晶体薄膜生长技术, 它可以精确地控制晶体薄膜的生长厚度. 人们利用 MBE 方法制备出超短周期超晶格进行能带结构的剪裁, 把半导体微型化工艺推进到原子、分子的尺度^[1].

短周期 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 超晶格能带布里渊区的折叠效应使人们可以通过调节 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格的层厚、应变和组份等参数, 使材料的导带折叠到布里渊区中心附近, 使原来的间接带隙能带结构转变为直接或准直接的带隙能带结构, 相应电学、光学性质随之改变. 这种新型半导体材料中的微结构, 尤其是界面结构, 包括界面平整度、界面原子互混等对材料的物性和器件的性能影响极大. 材料各层的成分、厚度、应变分布也会影响材料和器件的性能. 因此在原子尺度上对材料微结构进行评估具有十分重要的意义, 不仅是理解其物理性能的关键, 而且是改进制备工艺、获得优良性能半导体材料所必须.

X 射线方法是一种十分有效的研究半导体材料中 δ 掺杂结构和薄层异质结构中

2001-01-12 收稿, 2001-04-17 收修改稿

* 国家自然科学基金 (19674058, 19834050) 资助

异质原子分布状态的非破坏性探测手段^[2-5]. 采用低角反射法可探测 Ge 原子在 Si 晶体中的原子浓度与分布. 由于薄层中 Ge 原子的总量非常小, 常规的 X 射线源难以探测到有效的信号, 高强度的同步辐射光源成为十分理想的选择.

利用北京同步辐射装置漫散射实验站的聚焦单色 X 射线以及五圆衍射仪系统^[6], 测量了不同厚度 Ge 原子薄层样品的低角反射曲线; 利用 X 射线反射理论对实验曲线进行了模拟计算, 给出了样品中 Ge 原子的原子层数及原子分布曲线等结构参数, 并讨论了各种结构参数对实验结果的影响.

2 实验

不同厚度的 Ge 原子薄层样品是在复旦大学表面物理国家重点实验室的分子束外延系统上制备的^[7]. 样品制备步骤为: 在清洁 Si(100) 单晶衬底上蒸发一定厚度的 Ge 原子层, 再在其上外延生长一层单晶 Si 覆盖层, 外延样品的制备参数见表 1 所示. 图 1 中插图为外延(Ge)Si 样品的结构示意图.

在北京同步辐射装置的漫散射实验站利用双聚焦的单色 X 光(波长为 1.54 \AA , 样品处光斑大小为 $0.5 \times 0.3 \text{ mm}^2$), 对样品的低角反射进行了 $2\theta/\theta$ 联动方式扫描测量. 实验的光路准直过程中, 探测器前狭缝为 0.1 mm 时, 2θ 角测量零点的误差约为 0.015° ; 样品的零点是根据探测器的零点位置来校准的, 考虑到前狭缝的影响, 样品角度(θ)测量的误差小于 0.01° . 测量时, 样品前、后狭缝分别取为 0.2 mm 和 0.3 mm , θ 角的扫描步长为 0.01° ^[8]. 图 1 给出了样品 N9825, N9826 的低角 X 射线反射实验曲线.

表 1 Ge 薄层样品的制备条件和标称结构参数

样品编号	生长温度($^\circ\text{C}$)	Si 覆盖层厚度(\AA)	外延 Ge 原子层数
N9825	400	260	2.5
N9826	400	260	4.5

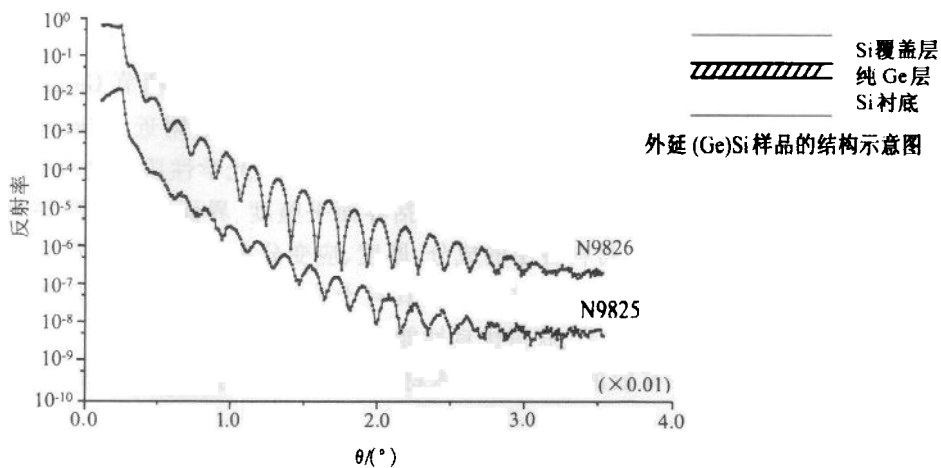


图 1 样品 N9825, N9826 的 X 射线反射实验曲线

由图 1 可以看出,样品 N9825 和样品 N9826 的 X 射线低角反射曲线都有许多周期性的振荡峰,这是由于 Ge 薄层结构的反射与 Si 样品表面的反射之间的干涉而产生的. 样品 N9826 比样品 N9825 的 X 射线反射曲线的振荡幅度大,对应于生长时样品 N9826 中 Ge 原子的外延厚度比样品 N9825 的大. 两条曲线的振荡峰位(周期)不同,表明 Ge 原子薄层在 Si 晶体中的深度略有不同.

3 X 射线低角反射曲线的计算机模拟

(1) X 射线反射的基本公式

X 射线与物质的相互作用主要表现为物质中原子的电子对 X 射线的散射. 在文献 [9] 中,我们根据 Fresnel 公式,从折射率的角度出发,讨论了 X 射线的反射. 这里我们简要讨论从更基本的 Maxwell 方程出发,来获得 X 射线反射的基本公式. 对于样品中原子的分布仅在一个方向上变化的一维分布情况,由 Maxwell 方程,可对单色 X 射线解出 X 射线电场强度 Z 分量 $U(z)$ 的 Helmholtz 方程形式^[10].

$$U''(z) + k^2 U(z) = 0, \quad (1)$$

$$k^2 = k_0^2 - 4\pi\rho(z); \quad k_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin\theta, \quad (1a)$$

其中 λ 是真空中 X 射线波长, k_0 是入射 X 射线波矢的 Z 分量, $\rho(z)$ 定义为材料对 X 射线的散射长度密度. 在 X 射线波段有

$$\rho(z) \equiv \frac{r_e \rho_e(z)}{1 + i4\pi r_e / 3\lambda}, \quad (1b)$$

其中 r_e 为经典电子半径, $\rho_e(z)$ 为材料中的电子密度.

方程(1)加上连续性边界条件

$$\begin{cases} U(z^+) = U(z^-) \\ U'(z^+) = U'(z^-) \end{cases}, \quad (2)$$

成为 X 射线反射的理论基础.

将薄膜样品材料沿着其深度方向分成若干小的薄层(设为 N 层),使每一层的厚度足够的小,以至于每层中的原子分布均可以看做是均匀的. 这样,对于每一个小的薄层来说, Helmholtz 方程均是常系数方程. 在材料第 j 层中,以 k_j 表示 X 射线波矢 Z 分量, U_j 为电场强度 Z 分量, ρ_j 表示材料的散射长度密度,则方程(1)式成为

$$U_j''(z) + k_j^2 U_j(z) = 0 \quad (z_{j-1} \leq z \leq z_j) \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (3)$$

$$k_j^2 = k_0^2 - 4\pi\rho_j, \quad (3a)$$

方程(3)的形式解为

$$U_j(z) = A_j [e^{ik_j(z-z_j)} + r_j e^{-ik_j(z-z_j)}]. \quad (4)$$

根据相应的边界条件

$$\begin{cases} U_j(z_j) = U_{j+1}(z_j) \\ U_j'(z_j) = U_{j+1}'(z_j) \end{cases}, \quad (5)$$

得到形式解各系数之间的关系

$$A_j(1 + r_j) = A_{j+1} [e^{-ik_{j+1}\Delta z_{j+1}} + r_{j+1}e^{ik_{j+1}\Delta z_{j+1}}], \quad (6)$$

$$ik_j A_j(1 - r_j) = ik_{j+1} A_{j+1} [e^{-ik_{j+1}\Delta z_{j+1}} - r_{j+1}e^{ik_{j+1}\Delta z_{j+1}}], \quad (6a)$$

式中 Δz_{j+1} 为第 $j+1$ 层的厚度. 由此可解出第 j 层处的反射系数 r_j 为

$$r_j = \frac{R_{j+1} + r_{j+1}e^{2ik_{j+1}\Delta z_{j+1}}}{1 + R_{j+1}r_{j+1}} \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (7)$$

这就是 Parratt 递推公式^[11], 式中 $R_{j+1} = \frac{k_j - k_{j+1}}{k_j + k_{j+1}}$ 即为第 $(j+1)$ 个界面的 Fresnel 反射振幅.

边界条件成为

$$r_N = \frac{k_N - k_s}{k_N + k_s}, \quad k_s = \sqrt{k_0^2 - 4\pi\rho_s}, \quad (8)$$

ρ_s 是衬底的散射长度密度.

利用上述的递推关系(7)式, 可以求得样品表面处的反射率 $|r_0|^2$.

(2) 影响 X 射线反射曲线的因素

在 Si 覆盖层的生长过程中, 由于 Ge 原子表面偏析的作用, Ge 原子沿生长方向上会呈现某种形式的扩展分布. 简单的模型给出这种扩展分布表现为指数分布形式^[8]. 我们根据 Parratt 公式分别假定样品中电子的散射长度密度分布形式为高斯分布和指数分布, 来模拟 X 射线的反射率曲线. 模拟结果表明指数分布形式可以较好地描述 Ge 原子的表面偏析行为.

在实际的模拟过程中, 分别探讨了 Ge 原子的分布深度、外延层厚度、指数分布的衰减长度、表面的粗糙度、表面的 SiO₂ 层厚度等结构参数对 X 射线反射曲线的强度、振荡峰位、振荡幅度等的影响. 通过与实验误差的影响, 我们可以得到这些结构参数的模拟精度.

Ge 原子的分布深度主要决定反射曲线振荡的峰位, 并且非常敏感. 比如样品 N9825, 对反射角度为 1° 以后的振荡峰, Ge 原子的深度位置为 241 Å 和 243 Å 时的振荡峰位与 242 Å 时的振荡峰位角度变化很明显, 241 Å 时第二十个峰位为 3.89°, 243 Å 时的第二十个峰位为 3.85°, 而 242 Å 时第二十个峰位为 3.87°, 与实验值符合较好. 而测量角度的实验误差略小于 0.01°, 因而对 Ge 原子分布深度的模拟能够达到约 1 Å 的精度.

Ge 原子的外延层的厚度主要影响干涉条纹的振荡幅度. 当外延 Ge 原子层厚度变化时, 对于角度范围在 1° 左右的振荡峰的振幅影响较大, 而对角度范围在 3° 左右的振荡峰的幅度影响不大. 考虑到实验曲线模拟时可调参量较多, Ge 原子外延厚度的模拟精度只能达到 ±10%.

原子指数分布的衰减长度对反射曲线在比较大角度处的振荡幅度有很大的影响. 对 Ge 原子在沿表面法线的两个方向均采用指数分布形式时, 当近表面一侧和近衬底一侧的衰减常数分别为 10 Å, 5 Å 和 10 Å, 3 Å 时, 反射曲线在角度大于 1° 后的振荡幅度和峰位均有显著的变化. 也就是说对于分布衰减长度的模拟精度约为 2 Å.

表面粗糙度对反射曲线的强度(反射率)有很大的影响. 当样品表面粗糙度逐渐增大时, 反射曲线在大角度处的强度衰减非常显著, 但振荡曲线的幅度变化不大. 表面粗糙度

0.1Å 的变化即可造成大角处反射率的明显改变。

随着表面 SiO₂ 氧化层厚度的增加,反射曲线在大角度处的强度有所衰减,并且反射曲线出现明显的振荡包络线。对表面氧化层厚度的模拟可以达到 1Å 的精度。

4 结果与讨论

由以上模拟综合得到的样品 N9825 和 N9826 的最佳模拟曲线如图 2 所示。表 2 列出了样品中 Ge 原子外延层的位置深度、原子分布形式、原子层数以及外延 Si 覆盖层的有关结构参数。

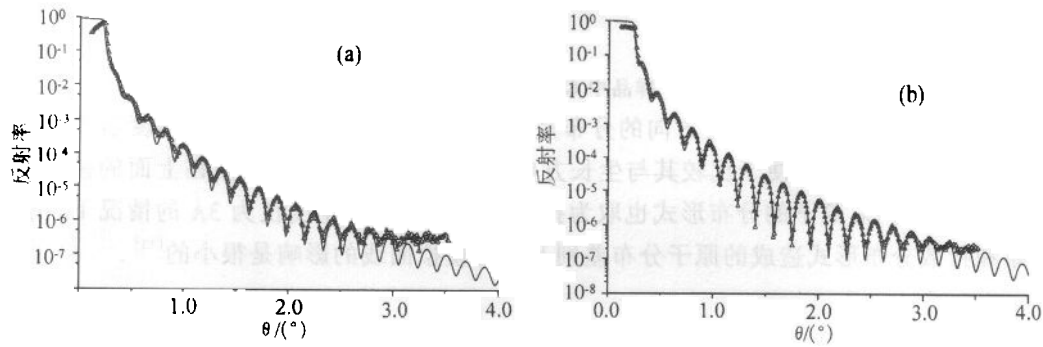


图 2 样品 N9825(a)和样品 N9826(b)的低角反射曲线

—模拟曲线,△实验数据曲线

表 2 样品 N9825 和 N9826 的模拟结构参数

样 品	N9825	N9826	样 品	N9825	N9826
Ge 原子层的位置深度(Å)	242	249	衰减长度(Å)		
Si 覆盖层厚度(Å)	232	238	沿生长方向	8	8
表面 SiO ₂ 氧化层厚度(Å)	10	11	沿衬底方向	3	3
表面粗糙度(Å)	3.0	2.7	外延的 Ge 原子层数	3.2	4.2
Ge 原子分布形式	指数	指数			

如表 2 所示,Ge 原子的分布衰减长度在生长方向上仅为 8Å 左右,表明 400℃ 温度下,Ge 原子的表面偏析并不严重。

图 3 所示是两块样品中模拟得到的 Ge 原子分布。两块样品中 Ge 原子的分布形式和指数衰减长度是一样的,只是分布的浓度有差别。这一结果是与我们的偏析模型得到的原子分布相符合的^[8]。在文献[8]中,得到偏析造成的外来原子沿生长方向(Z 方向)的分布浓度为 $n(Z) = Ae^{-Z/\tau}$,其中 A 正比于外来原子的总数,且只与原子总数和偏析系数有关;而 τ 是分布的衰减长度,只与偏析系数有关。对于确定的衬底原子和外来原子,偏析系数只与生长温度和生长速率有关。在文献[8]中,我们测量了不同生长温度下制备的 Si 晶体中 δ 掺杂 Sb 原子的分布,观察到 Sb 原子分布的衰减长度随 Si 覆盖层的制备温度升高而增大。在本文的工作中,二块样品的生长温度和生长速率等生长条件没有变化(对应于偏析系数不变),只是 Ge 原子的外延层厚度不同(对应于 Ge 原子的总数不同),也就是

说原子分布的衰减长度不变而浓度改变,得到图 3 所示的 Ge 原子分布.

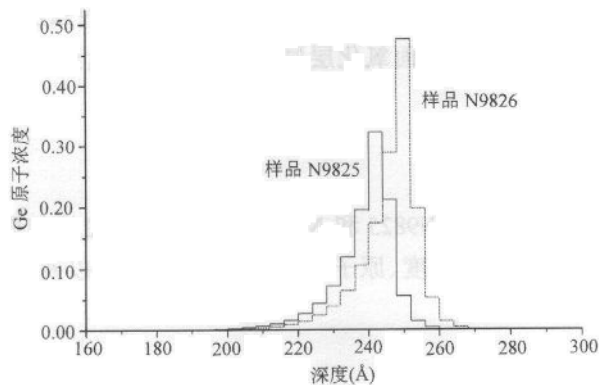


图 3 样品中 Ge 原子的浓度分布曲线

应该指出,Ge 原子沿衬底方向的分布是由于扩散和 Si 晶体表面的粗糙度造成的,应接近高斯分布,但为了便于比较其与生长方向上衰减长度的差别,我们在上面的模拟中,将沿衬底方向 Ge 原子的分布形式也取为指数分布.在分布宽度仅为 3Å 的情况下,高斯分布和指数分布形式造成的原子分布差别及其对模拟曲线的影响是很小的^[12].

5 结论

同步辐射 X 射线反射方法对超薄异质结构的微结构表征是十分有效的,可以以较高的精度测量原子的深度分布. 400°C 温度下,Ge 原子的表面偏析所造成 Ge 原子指数分布的衰减长度约为 8Å ,表明此温度下的 Ge 原子的表面偏析并不严重.

参考文献 (References)

- 1 CHANG I. L., Ploog K. *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, Martinus Nijhoff Publishers, 1985
- 2 Slijkerman W F J et al. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**:5105
- 3 Izumi K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**:1772
- 4 Gossmann H-J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:312
- 5 XIU Li-Song et al. *Chinese Science Bulletin*, 1996, **41**(7):559—562
- 6 JIANG X, ZHENG W, WU J et al. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, **66**:1694—1695; ZHENG W, JIANG X et al. *Nucl. Instrum. and Meth.*, 1997, **B129**:543—547
- 7 LU X, JIANG Z, HUANG D et al. *J. Cryst. Growth*, 1996, **158**:169
- 8 JIA Q, ZHENG W, WANG Z, WANG J et al. *Acta Physica Sinica (Oversea edition)*, 1998, **7**:695
- 9 JIA Quan-Jie, JIANG Xiao-Ming, JIANG Zui-Min. *Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing*. 1998, **34**(8):3 (in Chinese)
(贾全杰,姜晓明,蒋最敏. *理化检验(物理分册)*. 1998, **34**(8):3)
- 10 ZHOU X, and CHEN S. *Phys. Rep.*, 1995, **257**:223
- 11 Parratt. *Phys. Rev.*, 1954, **95**:359
- 12 ZHENG Wen-Li. *Study of Performance of Beamline 4W1C at Beijing Synchrotron Radiation Facility and Study of Ge Thin-layer Structure by Synchrotron Radiation*. Master's Degree Thesis of Institute of High Energy Physics, CAS, 2000 (in Chinese)
(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*. 中国科学院高能物理研究所硕士学位论文, 2000)

Study of Ge Thin Heterostructures by Synchrotron Radiation X-Ray Reflection *

ZHENG Wen-Li JIA Quan-Jie JIANG Xiao-Ming

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

JIANG Zui-Min

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract Synchrotron radiation X-ray reflection method is used to study the depth distribution of Ge atoms in Si crystals caused by surface segregation during the MBE growth. The distribution of Ge atoms in Si crystal is found to have asymmetric exponential shape by simulating the experimental reflectivity based on X-ray reflection theory and Parratt method. The distribution decay lengths forward and backward along the growth direction are obtained as 8 Å and 3 Å, respectively, and do not change with different thicknesses of the Ge layers. The influences on X-ray reflectivity of different parameters, such as the thickness of the Si cap layer, the decay length, the surface roughness, and the thickness of SiO₂ over the surface are discussed briefly.

Key words heterostructure, synchrotron radiation, x-ray reflectivity, surface segregation

Received 12 January 2001, Revised 17 April 2001

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