

南京大学

硕士学位论文

半导体异质结构AlGa_N/Ga_N, Si/Ge的X射线衍射与散射研究

姓名：徐金

申请学位级别：硕士

专业：凝聚态物理

指导教师：吴小山

20050520

摘 要

X 射线是一种波长在 0.01 ~ 100 Å 范围的电磁波, 能够被材料吸收和散射。被材料散射的 X 射线携带着材料的结构信息, 可以用来分析材料的结构特征。不同的收集和处理实验数据的方法形成了不同的 X 射线散射实验技术。众所周知, 材料的成份、微观组织结构和性能是密切相关的三个方面, 人们通过对微观组织结构的了解来指导材料的制备和加工过程。

Al_xGa_{1-x}N/GaN 异质结构是发展高温、高频、高功率电子器件的最重要也是最基本的结构, 深受国际上的关注。同样的, 纳米结构的 Si/Ge 超晶格或 Si-Ge 合金由于其优异的光电特性近年来受到人们的青睐。因此, Al_xGa_{1-x}N/GaN 异质结构材料、纳米结构的 Si/Ge 超晶格或 Si-Ge 合金材料与器件的研究已成为当前半导体科学与技术研究的前沿领域和热点。

本论文主要采用多种 X 射线散射实验技术, 结合透射电子显微镜方法等测量手段, 研究了变温情况下应变 Al_xGa_{1-x}N/GaN 异质结构的应变和弛豫状态以及 Si/Ge 超晶格、纳米结构的应变弛豫和界面情况, 主要获得了如下结果:

(1) 利用高分辨 X 射线衍射方法测量了用 MOCVD 方法制备的调制掺杂 Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 异质结构, 研究了不同温度情况下异质结构的晶格应变及其弛豫状态。结果表明, Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 异质结构的微应变从低温区的小的弛豫过渡到高温区的基本完全弛豫, 分为了三个线形区域。当样品表面沉积了一层钝化层后, 研究结果也有微小的变化: 应变弛豫的温度变化率发生了改变, 并且三个线性区域的温度边界也与表面没有钝化层的情况不同。无论样品表面有无钝化层, 研究结果都显示, Si 在 Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 异质结构样品中是均匀分布的, 外延薄膜和衬底之间的热膨胀系数的差异是引起异质结构晶格应变弛豫和温度的变化关系发生改变的主要原因。而样品表面沉积钝化层后, 晶格应变弛豫和温度的变化关系的改变, 也与外延薄膜的热膨胀系数发生改变有关; 同时, 也与表面的钝化层 Si₃N₄ 与 n-AlGa_xN 界面应变弛豫状态有关。

(2) 利用 X 射线衍射、掠入射 X 射线镜面反射、偏置镜面 X 射线反射, 结合透射电子显微镜技术对低温下用分子束外延(MBE)技术生长的 Si/Ge 应变超晶格的界面情况进行了研究。结果显示, Si/Ge 超晶格表面是光滑的, 并没有 Si-Ge

的岛状结构出现, 表面的粗糙度小于 3 Å。因为 Si/Ge 界面的 Ge 和 Si 发生了组分混合, 由于 Si 和 Ge 之间的晶格错配, 产生了很大的晶格应力, 导致了低温下生长的 Si/Ge 超晶格的 Ge 亚层的下方形成了一层 Ge-Si 混合茅屋顶型结构。Ge-Si 反转茅屋顶型结构的形成和 Ge 亚层的厚度有关; 而最适宜 Ge-Si 反转茅屋顶型结构生长的 Ge 亚层的厚度为 38Å。Ge-Si 茅屋顶型结构的形成可能和 Si 和 Ge 之间很大的晶格错配所引起的应力有关。

Abstract

X-ray is the electromagnetic wave with wave length between 0.01 and 100 Å. It can be used to characterize the structure of materials based on the interaction between X-ray and materials. Many different techniques are set up in terms of the absorption and scattering of X-ray by materials. It is well known that there exist strong correlations between the composition, microstructure and properties of materials. To design materials with special properties, it is essential to obtain the detailed structural information for the fabrication of materials.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures are currently the most important and the most essential structures for developing electronic devices for high temperature, high frequency and high power application. Meanwhile Si/Ge superlattices or Si-Ge nano-structured alloys have recent great attention due to their attractive optical and electronic properties. Presently $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures and Si/Ge superlattice, Si-Ge nano-structure alloys based materials and devices have attracted a lot of interests.

In the present dissertation, the temperature dependence of strain and strain relaxation for AlGaN/GaN heterostructures and the mismatch-induced lattice strain and its relaxation, the interfacial structures of Si/Ge superlattices, Si-Ge nano-structure alloys were studied mainly by several X-ray scattering techniques, combined with transmission electron microscopy (TEM) method. The main results were listed as follows:

(1) Modulation-doped $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures of Si-doped $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ barrier (n-AlGaN) were deposited on (0001)-oriented sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) by atmosphere-pressure metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Symmetric reflection (0002) in different temperatures was measured by means of the high resolution X-ray diffraction (HRXRD). The results indicate that there are three linear areas when the microstructure changed from little strain relaxation in low temperature to totally full strain relaxation in high temperature. There is some

influence when a passive layer is deposited on the surface of the heterostructures, where the rate of strain relaxation in respect to temperature is changed, and the edge of three linearity areas vary with the temperature. All results indicate that the variation of the lattice strain for the heterostructures with the temperature relates to the difference of the crystal thermal expansion rate between the epitaxy layer and the substrate.

(2) Strained Si/Ge superlattices were grown at low temperature with solid source molecular beam epitaxy (MBE) technique. X-ray diffraction, grazing incident X-ray specular reflectivity, off-specular X-ray reflectivity, and TEM were applied to measure the interface of the Si/Ge superlattices. The fitted roughness and the thickness of the Ge-layer indicate that Ge may diffuse into Si-layer and form the groove islands at the Si/Ge interface. The results indicate that the surface of the Si/Ge superlattices is smooth, and there are no Si-Ge huts appearing on the surface. The roughness of the surface is less than 3 Å. Large lattice strain induced by lattice mismatch between Si and Ge is found to be relaxed because of the intermixing of Ge and Si at the Si/Ge interface. Si-Ge mixing huts can be formed beneath the Ge sublayers at Si/Ge superlattices grown at low temperatures. The formation of the Ge-Si inverted huts is related to the thickness of Ge sublayer. The optimum thickness of Ge sublayer for the growth of the Ge-Si inverted huts was found to be 38 Å. The formation of the Si-Ge huts may due to the release of the strain originated from large lattice mismatch between Si and Ge.

第一章 绪 论

近十几年来,在半导体科学与技术领域,由于纳米结构的 Si/Ge 超晶格或 Si-Ge 合金的优异的光电特性以及 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构在发展高温、高频、高功率电子器件中的重要运用,有关 GaN 和其掺杂异质结构宽带隙半导体材料以及应变 Si-Ge 合金材料的研究在如火如荼地展开。本章综述了调制掺杂 AlGaIn/GaN 异质结构薄膜和低温下生长的反转 Ge-Si 茅屋顶型结构薄膜的一般特性和研究概况,并说明了本研究论文选题的出发点和意义。

在半导体科学技术发展史上,一般将元素半导体 Si、Ge 称为第一代电子材料;将化合物半导体 GaAs、InP、GaP、InAs、AlAs 及其合金等称为第二代电子材料;宽禁带($E_g > 2.3 \text{ eV}$)半导体材料近年来发展十分迅速,成为第三代电子材料,主要包括碳化硅(SiC)、硒化锌(ZnSe)、氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)、立方氮化硼(c-BN)和金刚石等。

同第一、二代电子材料相比,第三代电子材料具有禁带宽度大、电子饱和漂移速率大、击穿场强大、介电常数小、导热性能好等特点,非常适合于制作抗辐射、耐高温、高频、大功率和高密度集成的电子器件,而利用其特有的禁带宽度,还可以制作蓝、绿光和紫外光的发光器件和光探测器件。

§ 1.1 III 族氮化物半导体材料的研究发展历史

传统的 III-V 族半导体材料在很多方面的应用受到限制,主要包括以下几方面:全色显示中使用的短波长发光器件,激光打印机,高密度信息存储体,以及水下通信设备。在未来的汽车引擎、电力传输系统和航空电子设备中,都需要用到高温、大功率晶体管,传统的 III-V 族半导体和硅半导体都不适合用来设计并制造蓝光和紫光波段的光电子器件,因为它们的禁带宽度不够大。而 GaAs 电子器件则不适合在高温下工作。相比之下,III 族氮化物比较适合应用于这些领域。III 族氮化物是直接带隙半导体,且具有较宽的带隙(InN 约为 0.8 eV , GaN 为 3.4 eV , AlN 为 6.2 eV)。由于具有较大的带隙和键能,III 族氮化物能够用来制作紫光、蓝光、绿光发光器件和高温晶体管。InN 和 AlN 能够与 GaN 形成三元合

金, 能够调整带隙宽度, 从而调节发光的波长。此外, III 族氮化物还可以用来制成量子阱和超晶格, 这在现代器件的制造过程中是非常重要的。以 ZnSe 为基础的半导体同样具有适合用于短波长光电子器件的宽带隙, 但是 II-VI 族半导体的键能较低。Landwehr 等人曾比较过几种不同半导体的键能^[1], GaN 中的键能为 2.3eV, 而 ZnSe 中的键能仅为 1.2eV。

1938 年, Inza 和 Hahn 就开始尝试合成 GaN。他们在热的 Ga 表面通过 NH₃, 得到了针状的 GaN, 1959 年, Grimmeiss 等人使用同样的方法制备出了小块的 GaN 晶体, 并且测量了它的全程(PL)谱。1969 年, Maruska 和 Tiecjen 使用化学气相沉积(CVD)的方法, 第一次在蓝宝石衬底上淀积得到了大面积的 GaN 晶体。在早期的 GaN 样品中, 背景载流子的浓度都相当高。有多种缺陷中心被认为会引起 n 型背景载流子, 例如被四个 Ga 原子包围的 N 空位表现为一个有效施主, 而残余的 O、Si 杂质也可能是施主。对此, 许多研究小组都发表了论文, 支持不同的模型, 到目前为比, 对于 GaN 样品制备过程中引起高电子浓度的机制, 仍然没有统一的结论。

Pankove 等人采用金属/ GaN:Zn / n-GaN (m-i-n 或 MIS)的结构第一次制备出了蓝光 GaN 发光二极管(LED), 通过改变 n-GaN 层 Zn 的掺杂浓度, 可以调节发光波长, 从而很容易得到蓝光和绿光。1971 年, Dingle 等人在 2K 温度下, 首次观测到了 GaN 晶体的受激辐射。直到 20 世纪七十年代后期, GaN 晶体的质量仍不够理想, 光学与电学测量的结果的可重复性都很差, 这些都限制了 III 族氮化物的研究过程。

生长高质量的 GaN 外延层的研究工作是由 Yoshida 等人开始的, 他们第一次在生长过程中采用了两步生长的方法。1983 年他们的研究结果表明, 在 GaN 和蓝宝石衬底之间加入一层 AlN 缓冲层(buffer layer), 可以提高 GaN 层的材料质量。1988、1989 年, Akasaki, Amano 等人对两步生长方法进行了研究与改进。第一步在较低的温度下(~500℃), 在蓝宝石衬底上生长一层薄的 AlN 缓冲层; 第二步在缓冲层上生长 GaN 层, GaN 层的生长温度要比缓冲层高的多。

Amano 等人还第一次制备得到了 p 型 GaN 材料。由于掺 Mg 的 GaN 层电阻很大, Amano 等人着重研究掺 Mg 的 GaN 材料的阴极发光(CL)特性。他们发现电子发射对于 GaM:Mg 材料的性质有两方面的影响: 第一, 把发光强度提高了

两个数量级；第二，材料变成 p 型导电。研究表明，只有样品顶部电子穿透的部分变为导电，这表明是低能电子束发射(LEEBL)导致了 p 型导电。Akasaki 等人也发现，在掺 Mg 的 GaN 中，Mg 作为受主，其激活能为 160meV。

正如前面提到的，异质结技术在发光二极管(LED)、激光器(LD)和场效应晶体管(FET)的制造工艺中，是最为关键的。在异质结构中，需要用到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层。第一个 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层状结构是 Khan 在 1990 年生长得到的。1993 年，Nakamura 等人第一次生长得到了 InGaN/GaN 层状结构。电镜研究结果表明，在质量最好的 GaN 外延材料中，缺陷密度仍然很大，约为 10^{10}cm^{-2} [3]。

到 20 世纪 90 年代中期，由于积累了许多相关的知识与技术经验，设计与制备 III 族氮化物器件的过程开始变得很快。在 1989 年，Akasaki 等人制成了第一个 p-n 结型 GaN 发光二极管[4-5]；在 90 年代中期，Nakamura 和他在 Nichia 实验室的同事们使蓝光和绿光 LED 的工艺达到了商业化程度，Nakamura 及其合作者发表了几篇关于基于 GaN 材料的 LED 和 LD 的综述文章[6-10]；Khan 等人提出了 GaN 的表面发射模型[11]；Kim 等人测量了 GaN 的光学增益[12]；接下来有大量的关于激光器的论文发表[13-15]。

Akasaki 及其合作者在 1995 年第一次制成了 injection 蓝光激光器[16]；Nakamura 等人在 1996 年报道制成了二极管蓝光激光器，引起了激光器性能的飞速提高；Akasaki 等人也在 1996 年制成了波长为 376nm 的紫光激光器[17]，这是有史以来波长最短的 injection 激光器；1998 年，Nakamura 制成了工作在~400nm 波段，寿命超过 6000 小时的室温 cw 激光器。

同时，GaN 场效应晶体管的研究与制备也在进行之中。1994 年，制备出了以 p 型 6H SiC 为衬底，n 型 GaN 为发射层（有源层）的异质结双极型晶体管。同时，在蓝宝石衬底和 SiC 衬底上的异质结场效应晶体管的制备发展迅速[18-20]。由于 SiC 具有更高的热传导性能，在 SiC 衬底上制备的场效应晶体管从理论上来看，应该具有更好的性能。

表 1.1 III 族氮化物材料器件研究的发展历史^[2]

年代	事件	完成人
1969	GaN by HVPE	Maruska and Tietjen
1971	MIS LED	Pankove <i>et al.</i>
	GaN by MOCVD	Manasevit <i>et al.</i>
1974	GaN by MBE	Akasaki and Hayashi
1983	AlN intermediate layer by MBE	Yoshida <i>et al.</i>
1986	Specula films using AlN buffer	Amano <i>et al.</i>
1989	<i>p</i> -type Mg-doped GaN by LEEBI, <i>p-n</i> LED	Amano <i>et al.</i>
1991	GaN buffer layer by MOCVD	Nakamura
1992	Mg activation by thermal annealing	Nakamura <i>et al.</i>
	AlGaIn/GaN 2D electron gas	Khan <i>et al.</i>
1993	GaN MESFET	Khan <i>et al.</i>
	AlGaIn/GaN HMET	Khan <i>et al.</i>
	Theoretical prediction of piezoelectric effect	Bykhovski <i>et al.</i>
1994	InGaIn/AlGaIn DH blue LED (1cd)	Nakamura <i>et al.</i>
	Microwave GaN MESFET	Binair <i>et al.</i>
	Microwave HFET, MISFET	Binair <i>et al.</i> , Khan <i>et al.</i>
	GaN/SiC HBT	Pankove <i>et al.</i>
1995	AlGaIn/GaN HEMT by MBE	Ozgur <i>et al.</i>
1996	Doped channel AlGaIn/GaN HEMT	Khan <i>et al.</i>
	Ion-implanted GaN JFET	Zolper <i>et al.</i>
	340V V_{GD} AlGaIn/GaN HEMT	Wu <i>et al.</i>
	1st blue laser diode	Nakamura and Fosal
1997	Quantification of piezoelectric effect	Asbeck <i>et al.</i>
	AlGaIn/GaN HEMT on SiC	Binair <i>et al.</i> , Ping <i>et al.</i>
	1.4W@4GHz	Gaska <i>et al.</i>
	0.85W@10GHz	Thibeault <i>et al.</i> Siram <i>et al.</i>

	3.1 W/mm@10GHz	Wu <i>et al.</i>
1998	3.3 W@10GHz	Sullivan <i>et al.</i>
	p-n junction in ELO GaN	Kozodoy <i>et al.</i>
	HEMT in ELO GaN	Mishra <i>et al.</i>
	6.8 W/mm (4 W) @10GHz HEMT on SiC	Sheppard <i>et al.</i>
	10^{-4} Hooge factor for HEMT on SiC	Levinshtein <i>et al.</i>
	1st AlGaIn/GaN HBT	McCarthy <i>et al.</i>
		Ren <i>et al.</i>
	1st GaN MOSFET	Ren <i>et al.</i>

§ 1.2 III 族氮化物的基本性质

III 族氮化物包括 InN、GaN、AlN 及其三元合金，它们的基本性质见表 1.2。

表 1.2 III 族氮化物的相关参数^[2]

	单位	GaN	AlN	InN
晶体结构		纤锌矿	纤锌矿	纤锌矿
密度	g/cm	6.15	3.23	6.81
横向常数(C_1)	dyn/cm ²	4.42×10^{11}	4.42×10^{11}	4.42×10^{11}
纵向常数(C_2)	dyn/cm ²	2.65×10^{11}	2.65×10^{11}	2.65×10^{11}
横向声速	cm/s	2.68×10^5	3.70×10^5	2.55×10^5
纵向声速	cm/s	6.56×10^5	9.06×10^5	6.24×10^5
静态介电常数		8.9	8.5	15.3
高频介电常数		5.35	4.77	8.4
能隙(G valley)	eV	3.39	6.2	~0.8
电子有效质量 (G valley)	m_e	0.20	0.48	0.11
畸变势	eV	8.3	9.5	7.1
极化光子能量	meV	91.2	99.2	89.0
压电常数 e_{14}	C/m ²	0.375	0.92	0.375

压电常数 e_{15}	C/m ²	----	-0.58	----
压电常数 e_{31}	C/m ²	----	-0.48	----
压电常数 e_{33}	C/m ²	----	1.55	----
谷间耦合系数	eV	91.2	99.2	89.0
晶格常数, a	Å	3.189	3.11	3.54
晶格常数, c	Å	5.185	4.98	5.70
电子迁移率	cm ² /Vs	1000 (体) 2000(二维电子气)	135	3200 (体)
空穴迁移率	cm ² /Vs	30	14	
空穴寿命	ns	~7	----	----
空穴散射长度(300K)	m	~0.8×10 ⁻⁶	----	----
非抛物线常数	(eV) ⁻¹	0.189	----	0.419
饱和速率	cm/s	2.5×10 ⁷	1.7×10 ⁷	2.5×10 ⁷
峰值速率	cm/s	3.1×10 ⁷	1.7×10 ⁷	4.3×10 ⁷
峰值速率场强	kV/cm	150 (455)	450	67
击穿场强	V/cm	>5×10 ⁶		
轻空穴质量	m_e	0.259	0.471	
热传导系数	W/cmK	1.5	2	
熔点	℃	>1700	3000	1100

III 族氮化物是直接带隙半导体, 其禁带宽度从 InN 的约 0.8eV 到 GaN 的 3.4eV 再到 AlN 的 6.2eV。它们易于形成三元和多元合金 InGaIn, AlGaIn 等, 相应波长范围覆盖了红、黄、绿、蓝、紫和紫外光谱范围。采用 Al_xGa_{1-x}N 或 GaN 做势垒层和覆盖层, GaN 或 InGaIn 做有源层制备的异质结、量子阱和超晶格, 对于制造先进的半导体器件十分重要。InGaIn 量子阱对于制造发光器件是不可缺少的, 因为在 GaN 有源层中并入少量 In 能显著地增加发光效率。其它的宽带隙半导体如 ZnSe 等 II-VI 族半导体材料, 其带隙宽度也适合于短波长光电子器件应用, 但是 II-VI 族宽带隙半导体的化学键强度比较低。III 族氮化物的 n 型掺杂和 p 型掺杂都已实现。GaN 的低场电子和空穴迁移率尽管比 GaAs 要低, 但还都

比较适合应用。报道 n 型 GaN 室温下的最高迁移率为 $900\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[18], Monte-Carlo 模拟预言值比这个值要高一些^[19-20]。Gaska 等人报道了 300K 时在 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构中, 二维电子气(2DEG)迁移率高达 $2019\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[21], Smorchkova 等人报道了低温下(13K)的最高迁移率达 $51700\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[32]。Monte-Carlo 模拟表明电子的峰值速度约 $3\times 10^7\text{cm/s}$, 饱和速度为 $1.5\times 10^7\text{cm/s}$, 两个值都比 Si 和 GaAs 中的值要大许多^[20]。氮化物具有良好的热导率^[24]。根据 Binari 和 Dietrich^[18]以及 Duboz 和 Khan^[22]的讨论, III-V 半导体不仅能工作于高温, 而且能工作于恶劣的环境。由于氮化物能耐环境高温, 可使器件的一些制备工艺更简单。GaN 具有高的击穿场强, Si 的击穿场强为 $2\times 10^5\text{V/cm}$, GaAs 为 $4\times 10^5\text{V/cm}$, GaN 则为 $3\times 10^6\text{V/cm}$ 。在大功率器件的研制中这样高的击穿场强是必要的^[23]。

§ 1.3 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料与器件的研究进展

目前, GaN 基材料和器件的应用主要分为两个方面: (一) 短波长光电子器件, (二) 高温、高频、大功率电子器件。以 InGaN 作为有源层的异质结构体系(InGaN/GaN 和 InGaN/AlGaIn 异质结构)是 GaN 基发光二极管(LEDs)、激光二极管(LDs)等光电子器件的基本结构^[2, 10, 24-26], 而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构体系则是发展 III 族氮化物电子器件的最重要也是最基本的结构。表 1.3 列出了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, SiC 与传统砷化物晶体管的材料特征参数。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构相关的基本物理性质和目前围绕着 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料和器件研究的热点问题主要包括以下几个方面: (一) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料生长; (二) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构中的极化效应、能带结构与二维电子气; (三) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构中的表面态以及界面结构。

表 1.3 AlGaAs/GaAs、4H-SiC 和 AlGaN/GaN 晶体管的材料参数^[2]

	AlGaAs/GaAs	4H-SiC	AlGaN/GaN
最大薄层载流子浓度(cm^{-2})	$2\cdot 3\times 10^{12}$	n/a	$1\cdot 5\times 10^{13}$
击穿场强($\times 10^5\text{V/cm}$)	4	20	33
二维电子气迁移率(cm^2/Vs)	8500	n/a	2000

饱和电子速率($\times 10^7 \text{cm/s}$)	1.0	2.0	2.2
热传导系数(W/cmK)	0.53	4.9*	1.3**
压电系数(C/m^2) e_{31}	0.093		-0.36
压电系数(C/m^2) e_{33}	-0.185	0.2	1.0

* 此数据对应于非掺杂 SiC, 掺杂或半绝缘 SiC 的热传导系数为 3.3W/cmK.

** 此数据对应于高位错 GaN, 低位错的热传导系数理论值为 1.7W/cmK [G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solid.* **34**, 321(1973)].

§ 1.3.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料生长

A. 衬底选择

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构主要生长在蓝宝石或 SiC 衬底上。目前, 蓝宝石衬底在 III 族氮化物的生长中使用最广泛, 蓝宝石衬底上 III 族氮化物的生长技术也相对成熟。大面积高质量的蓝宝石衬底相对容易以较低的价格得到。此外, 蓝宝石衬底透明, 具有六方对称, 处理方便, 生长前清洗要求简单, 耐高温。蓝宝石衬底的缺点是导热性能较差, 且为绝缘, 其解理面与外延的 GaN 不一致等。SiC 衬底也是较为常用的一种衬底。SiC 衬底与 GaN 的晶格失配率仅为 4%, 比蓝宝石的 14% 小得多, 热导率比蓝宝石要高, 且导电性能良好, 更适合于制造大功率器件。现在的 SiC 衬底上的生长工艺还不成熟, 且价钱太贵, 因此两种衬底的器件在功率性能方面的差距不明显, 但随着工艺条件的完善以及成本的下降, SiC 衬底的优势会逐渐显示出来。

B. 生长方法

GaN 基材料的主要生长方法有: 金属有机化学气相淀积(MOCVD), 分子束外延(MBE), 氢化物气相外延(HVPE)。其中, MOCVD 为 III-V 族化合物半导体光电子器件和电子器件生产中的主流技术。在商业化 III-V 器件应用中, MOCVD 生长技术由于基于它的各种器件的成功和其在大规模制造中的潜力, 已成为首选的生长技术。

(1). HVPE: HVPE 技术, 以 GaCl_3 为 Ga 源, NH_3 为 N 源, 在 1000 $^\circ\text{C}$ 左右时在蓝宝石衬底上可以快速生长质量较好的 GaN 材料。HVPE 方法生长 GaN 的

主要优点有: (a) 生长速度快; (b) 能生长出高质量的 GaN 材料, 位错密度可低到 10^4cm^{-2} ; 本底载流子浓度可低到 10^{14}cm^{-2} ; (c) 在常压下生长, 无须真空系统, 设备简单, 操作十分方便。其缺点是很难精确控制膜厚, 反应气体对设备具有腐蚀性, 影响 GaN 材料纯度的提高。HVPE 主要应用于改进 MOCVD 或 MBE 方法生长的 LEDs 和 LDs 的结构, 以及自支撑 GaN 衬底的制备。

(2) MBE: MBE 技术, 直接以 Ga 或 Al 的分子束作为 III 族源, 以离化的 NH_3 为 N 源, 在衬底表面反应生成 III 族氮化物。该方法可以在较低的温度下实现 GaN 的生长, 有可能减少 N 的挥发, 从而降低本征 n 型载流子浓度。分子束外延生长 III 族氮化物的速度较慢, 可以精确控制膜厚, 但对于外延层较厚的器件 (如 LEDs, LDs) 的生长时间过长, 不能满足大规模生产的要求。

(3) MOCVD: MOCVD 技术, 以 III 族金属有机物为 III 族源, 以 NH_3 为 N 源, 在高温下 (通常 $>1000^\circ\text{C}$) 进行 III 族氮化物的生长。MOCVD 的生长速率适中, 可以比较精确地控制膜厚, 且产量比较高, 特别适合于大规模工业生产。

§ 1.3.2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的结构

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构有两个突出的优点, 使其在器件应用方面显示出巨大的应用价值。一是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构导带不连续性较大, 二是存在较强的自发极化和压电极化效应。二者都能有效地提高异质界面二维电子气 (2DEG) 浓度。III 族氮化物的压电系数很大, 见表 1.2。同时, Bernardini 等人预言了 III 族氮化物中自发极化系数也很大, 从 GaN 到 InN 再到 AlN 依次增加^[27]。这使 GaN 上 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层中的极化场高达 $\sim \text{MV}/\text{cm}$ ^[28-29]。

对于由 A, B 两种原子 (GaN 中为 Ga 原子和 N 原子) 所构成的纤锌矿结构, A、B 原子层的排列顺序在 $[0001]$ 和 $[000\bar{1}]$ 方向上是相反的, 相应的 (0001) 面和 $(000\bar{1})$ 面分别是 A 面和 B 面。对于在 $\{0001\}$ 面上 GaN 外延层和以 GaN 为基底的异质结构的生长来说, 原子是双层排列的, 一层是由阳离子 (Ga 原子) 构成的, 另一层是由阴离子 (N 原子) 构成的。因此在 GaN 的生长过程中, 基面可能是 Ga 面的, 也可能是 N 面的。对于 Ga 面, Ga 原子在 $\{0001\}$ 双层结构的顶端, 对应于 $[0001]$ 的极向 (在这里, 正方向或 $[0001]$ 方向是从 Ga 原子指向最近的 N 原子的方向)。Ga 面的 GaN 和 N 面的 GaN 在化学和物理性质上是不同的

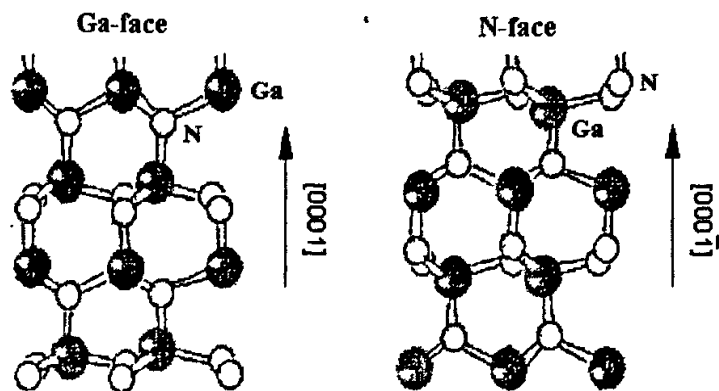


图 1.1 Ga 面和 N 面 GaN 结构示意图

§ 1.3.3 GaN 系列半导体薄膜

作为一种宽禁带半导体, GaN 系列 III 族氮化物材料包括 GaN、InN 和 AlN 以及由它们构成的多元合金 AlGaIn、InGaIn、AlInN 和 AlGaInN 等, 合金的带隙基本符合 Vegard 定理, 可以在 1.9~6.2 eV 之间调节^[30]。III 族氮化物宽禁带半导体材料因为宽禁带和高温稳定性等优良的特性使其在光电和高温器件领域有着诱人的应用前景^[31-34]。近年来的一系列重要突破^[35-38]使人们有理由相信 GaN 系列材料是继 Si 和 GaAs 系列材料之后又一种能对高技术领域产生重要影响的半导体材料。GaN 是被研究得最多的 III 族氮化物之一。GaN 有三种结晶类型, 分别是六方系的纤锌矿结构(h-GaN)、立方系的闪锌矿结构(c1-GaN)和立方系的岩盐矿结构(c2-GaN)。h-GaN 由两套六方密堆积结构沿 $\bar{c}$ 轴方向平移 $5c/8$ 套构而成, 每个晶胞中含有 12 个原子, 点阵常数为 $a=0.31892 \pm 0.00009$ nm, $c=0.51850 \pm 0.00005$ nm^[39]。c1-GaN 则由两套面心立方结构沿体对角线方向平移 $1/4$ 体对角线长度套构而成, 每个晶胞中含有 8 个原子, 点阵常数为 $a=0.452$ nm^[40]。通常情况下, GaN 体材料易结晶成稳定的 h-GaN, 而亚稳态的 c-GaN 可以外延生长于具有立方结构的基片上, 如 GaAs、3c-SiC、Si 及 MgO 等。在外加高压时 h-GaN 转变成 c2-GaN。

GaN 系列薄膜常用金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)和氢化物气相外延(HVPE)等方法沉积在不同取向的单晶基片上, 主要包括 α -Al₂O₃、Si、GaAs、NaCl、GaP、InP、SiC、W、ZnO、MgAl₂O₄、TiO₂ 和 MgO。

基片种类及其取向影响 GaN 外延层的晶体结构和能带结构^[34, 41-42]。近年来为降低 GaN 系列外延层中位错密度而采用的柔性基片技术和横向外延技术(ELOG)引起了人们的广泛关注,其中横向外延技术是目前唯一获得实际应用的技术,也是目前制备长寿命Ⅲ族氮化物注入式激光器的重大关键技术^[43]。

§ 1.4 Si/Ge 半导体薄膜

在二十世纪五十年代末期,人们对无应变的 Si-Ge 合金体材料产生了浓厚的兴趣。Si 和 Ge 都具有金刚石型晶体结构,二者可以形成无限替位式固溶体 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 。Dismukes 等人^[44]对整个 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金系的晶格常数在室温到 800℃ 范围内随温度的变化情况进行了精确测量,测量值与由 Vegard 定理给出的晶格常数值相差较小,所以常用 Vegard 定理来计算 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的晶格常数:

$$a_{\text{SiGe}} = (1-x)a_{\text{Si}} + xa_{\text{Ge}} \quad (1.1)$$

式中 $a_{\text{Si}}=0.5431 \text{ nm}^{[45]}$ 和 $a_{\text{Ge}}=0.56573^{[46]} \sim 0.56579 \text{ nm}^{[47]}$ 分别为高纯度单晶 Si 和单晶 Ge 的室温晶格常数。

二十世纪八十年代,分子束外延等先进外延生长技术使得在 Si 基片上生长高质量的应变 SiGe 薄膜成为可能。按(1.3)式的定义, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金与 Si 之间的晶格失配率为:

$$f = \frac{a_{\text{SiGe}} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Si}}} \times 100\% = 4.17x\% \quad (1.2)$$

上式表明可以通过合金组份 x 来人为调节二者之间的晶格失配率。通过改变薄膜的厚度、组份和生长工艺,包括采用一些带有不同缓冲层的基片,可以获得具有不同应变状态和应变弛豫程度的薄膜,这种应变状态将以非线性或非单调变化的方式影响 SiGe/Si 的电学和光学性质。这种光电性质的可控制变化以及与成熟的 Si 集成工艺之间的相容性使得 SiGe/Si 异质结构成为“能带工程”的首选材料。基于 SiGe/Si 异质结构的半导体器件可以广泛应用于振荡器、放大器、混频器、全球定位系统(GPS)以及微波、毫米波的军事通信领域^[48],因而十几年来 SiGe/Si 异质结构一直是半导体材料和器件领域研究的热点问题。

相比于常规 Si 基材料而言, SiGe 超晶格结构或 SiGe 合金的纳米结构(量子阱、量子点)表现出更为优良的光、电特性^[49-54]。因为量子禁闭效应, Si/Ge 纳米

微晶的光、电特性相对于普通的 Si-Ge 体材料有很大的不同。近期在晶体生长方面的进展使 Si/Ge 三维量子点和纳米微晶成为研究的焦点。

通常以在 500~700℃ 高温下 Stranski-Krastanow (SK) 模式制备的 Si/Ge 超晶格会在 Ge 层上方形成岛状 Ge 或 SiGe 量子点结构(或三维 Ge 团簇结构/纳米结构, 3D-Ge hut), 这些 Ge 岛具有多种形态, 包括茅屋顶型(hut)、金字塔型(pyramid)和圆丘型(dome), 这三种不同形态的 Ge 岛可以出现在同一个样品中, 而且后退火处理会使茅屋顶型和金字塔型的 Ge 岛向圆丘型转化^[55-59]。

近年来, 低温下生长了 Si/Ge 超晶格未观测到在 Ge 湿层上的突起 ("hut") 结构。Cheng 等人^[60]在低温 (260~450℃) 下用改进的 Stranski-Krastanow (SK) 方法生长的 Si/Ge 应变超晶格中发现一种新型的纳米结构, 横截面呈倒梯形状, 顶点指向基片, 他们将其命名为沟槽型岛(groove islands)。

虽然从电子电路集成的角度来看, 半导体器件和技术已逐步接近其物理极限, 人们的研究兴趣正逐步转向一门新兴学科——磁电子学, 但是作为一门一直保持勃勃生机的学科, 微电子学领域仍然包含着许多基础领域和应用研究方面的问题, 尤其是近十几年来发展迅速的 SiGe/Si 异质结构和 GaN 系列宽禁带半导体材料更是吸引着大量的科研人员去进行孜孜不倦的探索, 以期能大幅度提高微电子器件的性能。

§1.5 本论文研究内容

X 射线散射对于厚度从原子尺度到几十微米的薄膜是灵敏的, 可以分析单晶、多晶和非晶薄膜, 而且 X 射线散射方法是非破坏性的(对于除生物试样以外的其他样品而言), 所以在表征薄膜、多层膜和一维超点阵的微结构时, X 射线散射方法得到了越来越广泛的应用^[61-62]。利用高分辨衍射、掠入射镜面反射、横向漫散射和掠入射衍射等 X 射线散射方法, 结合透射电子显微术, 研究了 Si/Ge 超晶格的微结构和界面情况、调制掺杂 AlGaIn/GaN 异质结构薄膜的微结构和应变弛豫情况。

参考文献

- [1] G. Landwehr, A. Waag, F. Fiseher, H. J. Lugaucr, and K. Schull, *Physica E* **3**, 158 (1998).
- [2] S. J. Pearton, J. C. Zoiper, R. J. Shul, and F. Ren, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [3] S. S. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Stcigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995).
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [5] M. A. Khan, R. A. Skogman, and J. M. Van Hove, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1257 (1990).
- [6] S. Nakamura, *MRS Bull.* **22**, 29 (1997).
- [7] S. Nakamura, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 471-507.
- [8] S. Nakamura, in "Applications of LEDs and LDs" in *GaN*, edited by J. Pankove and T. D. Moustakas (Academic, New York, 1998), Vol. 1.
- [9] S. Nakamura, *Sel. Top. Quantum Electron.* **3**, 712 (1997).
- [10] S. Nakamura, *Science* **281**, 956 (1998).
- [11] M. A. Khan, D. T. Olsen, J. M. Van Hove, and J. N. Kuznia, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1515 (1990).
- [12] S. T. Kim, H. Amano. I. Akasaki, and N. Koide, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1535 (1994).
- [13] I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, S. Saki. T. Tanaka, and M. Koike. *Jpn. J. Appi. Phys. Part2* **34**, L1517 (1995).
- [14] K. Kim, W. R. L. Lambercht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **50**, 1502 (1994).
- [15] T. J. Schmidt, X. H. Yang, W. Shan, J. J. Song, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1820 (1996).
- [16] I. Akasaki, H. Amano, and I. Suemune, *Inst. Phys. Conf. Set.* **142**, 7 (1996).
- [17] I. Akasaki, S. Sota, T. Tanaka, M. Koike, and Amano, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1993).

- [18] S. C. Binari and H. C. Dietrich, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 509-534.
- [19] J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **83**, 4777 (1996).
- [20] B. Gelmont, K. Kim, and M. Shur, *J. Appl. Phys.* **74**, 1818(1993).
- [21] R. Gaska, J. W. Yang, A. Osinsky, Q. Chen, M. A. Khan, A. O. Oriov, G. L. Snider, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 707(1998).
- [22] I. Akasaki and H. Amano, *Tech. Dig. Int. Electron. Devices Meet.* **96**, 231(1996).
- [23] J. I. Pankove, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton(Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 1-9.
- [24] S. Nakamura, M. Senob, S. Naghama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **35**, 74 (1996).
- [25] S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **201**, 290 (2000).
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, I. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1568 (1997); S. Nakamura et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 211 (1998).
- [27] F. Bernardini, V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
- [28] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222(1999).
- [29] O. Ambacher, B. Fount, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimant, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
- [30] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [31] J.A. Moriarty and S. Krishnamurth, *J. Appl. Phys.* **54**, 1892 (1983).
- [32] T.P. Pearsall, J. Bevk, L.C. Feldman, J.M. Bonar, J.P. Mannaerts, and A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729 (1987).
- [33] D.J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [34] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*

- 65, 1020 (1990).
- [35] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [36] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [37] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1868 (1995).
- [38] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1568 (1997).
- [39] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1454 (1992).
- [40] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, David J. Smith, W.J. Choyke, and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).
- [41] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [42] D.E. Lacklison, J.W. Orton, I. Harrison, T.S. Cheng, L.C. Jenkins, C.T. Foxon, and S.E. Hooper, *J. Appl. Phys.* **78**, 1838 (1995).
- [43] 张荣, 顾书林, 沈波, 修向前, 卢佃清, 施毅, 郑有焯, 王占国, *铁道师院学报* **19**, 1 (2002).
- [44] L.P. Dismukes, L. Ekstrom, and R.J. Paff, *J. Phys. Chem.* **68**, 3021 (1964).
- [45] D. Windisch and P. Becker, *Phys. Status Solidi A* **118**, 379 (1990).
- [46] O. Brümmer, V. Alex, and G. Schulze, *Ann. Phys.(Germany)* **28**, 118 (1972).
- [47] J.F.C. Baker and M. Hart, *Acta Crystallogr. A* **31**, 364 (1975).
- [48] 盛柏桢, 程文芳, *微电子技术* **30**, 4 (2002).
- [491] J.A. Moriarty and S. Krishnamurth, *J. Appl. Phys.* **54**, 1892 (1983).
- [50] T.P. Pearsall, J. Bevk, L.C. Feldman, J.M. Bonar, J.P. Mannaerts, and A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729 (1987).
- [51] D.J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [52] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*

- 65, 1020 (1990).
- [53] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, D. Bouchier, L. Vervoort, and J.M. Lourtioz, *Phys. Rev. B* **60**, 5851 (1999).
- [54] F. Liu, F. Wu, and M.G. Lagally, *Chem. Rev.* **97**, 1045 (1997).
- [55] T.I. Kamins, E.C. Carr, R.S. Williams, and S.J. Rosner, *J. Appl. Phys.* **81**, 211 (1997).
- [56] M. Goryll, L. Vescan, K. Schmidt, S. Mesters, and H. Lüh, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 410 (1997).
- [57] V.A. Markov, H.H. Cheng, Chih-ta Chia, A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov, K.S. Zhuravlev, A.B. Talochkin, E. McGlynn, and M.O. Henry, *Thin Solid Films* **369**, 79 (2000).
- [58] M. Kästner and B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2745 (1999).
- [59] Y. Wakayama, G. Gerth, P. Werner, U. Gösele, and L.V. Sokolov, *J. Cryst. Growth* **231**, 474 (2001).
- [60] H.H. Cheng, C.T. Chia, V.A. Markov, X.J. Guo, C.C. Chen, Y.H. Peng, and C.H. Kuan, *Thin Solid Films* **369**, 182 (2000).
- [61] P.F. Fewster, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1339 (1996).
- [62] 杨传铮, *物理学进展*, **19**, 183 (1999).

第二章 材料的 X 射线表征方法

本章主要介绍了材料结构的 X 射线散射表征方法。包括常规 X 射线衍射、高分辨 X 射线衍射、掠入射 X 射线和 X 射线漫散射等技术。

§ 2.1 常规 X 射线衍射技术

X 射线是一种波长在 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ 范围的电磁波, 能够被材料吸收和散射。X 射线被材料吸收后能激发材料的荧光效应或俄歇效应, 可以利用这两种效应进行荧光光谱分析和表面结构分析。材料对 X 射线的散射分为相干散射和非相干散射。散射 X 射线携带着材料结构方面的信息, 可以用来分析材料的结构特征。

晶体对 X 射线的衍射来源于晶体结构的周期性和 X 射线的波动性。通常用衍射几何理论和衍射强度理论处理 X 射线衍射问题。衍射几何理论解决的是衍射射线的方向问题, 用著名的 Bragg 方程来描述, 另外几种等效的表达形式是 Laue 方程和 Ewald 图解方法。衍射几何理论包含了晶胞对称性和晶胞参数等结构信息。根据晶体结构完美程度的不同, 可以分别用运动学理论和动力学理论来处理晶体对 X 射线衍射的强度问题。运动学理论适用于理想不完整晶体, 动力学理论适用于理想完整晶体, 实际晶体不可能是理想状态, 总是介于二者之间。一般认为, 晶粒内部镶嵌块尺寸小于 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 的粉末多晶体可以近似看成是理想不完整晶体, 可以用运动学理论处理, 而对于发育完整的晶体, 如硅, 锗等半导体, 最好应用衍射强度的动力学理论来处理相关问题。

在常规 X 射线衍射实验($\theta/2\theta$ 扫描)中, 人们记录的是倒易空间(衍射空间)的衍射强度在实空间的一维投影, 即通常所说的 $I \sim 2\theta$ 衍射谱。衍射谱可以提供给人们三个信息: 衍射峰的位置、强度和形状。对衍射谱的分析可以给出诸如晶体材料的物相种类和含量、晶胞参数、晶格应力与应变以及织构等方面的信息, 利用 X 射线衍射还能描述非晶态物质的结构特征。

作为一种无损检测手段(对于除生物试样以外的其他样品而言), X 射线相关实验方法特别是 X 射线衍射技术在物理学、材料学、冶金学、矿物学、生命科学、医学等领域和工业生产相关部门得到了越来越广泛的应用, 已经成为一种不可缺少的分析手段。

§ 2.2 高分辨 X 射线衍射

普通双晶衍射仪是一种具有较高精密度和分辨率的 X 射线衍射装置, 其中包括一个晶格高度完整的单色器晶体(参考晶体)。入射的 X 射线束首先经过第一晶体(单色器晶体)一定晶面衍射后, 照射到第二晶体(样品晶体)。若将第一晶体固定在某一位置时, 入射光束中只有一定波长的 X 射线能够在很小的角度范围内符合 Bragg 定律而发生衍射, 因而得到近单色、近平行并受到偏振化的窄反射线束, 作为第二晶体的入射线束。第二晶体和计数器在衍射位置附近分别以 $\Delta\theta$ 及 $\Delta 2\theta$ 角度摆动(一般 $\Delta\theta$ 摆动幅度不很大时, 则将计数器固定在 2θ 位置, 但将其前面的光阑充分打开), 就形成通常的双晶衍射仪, 测量得到的曲线称为摇摆曲线(rocking curve)。X 射线双晶衍射技术是一种有效的测量应变层厚度、应变层体系中应变弛豫情况且不损伤样品的方法, 在半导体异质结构的研究中得到广泛应用。

随着半导体薄膜制备技术的提高和对薄膜应变研究的深入, 普通双晶衍射仪已难以胜任人们对角度分辨率和强度分辨率提出的更高要求。因此, 近年来高分辨衍射仪及相关实验技术得到了快速发展。如图 2.3 所示, 高分辨衍射仪使用了双晶四反射单色器来取代普通双晶衍射仪的单一单色器晶体, 提高了入射 X 射线的平行性和单色性。单色器的排列形式为(+n, -n, -n, +n)。在普通双晶衍射仪中, 单色器晶体的 Bragg 角与样品晶体的 Bragg 角相差越大, 由于色散的影响,

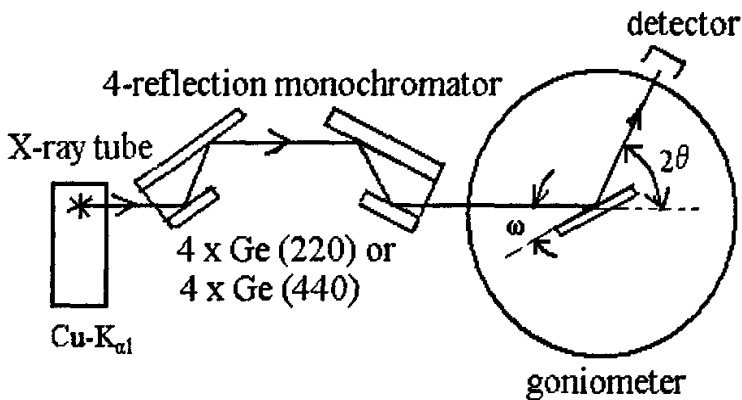


图 2.3 高分辨衍射仪装置示意图

衍射仪的分辨率就越差^[1-2]。在高分辨衍射仪中, 双晶四反射的单色器排列可以

消除这一缺点, 样品和衍射晶面的变化一般不会影响衍射仪的分辨率^[3-4]。高分辨衍射仪常使用 Ge(220)或(440)以及 Si(111)作为单色器晶体。

Siemens D5000 高分辨 X 射线衍射仪使用高质量的 Ge 单晶作为单色器, 排列方式为双晶四反射(220)。在探测器前方还可以加入一个高质量 Ge(220)晶体作为分析晶体, 可以用来做倒易空间二维扫描分析。样品 ω 扫描的精度, 由于采用了先进的光学编码技术, 可达到每步 0.0002° ($\approx 0.72''$)。Siemens D5000 高分辨 X 射线衍射仪的测角仪可进行 ω 扫描、 χ 扫描、 Φ 扫描、 2θ 扫描以及 x 方向扫描。利用它可以测量材料的摇摆曲线、倒易空间 Mapping 以及掠入射 X 射线镜面反射率等, 还可以利用 Bond 方法精确测量点阵参数。

记 $\bar{q}$ 为倒易空间中相对于严格满足 Bragg 条件的倒易阵点的偏移量, 其坐标为 (q_y, q_z) , q_y 和 q_z 分别为 $\bar{q}$ 沿垂直和平行于衍射矢量方向的分量, 其值为^[5]:

$$q_y = \frac{1}{\lambda} \{ \sin \omega \Delta \omega - \sin(\varphi - \omega) (\Delta \varphi - \Delta \omega) \} \quad (2.1a)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} \{ \cos \omega \Delta \omega + \cos(\varphi - \omega) (\Delta \varphi - \Delta \omega) \} \quad (2.1b)$$

式中 ω 和 $\varphi - \omega$ 分别为入射线和衍射线与样品表面的夹角, $\Delta \omega$ 、 $\Delta \varphi$ 则分别为入射线、衍射线相对于各自 Bragg 条件位置的偏移量(小量)。对于对称反射情形, $\omega = \theta_B$, $\varphi - \omega = \theta_B$, 式(2.1)成为:

$$q_y = \frac{1}{\lambda} \sin \theta_B (2 \Delta \omega - \Delta 2\theta) \quad (2.2a)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} \cos \theta_B \Delta 2\theta \quad (2.2b)$$

对于掠入射非对称反射, $\omega = \theta_B - \phi$, $\varphi - \omega = \theta_B + \phi$, 对于掠出射非对称反射, $\omega = \theta_B + \phi$, $\varphi - \omega = \theta_B - \phi$, 这里 θ_B 是样品某一衍射晶面的 Bragg 角, ϕ 为衍射晶面与样品表面的夹角。

由式(2.2)可知, 当设定探测器在严格的 Bragg 位置, 即 $\Delta 2\theta = 0$, 样品扫描(ω

扫描, 横向扫描)时得到的是沿倒易空间水平方向的信息, 反映的是样品在同一晶面间距时, 晶体的取向差, 也就是反映了样品的镶嵌结构等情况。当样品与探测器以 1:2 的角速度匹配扫描($\theta/2\theta$ 扫描)时, 测量得到的是倒易空间中沿 $\bar{q}_z$ 方向的散射强度分布, 能反映晶面间距变化的情况, 从而可以确定应变、晶格失配及应变弛豫等信息。

§ 2.3 掠入射 X 射线技术

§ 2.3.1 掠入射 X 射线衍射

波长为 λ 的 X 射线在材料中的折射率为^[6]:

$$n = 1 - \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 (f_0 + f' + if'') = 1 - \delta - i\beta \quad (2.3)$$

$$\delta = \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 (f_0 + f') \quad (2.4)$$

$$\beta = \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 f'' = \frac{\mu}{4\pi} \lambda \quad (2.5)$$

式中 $r_e = e^2/mc^2$ 是电子经典半径, N_A 是阿伏伽德罗常数, A 是平均原子量, λ 是 X 射线波长, ρ 是质量密度, f_0 是原子散射因子, 表示原子对 X 射线的散射能力, f' 和 f'' 分别是 f_0 的色散和吸收修正项。 μ 是材料对 X 射线的线吸收系数, 与 X 射线的波长 λ 有关。将典型的数据代入式(2.4)和(2.5), 计算表明 δ 和 β 的值为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 量级, 所以 X 射线在一般介质材料中的折射率略小于 1。由折射定律可知, 当 X 射线以小于某个临界角度的入射角 α_c 从真空投射到介质表面时会发生外全反射现象, 该临界角表示为:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{N_A r_e \rho Z}{\pi A}} \lambda \quad (2.6)$$

式中略去了对原子散射因子的色散修正项 f' , 并取 $f_0 = Z$ (原子序数)。对 Si 单晶体材料, 波长为 1.54 Å 的 X 射线的临界角 $\alpha_c = 0.223^\circ$ 。

在掠入射情况下, 可以用平面波的简单情形来说明介质材料中的 X 射线电

场分布。当掠入射角 α_i 小于 α_c 时, 介质材料中垂直于表面的 $\bar{Z}$ 方向上, X 射线的波矢分量成为一个含有较大虚部的复数, 这个虚部使得介质材料中的电场沿 $\bar{Z}$ 方向急速衰减。需要指出的是, 这种衰减不是由于吸收造成的。此时, 介质材料内部的 X 射线电场在垂直样品表面的 $\bar{Z}$ 方向是瞬逝波(evanescent wave), 而在平行样品表面的 $\bar{X}$ 方向上仍然是行波^[22]。在 $\bar{Z}$ 方向上的指数衰减长度(即 X 射线的穿透深度)为^[6]:

$$L = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\delta - \sin^2 \alpha_i}} \quad (2.7)$$

上式已略去了吸收的影响。在掠入射角 α_i 小于全反射临界角 α_c 的区域内, 介质材料中的 X 射线电场只集中在上式决定的穿透深度内, 大大提高了来自表面原子层信号的信噪比, 而材料体内的信息得到抑制。当 $\alpha_i > \alpha_c$ 时, 穿透深度取决于线吸收系数 μ , 可表示为:

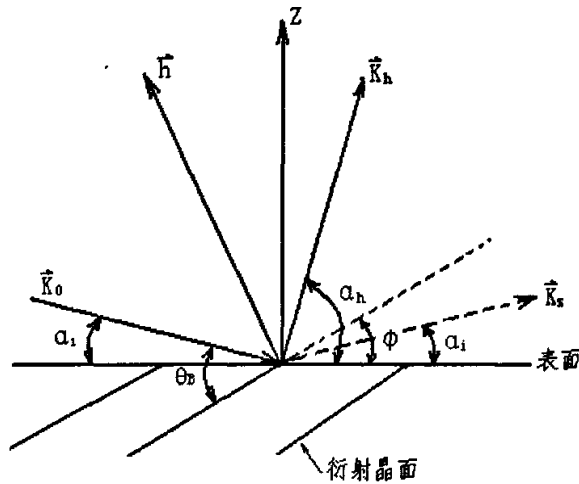
$$L = \frac{1}{2\mu} \sin \alpha_i \quad (2.8)$$

掠入射 X 射线衍射几何主要有两种^[6]: 共面极端非对称 Bragg 反射几何和非共面 Bragg-Laue 几何, 分别如图 2.4(a)和(b)所示。对于图(a)情形, 衍射晶面与样品表面形成近 Bragg 角, 入射线、镜面反射线和衍射线共面, 而对于图(b)情形, 衍射晶面与样品表面垂直, 衍射矢量位于样品表面, 入射线、镜面反射线和衍射线不共面, 但均与样品表面成一小的角度($\sim \alpha_c$)。衍射矢量也可以与表面成一小的角度, 这时衍射晶面与样品表面接近于垂直, 这种情况也属于非共面 Bragg-Laue 衍射几何。

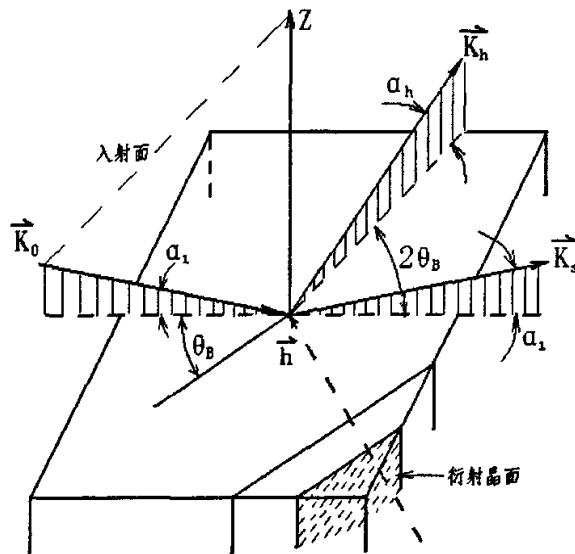
对全反射过程和掠入射 X 射线衍射技术的理解虽然在许多年以前就已经获得^[23], 但只是到了近年, 随着强 X 射线源特别是同步辐射 X 射线源的出现和广泛应用, 与全反射技术有关的掠入射 X 射线衍射实验技术才逐步得到应用和发展。现在已经得到发展的几种实验方法包括掠入射 X 射线衍射和散射方法、全反射荧光分析技术、全反射 XAFS 和全反射驻波法^[7], 是研究表面重构、吸附、界面重构、界面应变弛豫和表面界面粗糙度的有力工具, 当在 α_c 附近改变 α_i 角

时, 还可做深度轮廓和界面扩散的研究。

本论文中掠入射 X 射线衍射实验在北京同步辐射装置(BSRF)的漫散射实验站上进行。图 2.5 为该实验站的五圆测角仪示意图。从 4W1 扭摆器出射的 X 射线经过 4W1C 光束线上的三角弯晶单色器和反射镜分别在水平和垂直方向聚焦之后^[24], 波长为 $1.54 \text{ \AA}$ 左右的单色 X 射线掠入射到位于五圆测角仪中心的样品上。掠入射角由 κ 圆来调节, 反射信号由位于样品后的探测器接收; 放置在 2θ 臂上的探测器在平行于样品表面的平面内转到 $2\theta_\phi$ 位置, 接收与样品表面垂直的晶



(a)



(b)

图 2.4 掠入射 X 射线衍射几何 (a) 共面几何(CG); (b) 非共面几何(NCG)

$\vec{K}_0$ 、 $\vec{K}_s$ 和 $\vec{K}_h$ 分别表示入射 X 射线、镜面反射线和衍射线的波矢, $\vec{h}$ 是衍射矢量, α 和 α_h 分别为入射 X 射线和衍射 X 射线与样品表面之间的夹角, θ_b 为 Bragg 角, ϕ 是衍射晶面与样品表面之间的夹角, $\vec{Z}$ 是样品表面法线

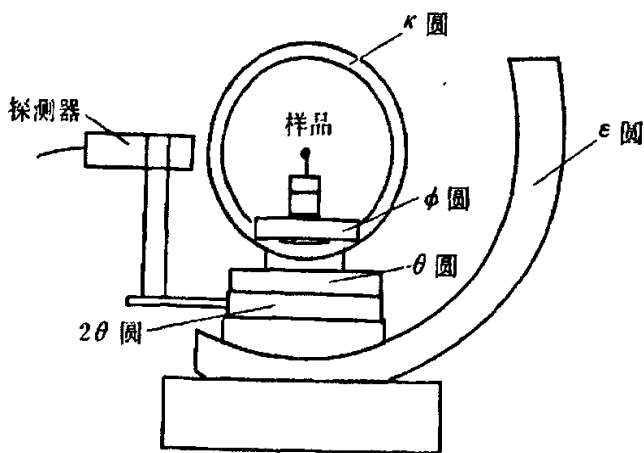


图 2.5 五圆测角仪示意图

面产生的衍射信号。衍射强度用闪烁计数器记录。样品 Bragg 角的调节通过 ϕ 圆实现。为保证 X 射线束相对于样品表面的掠入射角在调节 Bragg 角时保持不变, 样品表面必须与 ϕ 圆的转轴垂直。

最后要说明的是, 另外还有一种掠入射 X 射线衍射技术: X 射线以固定的角度掠入射到样品表面, 样品保持不动, 进行探测器扫描(2θ 扫描)。这种扫描方式特别适合于对多晶超薄膜的物相分析等测量。

§ 2.3.2 掠入射 X 射线镜面反射

掠入射 X 射线镜面反射方法是一种小角度($2\theta < 10^\circ$) 的 $\theta/2\theta$ 扫描方式, 探测

的是样品材料中垂直于表面的方向上电子浓度的一维分布,因而可以提供有关薄膜和多层膜厚度、表面与界面特性等方面的信息。在倒易空间中 X 射线镜面反射率的测量表示为 $q_x=0$, 沿 $\bar{q}_z$ 方向进行扫描, 如图 2.6 所示。图中 $\bar{q}_z$ 方向的圆点表示多层膜的调制周期对应的倒易点阵, 而垂直于 $\bar{q}_z$ 方向的虚线表示非镜面漫散射强度的条带状分布^[8]。

X 射线在界面处发生反射是由于各层介质对 X 射线的折射率不同。多层膜界面的反射线互相干涉形成了小角度镜面反射率曲线上的 Bragg 峰, 而薄膜表面与基片表面的两束反射线之间的干涉则形成 Kiessig 条纹^[9]。

Parratt^[10]最早给出了多层膜反射率的迭代计算方法。考虑如图 2.7 所示的多层膜系统, 一束平行 X 射线以小角度 θ_0 投射到多层膜表面。图中给出了第 j 层

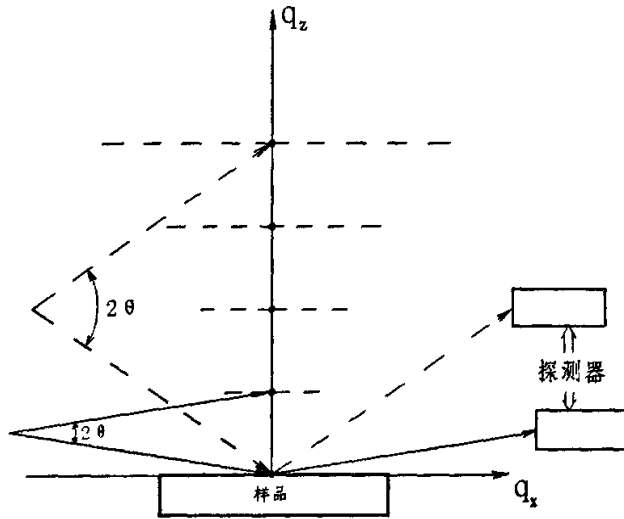


图 2.6 镜面反射($\theta/2\theta$ 扫描)的倒易空间示意图。图中 $\bar{q}_z$ 方向的圆点表示多层膜的调制周期对应的倒易阵点, 而垂直于 $\bar{q}_z$ 的虚线表示非镜面漫散射强度的条带状分布

和第 $j+1$ 层界面的反射情况, $\bar{K}_{i,j}$ 、 $\bar{K}_{r,j}$ 分别是第 j 层入射波矢、反射波矢, θ_j 为第 j 层的入射角(近似等于 θ_0), 图中未画出透射波。记 $R_j = E_{r,j}/E_{i,j}$ 为第 j 层

反射波与入射波振幅之比, 可以写出:

$$R_j = \frac{r_j + R_{j+1}e^{-i2k_{z,j+1}d_{j+1}}}{1 + r_j R_{j+1}e^{-i2k_{z,j+1}d_{j+1}}} \quad (2.9)$$

式中 $r_j = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$ 是第 j 层和第 $j+1$ 层间理想界面的 Fresnel 系数,

$k_{z,j} = \frac{2\pi}{\lambda}(n_j^2 - \cos^2 \theta_j)^{1/2}$ 是第 j 层的波矢沿 $\bar{Z}$ 方向的分量, n_j 和 d_j 分别是第 j 层

介质的折射率和厚度。基片可以看成无限厚层, 从而 $R_N = r_N$, 经逐步迭代, 可

以给出 R_0 , 而 $|R_0|^2$ 代表了多层膜表面的小角度镜面反射率。

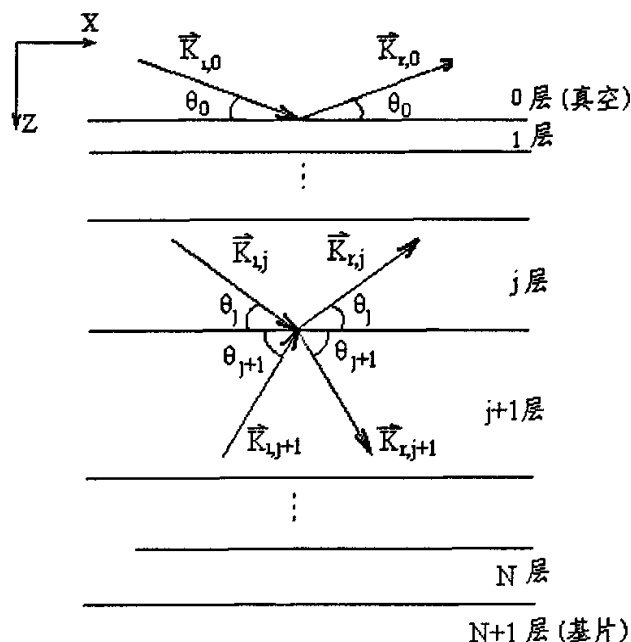


图 2.7 X 射线在多层膜表面和界面的反射情况示意图(透射线未标出)

要注意的是, 理想界面的假定当然不符合实际情况, 样品的表面和界面总有一定的粗糙程度。图 2.8 表示两种不同的粗糙度: 波度(waviness)和微观粗糙度(microscopic roughness)。如果波度过大, 会带来理论处理上的难度。Névet-Croce

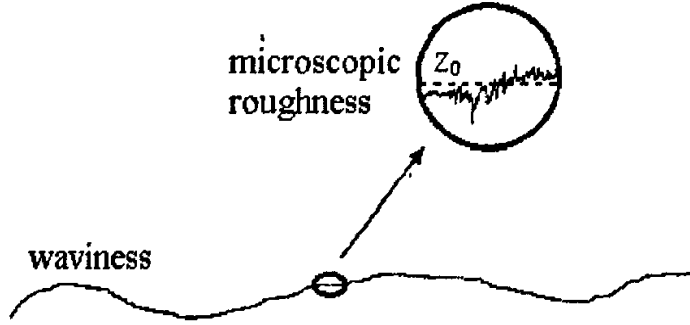


图 2.8 材料表面的波度(waviness)和微观粗糙度

模型^[11-12]利用高斯分布函数描述了微观粗糙度:

$$W(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.10)$$

这里 z_0 代表平均表面或界面的位置, 标准偏差 σ 代表了均方根(RMS)粗糙度,

Fresnel 系数 r_j 修正为:

$$r_j = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} e^{-2\sigma_{j,j+1}^2 k_{z,j} k_{z,j+1}} \quad (2.11)$$

式中 $\sigma_{j,j+1}$ 表示第 j 层和第 $j+1$ 层界面的粗糙度, 指数项对反射强度的影响与 X 射线衍射强度理论中晶格原子因为热振动而偏离平衡位置对衍射强度的影响类似, 所以借用温度因子的概念, 人们也把 $e^{-2\sigma_{j,j+1}^2 k_{z,j} k_{z,j+1}}$ 称为 Debye-Waller 因子。严格地说, 式(2.11)中的 $\sigma_{j,j+1}$ 表示的是第 j 层和第 $j+1$ 层之间的界面宽度, 包括粗糙度和成份梯度变化的贡献^[30], 二者对镜面反射率的影响相同, 因而在镜面反射率数据拟合过程中不能对二者加以区分, 但是二者对漫散射强度的影响不同。

利用式(2.9)和(2.11)对薄膜和多层膜的掠入射 X 射线反射率数据 $|R|^2$ 进行数据拟合, 可以得到薄膜的质量密度、厚度和表面、界面粗糙度, 但是不能区分具有大原子序数的低密度材料和小原子序数的高密度材料^[13]。近年来, 掠入射 X 射线反射技术被成功应用于液相表面的研究, 包括漂浮在水面的油脂单层膜、蛋白质/油脂单层膜系统和聚合物分子单层膜等^[14]。

§ 2.4 X 射线漫散射

薄膜、多层膜表面和界面的几何粗糙度起伏会使得在镜面反射方向以外的其他方向存在 X 射线的散射强度, 这就是 X 射线漫散射。如果用衍射语言来表述, X 射线漫散射就是指表面和界面的 Fourier 变换谱在 $q_x \neq 0$ 的倒易空间(衍射空间)有强度分布。处理 X 射线漫散射问题的关键是如何用数学语言描述表面和界面的形貌并从理论上与漫散射强度联系起来, 通过对漫反射强度数据的处理给出表面和界面在介观尺度上的无序、涨落和不均匀性的统计上的定量信息。目前大多采用玻恩近似(BA)或畸变波玻恩近似(DWBA)处理 X 射线漫散射问题, 文献[15-21]详细地讨论了相关的理论要点和处理方法, 本文不准备对此详加介绍, 仅说明两个参数的含义: 横向相关长度 ξ 和分形指数 h 。玻恩近似以高度-高度相关函数(height-height correlation function)描述表面和界面的粗糙度涨落在二维平面内的分布情况, 引入指数 ξ 表征粗糙度的横向相关长度。 ξ 越大, 表示表面和界面的高度起伏越平缓。分形指数 h 与表面的分形维数 D 的关系为: $D = 3 - h$ 。所以指数 h 决定表面是否粗糙(smooth or jagged), 一般说来, 小的 h 值意味着极其粗糙的表面, 而 h 趋于 1 时表明表面具有平滑的起伏。

实验中漫散射的测量通常是进行摇摆曲线测量而获得, 即 2θ 保持不变, 进行 θ 扫描。在倒易空间中倒易矢量的两个分量表示为^[22]:

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left[(n^2 - \cos^2 \theta_1)^{1/2} + (n^2 - \cos^2 \theta_2)^{1/2} \right] \quad (2.12a)$$

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \quad (2.12b)$$

式中 θ_1 和 θ_2 分别是入射线和散射线相对于样品表面的角度, $\frac{2\pi}{\lambda}$ 是入射波矢和散射波矢的大小, n 是材料对波长为 λ 的 X 射线的折射率。当 θ_1 和 θ_2 均很小时,

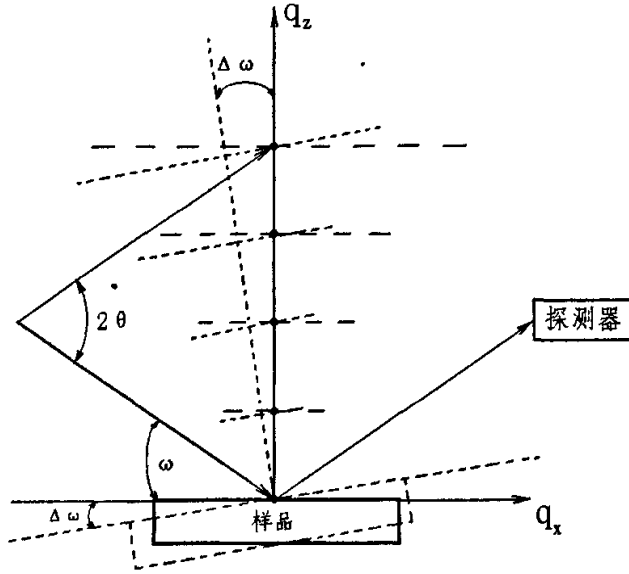


图 2.9 X 射线漫散射(横向扫描)的倒易空间示意图

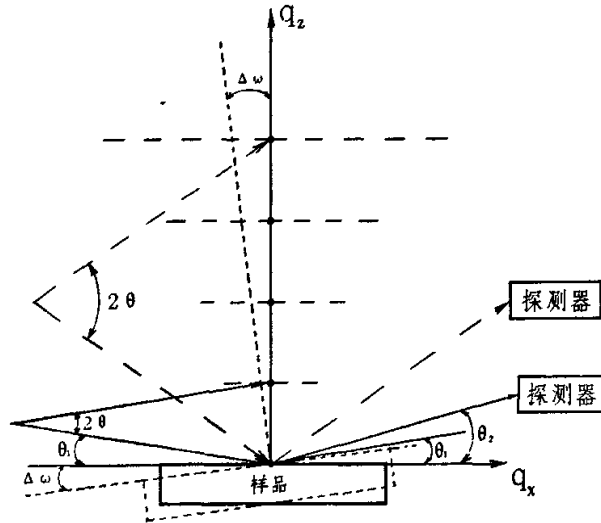


图 2.10 X 射线漫散射(纵向扫描)的倒易空间示意图

$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\theta$ 为常数, q_x 发生变化, 如图 2.9 所示。人们把这种扫描方式称为横向扫描(transverse scan)。

漫散射测量还有另外一种方法: $\theta_1 - \theta_2 = \text{Const} \neq 0$, 进行 $\theta/2\theta$ 扫描。当 θ_1 和 θ_2 均很小时, $q_x = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2)(\theta_1 - \theta_2)$, $q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2)$, 所以

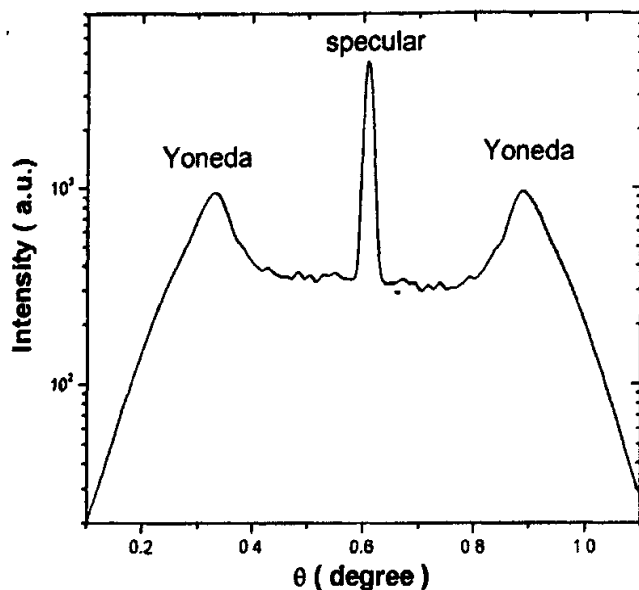


图 2.11 利用 DWBA 计算得到的漫散射曲线

$q_x = (\theta_1 - \theta_2)q_z$, 如图 2.10 所示。这种漫散射扫描方式通常被称为纵向扫描 (longitudinal scan), 有时也称为偏置 $\theta/2\theta$ 扫描 (offset $\theta/2\theta$ scan)。

图 2.11 是一个利用 DWBA 计算得到的漫散射曲线。由图中可以看出, 在入射角和出射角等于临界角时出现两个散射峰, 通常称为 Yoneda 散射峰, 最早是由 Yoneda 在实验中发现并因而得名^[23], 这是由于在临界角附近, X 射线对介质的穿透深度小, 在表面的电场达到入射电场的极大值, 导致一个极大的漫散射。Yoneda 散射峰相对于镜面反射峰对称出现是倒易原理^[24]的一种表现。

§ 2.5 小结

从 1895 年伦琴发现 X 射线至今的 100 多年间, X 射线相关实验技术已基本成熟, 也因其探测物质微观结构方面的有效性和对样品的非破坏性而在科学研究和工业生产相关部门得到了非常广泛的应用^[25-26]。X 射线相关实验技术包括许多不同的方法, 所探测的物质类型也从固态扩展到液态, 甚至包括气态物质。随着科学技术水平的提高, 一些古老的 X 射线方法又焕发出勃勃生机。本章没有面面俱到地介绍 X 射线实验方法, 仅仅介绍了本论文中将用到的一些 X 射线方法, 包括高分辨衍射, 掠入射衍射, 掠入射镜面反射和横向漫散射技术等。应该指出的是, X 射线方法探测的是材料的平均结构。如果要探测样品内部的局域结

构, 电子显微镜方法比 X 射线方法更为有效。事实上, 任何一种实验技术均有其局限性, 必须和其他实验方法结合起来才有可能给出所研究材料的结构和性能方面的全貌。

参考文献

- [1] P.F. Fewster, *J. Appl. Cryst.* **18**, 334 (1985).
- [2] Li Runshen and Xu Shunsheng, *J. Appl. Cryst.* **21**, 902 (1988).
- [3] M. Hart, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 911 (1979).
- [4] W.J. Bartels, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 338 (1983).
- [5] D.K. Bowen, B.K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, 2nd ed. London: Taylor & Francis Group, 2001, P160.
- [6] H. Dosch, *Phys. Rev. B* **35**, 2137 (1987).
- [7] 姜晓明, 贾全杰, 郑文莉, 刘鹏, 冼鼎昌, 蒋最敏, 王迅, *高能物理与核物理* **24**, 1185 (2000).
- [8] X. Jiang, T.H. Metzger, and J. Peisl, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 904 (1992).
- [9] H. Kiessig, *Ann. Phys.* **10**, 769 (1931).
- [10] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [11] L. Nénot and P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).
- [12] B. Vidal and P. Vincent, *Appl. Optics* **23**, 1794 (1984).
- [13] M. Wormington, C. Panaccione, Kevin M. Matney, and D. Keith Bowen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **357**, 2827 (1999).
- [14] H. Matsuoka, E. Mouri, and K. Matsumoto, *The Rigaku Journal* **18**, 54 (2001); and references therein.
- [15] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
- [16] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, New York: Freeman, 1982.
- [17] R.G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, New York: McGraw-Hill, 1966.
- [18] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, and W. Plotz, *Phys. Rev. B* **47**, 15896 (1993).
- [19] V. Holý and T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1994).

- [20] J.-P. Schlomka, M. Tolan, L. Schwalowsky, O.H. Seeck, J. Stettner, and W. Press, *Phys. Rev. B* **51**, 2311 (1995).
- [21] G.H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26**, 4146 (1982).
- [22] J.B. Kortright, *J. Appl. Phys.* **70**, 3620 (1991).
- [23] Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).
- [24] 姜晓明, 景毓辉, 郑文莉, 修立松, 武家扬, 刘功淳, *高能物理与核物理* **20**, 460 (1996).
- [25] F. Keywell and G. Dorosheski, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 833 (1960).
- [26] 黄昆, 韩汝琪, *半导体物理基础*, 北京: 科学出版社, 1979, 第 33 页.

第三章 AlGaIn/GaN 异质结构的 X 射线应变及弛豫研究

本章主要概括了高分辨 X 射线衍射技术在薄膜研究方面的一些应用,利用 X 射线应变及弛豫研究方法研究了调制掺杂 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的晶格应变及其弛豫状态,还讨论了表面钝化对 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的晶格应变和弛豫状态的影响。

§ 3.1 引言

以 GaN 为代表的 III 族氮化物宽带隙半导体材料因为宽禁带和高温稳定性等优良的特性使其在光电和高温器件领域有着诱人的应用前景^[1-4]。近年来的一系列重大突破^[5-8]使人们有理由相信, GaN 系列材料是继 Si 和 GaAs 系列材料之后又一种能对高技术领域产生重要影响的半导体材料。基于 AlGaIn/GaN 异质结构的场效应晶体管(HFETs)在大功率、短波长、耐高温电子器件方面的应用研究已经得到飞速发展^[9-13]。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层的压电极化是影响 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 界面二维电子气(2DEG)密度的主要因素,前者由材料自身的压电特性和材料内部的应变状态所决定,而后者更直接地影响着 HFETs 的使用性能^[14-16]。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构内部的应变来源于两种材料之间的晶格失配以及不同的热膨胀系数。随着薄膜厚度的增加,这种应变状态会通过引入各种扩展缺陷而发生不同程度的弛豫,并进而影响材料的压电极化程度和使用性能。所以测量和表征 AlGaIn/GaN 异质结构的微应变状态对于优化其生长制备工艺和材料成份设计是很重要的。文献报道的结果大多是利用卢瑟福背散射、X 射线衍射和透射电子显微镜技术对未掺杂的单层 GaN 及相关三元合金的弹性应变及其弛豫状态进行的研究^[17-18]。

我们利用高分辨 X 射线衍射测量了金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法生长的 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的晶格应变及其弛豫状态,利用在不同温度情况下测量所得到的材料的应变及弛豫参数,讨论了 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的应变及弛豫和温度的关系,最后还讨论了表面沉积的钝化层对 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的晶格应变和弛豫状态的影响。

§ 3.2 样品制备及实验测量方法

§ 3.2.1 样品制备方法

调制掺杂的 Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 异质结构样品是用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 方法在 (0001) 取向的蓝宝石 (α -Al₂O₃) 基片上生长而成的。样品结构和生长工艺参数为: 首先在 488℃ 生长一层 GaN 缓冲层; 然后在 1071℃ 生长一层 2.0 μ m 厚的未特意掺杂的 GaN (*i*-GaN); 接着再生长一层约 3nm 厚的未特意掺杂的 Al_{0.22}Ga_{0.78}N (*i*-AlGa_{0.22}N); 最后生长 Si 掺杂的 Al_{0.22}Ga_{0.78}N (*n*-AlGa_{0.22}N) 作为势垒层, 大约有 100nm 厚; 这两层 Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 都生长在 1080℃^[19-21]。

在第一步的实验完成以后, 在上诉样品 (调制掺杂的 Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN 异质结构样品) 表面沉积了一层钝化层 (钝化层为 100nm 厚的 Si₃N₄)。

§ 3.2.2 材料的应变和弛豫状态的测量方法

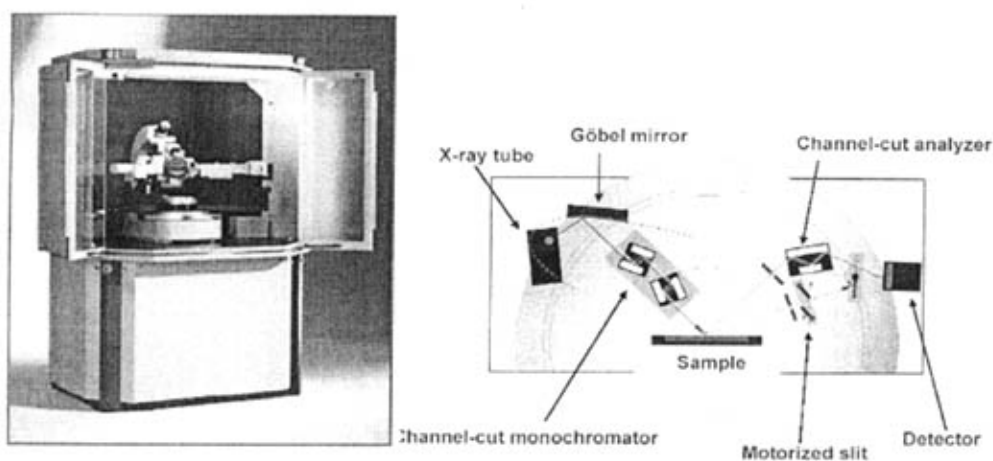
X 射线衍射实验在 Rigaku Dmax-rB 12 KW 转靶 X 射线衍射仪上进行。实验条件为: 铜靶, Bragg-Brentano 衍射几何; 管电压 40 KV, 管电流 120 mA; 衍射线束 (0002) 石墨晶体单色器滤除 K _{β} 辐射; Cu-K _{α 1}, Cu-K _{α 2} 的波长及强度比分别为 1.54056 Å, 1.54433 Å 和 0.497; 步进扫描, 步进宽度 $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, 每步计数时间 2 s; 室温测量, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$; 发散狭缝 DS=1°, 防散射狭缝 AS=1°, 接收狭缝 RS=0.15 mm; 衍射强度以 NaI 闪烁计数器记录。

对称 (0002) 反射摇摆曲线是在 Bruke D8 高等 X 射线衍射仪在不同温度情况下测量得出的。D8 高等 X 射线衍射仪使用高质量的 Ge 单晶作为单色器, 排列方式为双晶四反射 (220)。在探测器前方还可以加入一个高质量 Ge (220) 晶体作为分析晶体, 可以用来做倒易空间二维扫描分析。

n-AlGa _{0.22} N
i-AlGa _{0.22} N (3nm)
i-GaN (2.0 μ m)
GaN bufffer layer
α -Al ₂ O ₃

图 3.1 Al_xGa_{1-x}N/GaN (表面无 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层) 异质结构示意图

Si ₃ N ₄ (100nm)
n-AlGa _x N
i-AlGa _x N (3nm)
i-GaN (2.0μm)
GaN buffer layer
α-Al ₂ O ₃

图 3.2 Al_xGa_{1-x}N/GaN (表面有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)异质结构示意图

D8 Discover

图 3.3 D8 高等 X 射线衍射仪和其衍射几何

§ 3.3 实验结果与讨论分析

§ 3.3.1 弛豫线(relaxation line)模型

对于存在晶格失配的外延膜-基片系统来说,当外延膜厚度小于临界厚度时,外延膜发生形变,外延膜晶格处于应变状态;当外延膜厚度大于临界厚度时,外延膜会通过产生失配位错或发生表面形貌的不稳定变化来弛豫晶格应变。在这种应变弛豫过程中,通常假定纵向应变 $\epsilon_{\perp}$ 和横向应变 ϵ 的比值 D_i (下标*i*表示样品表面的法线方向)是一个与材料弹性常数 C_y 有关的常数:

$$D_i = -\varepsilon_{\perp} / \varepsilon \quad (3.1)$$

对于立方晶系^[22]:

$$D_{001} = 2C_{12} / C_{11} \quad (3.2)$$

$$D_{111} = 2 \frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \quad (3.3)$$

对于六方晶系^[23]:

$$D_{001} = 2C_{13} / C_{33} \quad (3.4)$$

图 3.4 是外延膜晶格常数大于基片晶格常数时外延膜的弛豫过程示意图。图中应变参数 γ 由式(5.4)定义, 连接 $\gamma=0$ (完全弛豫状态) 和 $\gamma=1$ (完全应变状态) 两个状态的直线叫做弛豫线(relaxation line)^[24]。弛豫线之所以是直线源于在弛豫过程中胡克定律(Hooke's law)仍然有效的假定。外延膜的弛豫状态对应于弛豫线

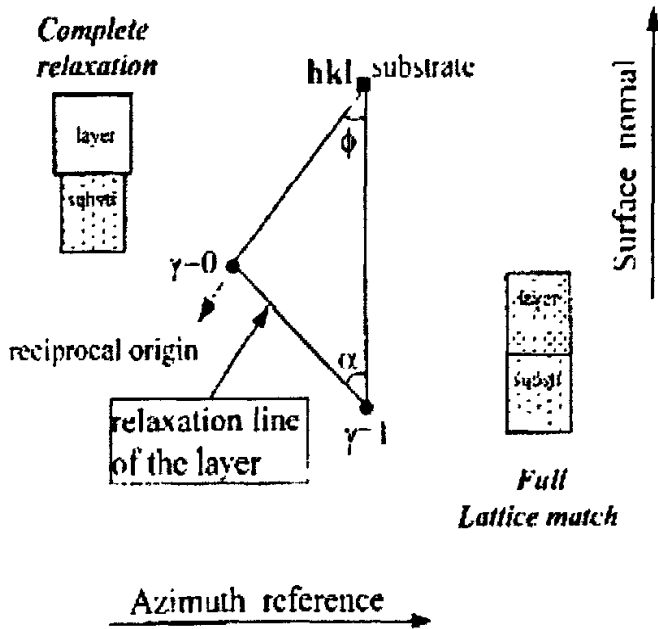


图 3.4 外延膜的晶格应变弛豫过程示意图。外延膜晶格常数大于基片晶格常数, $\gamma=0$ 和 $\gamma=1$ 分别对应于外延膜的完全弛豫状态和完全应变状态

上的一点。弛豫线的方向可用其与样品表面法线的夹角 α 表示:

$$\alpha = \arctan(D_i^{-1} \tan \phi) \quad (3.5)$$

式中 ϕ 为所考虑晶面相对于样品表面的倾角。

对于 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ 的 $(10\bar{1}4)$ 倒易阵点而言, $C_{13} = 104.1 \text{ GPa}$, $C_{33} = 398.0 \text{ GPa}$ [25], $\phi = 25.1^\circ$, 从而 $\alpha = 41.8^\circ$ 。显然, 对于对称反射, 弛豫线总是平行于样品表面法线的。于是, 知道了弛豫线的方向后就可以由 X 射线衍射数据分析从而获得材料应变状态及微结构方面的信息。

§ 3.3.2 晶格应变和弛豫状态的理论分析

由 Vegard 定律(Vegard's Law)可知, 完全弛豫的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格参数为:

$$c_L^R = (1-x)c_{\text{AlN}} + xc_{\text{GaIn}}; \quad a_L^R = (1-x)a_{\text{AlN}} + xa_{\text{GaIn}}; \quad (3.6)$$

此处的下标 L 代表弛豫的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层, 上标 R 代表反射层 [26]。

应变层的晶格参数 a_L , c_L 可以由 X 射线散射(XRD)测量得出。弛豫程度参数 R 和应变张量分量定义为:

$$R = \frac{a_L - a_s}{a_L^R - a_s}; \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a_L - a_L^R}{a_L^R}; \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c_L - c_L^R}{c_L^R}; \quad (3.8)$$

应变张量分量定义和泊松率 ν 有如下的关系 (假定在一个晶胞范围内):

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{xx}; \quad (\text{对立方或四角晶系}) \quad (3.9a)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\nu \varepsilon_{xx}; \quad (\text{对六方晶系}) \quad (3.9b)$$

弛豫的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层的泊松率 ν 可表示为如下分量:

$$\nu_L(x) = (1-x)\nu_{\text{AlN}} + x\nu_{\text{GaIn}} \quad (3.10)$$

$(\frac{\Delta a}{a})$ 表示晶格错配的大小, 定义为实际晶格弛豫量 $(a_L - a_s)$ 与衬底 (a_s) 的相对值, 其表示式为:

$$(\frac{\Delta a}{a}) = (\frac{a_L - a_s}{a_s}) = P[(\frac{\Delta d}{d})^\perp - (\frac{\Delta d}{d})^\parallel] + (\frac{\Delta d}{d})^\parallel \quad (3.11)$$

其中 a_s 、 a_L 表示衬底和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层晶格弛豫量。

如果我们假定晶格错配平行于表面的分量 $(\frac{\Delta d}{d})^{\parallel}$ 为零, 则:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = P\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp} \quad (3.12)$$

这里 P 为仅依赖表面方向和弹性模量的常数。

$$\text{Vegard 定律: } a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = a_{\text{GaN}} + (a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}})x \quad (3.13)$$

$$\text{晶体晶格错配: } f = \frac{a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} = \frac{a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} x \quad (3.14)$$

$$\text{其中: } a_{\text{AlN}} = 3.112 \text{ \AA}; \quad a_{\text{GaIn}} = 3.189 \text{ \AA}; \quad a_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4.758 \text{ \AA}; \quad (3.15)$$

$$c_{\text{AlN}} = 4.982 \text{ \AA}; \quad c_{\text{GaN}} = 5.185 \text{ \AA}; \quad c_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 12.99 \text{ \AA}; \quad (3.16)$$

§ 3.3.3 实验结果与讨论分析

图 3.5 显示了室温情况下的 $\text{AlGaIn/GaN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (表面没有/有 100nm 厚 Si_3N_4 钝化层)样品的标准 XRD 曲线。从图中可以看出, 在 34.5° 和 73° 附近有两个衍射峰, 分别由铅锌矿(wurtzite)结构的 GaN 和 AlGaIn 的(0002)与(0004)反射面反射而形成。

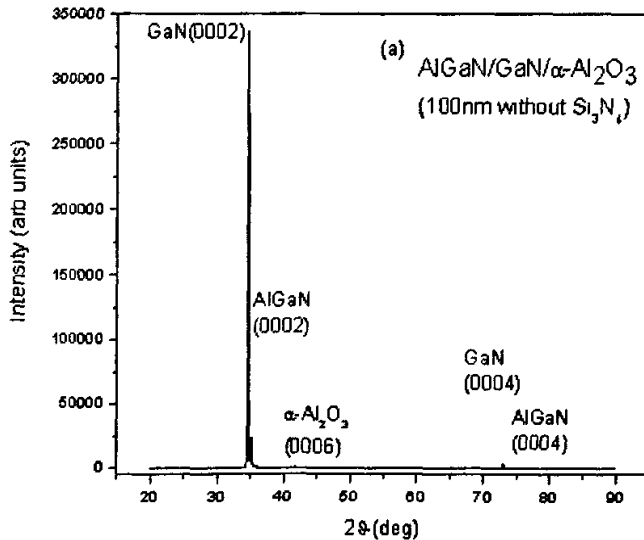


图 3.5 (a) 室温情况下的 $\text{AlGaIn/GaN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (表面没有 100nm 厚

Si₃N₄ 钝化层)X 射线衍射图谱

的衍射峰。同时也可看出, 对于 GaN {0001} 和 AlGaIn {0001} 平面系, 并没有其它衍射面所形成的衍射峰被发现。

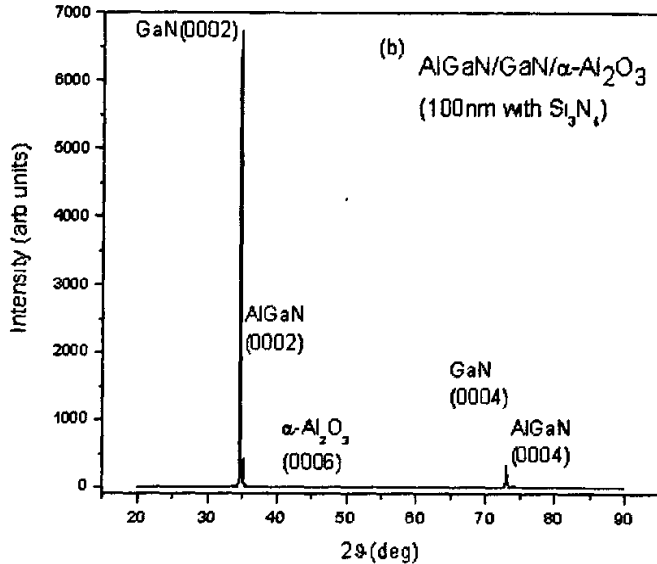


图 3.5 (b) 室温情况下的 AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ (表面有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)X 射线衍射图谱

当样品表面沉积了一层 Si₃N₄ 钝化层后, 对于 AlGaIn 和 GaN 的衍射峰的位置并没有很大的影响, 两个峰的位置几乎不变; 可是表面的 Si₃N₄ 钝化层却使得衍射峰的强度大为减小。从这点可以看出, 表面 Si₃N₄ 钝化层并没有引起 AlGaIn 和 GaN 层的晶格结构发生变化, 只是由于其在整个样品的表面, 减弱了到达 AlGaIn 和 GaN 层 X 射线的强度。而 AlGaIn 层的衍射峰非常的尖锐, 则表明 Al 的成分在整个 AlGaIn/GaN 层内都很均匀。

图 3.6 显示了在不同温度条件下的 AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ (表面没有/有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)样品的 X 射线 $\theta/2\theta$ 衍射曲线。衍射峰的位置和强度都缓慢但是单调的变大, 表明 AlGaIn/GaN 样品的晶格弛豫在规则的变大。

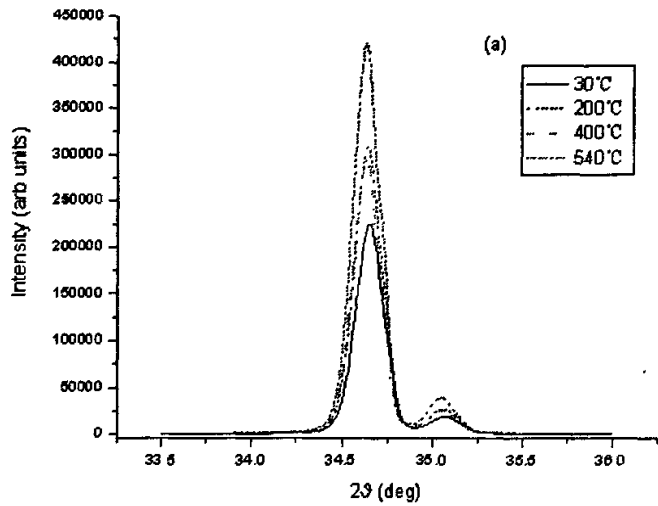


图 3.6 (a) 不同温度情况下的 AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ (表面有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)X 射线衍射图谱

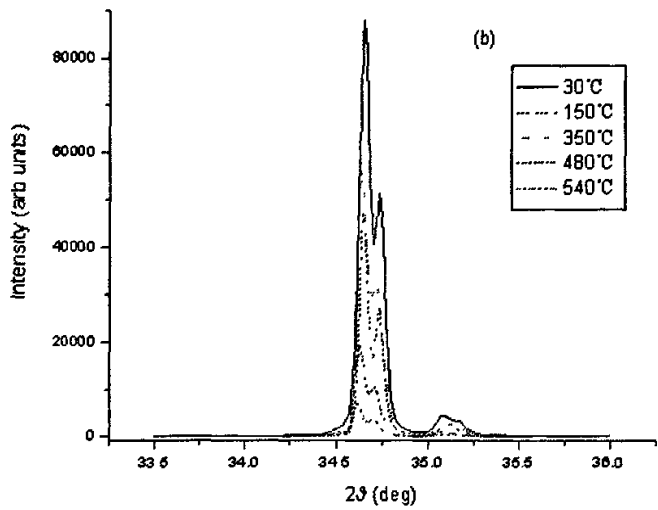


图 3.6 (b) 不同温度情况下的 AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ (表面有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)X 射线衍射图谱

图 3.7 显示了 AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ (表面没有/有 100nm 厚 Si₃N₄ 钝化层)异质结构样品的纵向应变弛豫和温度的变化关系。利用 X 射线衍射技术测量了样品在对称反射(0002)附近的结构随温度的变化曲线,测量的温度区间为从室温的

约 23℃ 到高温区的 600℃。测量是分区间进行的, 在低温区所取的温度间隔为每 10℃ 一个测量点 (室温-150℃)、在高温区所取的温度间隔为每 20℃ 一个测量点 (420℃-600℃), 而在中温区 (150℃-600℃) 则采用每 50℃ 一个测量点。测量的角度范围为 33.5°—36°。

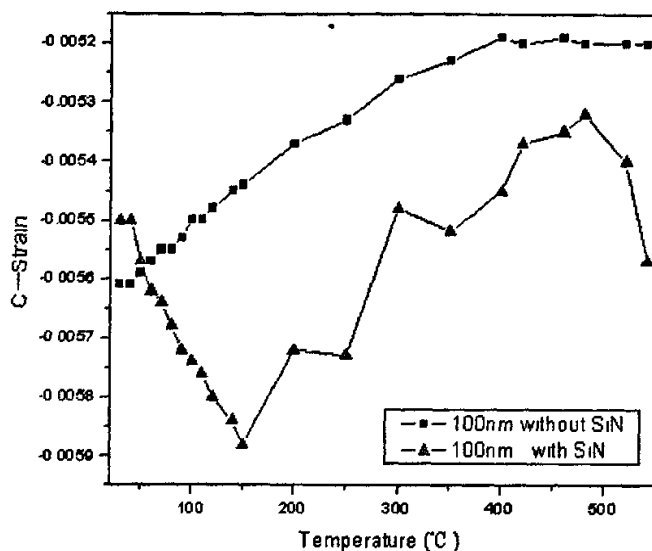


图 3.7 AlGaIn/GaN 异质结构的纵向应变弛豫和温度的变化关系

研究表明, AlGaIn/GaN/ α -Al₂O₃ 异质结构样品的微应变在整个温度范围内, 从低温区的小的弛豫过渡到高温区的基本完全弛豫, 其中经过了三个阶段 (每个阶段的弛豫变化曲线都近似于一条线形曲线) [27-28]: (1) 在常温区 (23-150℃) 的应变缓慢弛豫, 其应变弛豫的温度变化率大约为 $0.20 \times 10^{-7}/\text{K}$; (2) 在中温区 (150-400℃) 有一个相对低温区来说快速增大的应变弛豫区, 其应变弛豫的温度变化率为 $1.60 \times 10^{-7}/\text{K}$; (3) 在高温区 (400-600℃) 的应变弛豫则再次趋于缓慢, 最后趋向于完全弛豫的饱和状态, 其应变弛豫的温度变化率与低温区的基本相同。

应变弛豫的温度变化率在低温区与中温区以及中温区与高温区的交界处有比较明显的突变, 突变区的温度范围很小, 约 20℃。

AlN 在 20 到 800℃ 范围内的热膨胀系数沿着 a 轴和 c 轴方向的值分别为 $a=5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $c=4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$; GaN 在整个研究的温度范围内其 a 轴的热膨胀系

数的值均为 $a=5.59 \times 10^{-6}/K$, 可 c 轴的值大约在 300-700K 时为 $c=3.17 \times 10^{-6}/K$ 、在 700-900K 时为 $c=7.75 \times 10^{-6}/K$ 。相对于抛物线近似来说, 在整个温度范围内, 晶格参数与温度的依赖关系, 在相同的参数变化情况下产生了相同的结果, 这关系用线形近似来表示更好; 同时这个关系对于三种材料来说都是相同的。从而可以看出, 为什么在三个温度范围内其弛豫变化曲线都近似于一条线形曲线。同时也可得出, 这种晶格应变弛豫和温度的变化关系源于不同材料外延薄膜和衬底的热膨胀系数的不同。

进一步的研究表明, 样品表面沉积的钝化层 (钝化层为 100nm 厚的 Si_3N_4) 对晶格弛豫的温度变化率有一些影响, 晶格弛豫的数值相对于表面没有沉积钝化层有一个明显的变化。但是, 仍然可以把晶格弛豫相对温度的变化曲线分为三个阶段 (每个阶段的弛豫变化曲线仍然近似于一条线形曲线): (1) 在常温区 (23-150°C) 的应变弛豫缓慢减小, 其应变弛豫的温度变化率小于 $-3 \times 10^{-7}/K$; (2) 在接下来的中温区 (150-480°C), 应变弛豫改为增大, 其应变弛豫的温度变化率为 $1.70 \times 10^{-7}/K$; (3) 在高温区 (480-600°C) 的应变弛豫再次缓慢减小, 其应变弛豫的温度变化率与低温区基本相同。

在曲线中, 首尾有两段晶格应变弛豫减小区域, 而晶格完全弛豫的区域则完全消失, 这点和表面没有钝化层的晶格弛豫温度变化曲线有很大的不同。这可能与表面沉积钝化层 Si_3N_4 后, 外延薄膜的热膨胀系数发生改变有关; 同时, 表面的钝化层 Si_3N_4 与 n-AlGaIn 界面的应变弛豫状态与单纯的 n-AlGaIn 表面和内部的应变弛豫状态完全不同, 也与这种界面的应变弛豫状态发生改变有关。

§ 3.4 小结

本章主要利用 X 射线衍射方法研究了 AlGaIn/GaN 异质结构薄膜的晶格应变和弛豫状态以及它们与温度的关系。基于 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构的场效应晶体管的应用研究在近年来得到飞速发展。我们利用高分辨 X 射线衍射测量了用金属有机物化学沉积 (MOCVD) 方法制备的 $Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN$ 异质结构的常温 X 射线衍射图谱和不同温度情况下的局部范围内的 X 射线衍射图谱, 研究了对场效应晶体管的使用性能产生重要影响的 $Al_{0.22}Ga_{0.78}N/GaN$ 异质结构的晶格应变及其弛豫状态。结果表明, 在误差范围之内, 无论异质结构材料表面是否沉积钝化层, Al 的成分在整个 AlGaIn/GaN 异质结构样品内的分布都很均匀。

当异质结构材料表面沉积了一层钝化层后,相对于没有沉积的样品来说,晶格的应变弛豫发生了显著的变化;而由在不同温度情况下测量所得到的 X 射线衍射图谱分析得出的应变弛豫量也有发生变化。这种晶格应变弛豫和温度的变化关系源于不同材料外延薄膜和衬底的热膨胀系数的不同;当样品表面沉积钝化层后,晶格应变弛豫和温度的变化关系的改变,也与外延薄膜的热膨胀系数发生改变有关;同时,也与表面的钝化层 Si_3N_4 与 n-AlGaIn 界面应变弛豫状态有关。

参考文献

- [1] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999)
- [2] W. Knap, S. Contreras, H. Alause, C. Skierbiszewski, J. Camassel, M. Dyakonov, J. L. Robert, J. Yang, Q. Chen, M. Asif Khan, M. L. Sadowski, S. Huant, F. H. Yang, M. Goiran, J. Leotin, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2123 (1997)
- [3] M. A. Khan, R. A. Skogman, J. M. Van Hove, S. Krishnankutty and R. M. Kolbas, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1257 (1997)
- [4] Y. G. Zhou, B. Shen, R. Zhang, *Chin. Phys. Lett.* **17**, 617 (2000)
- [5] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1868 (1995).
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1568 (1997).
- [9] M. A. Khan, A. Bhattacharai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993)
- [10] Q. Chen, J. W. Yang, R. Gaska, M. A. Khan, M. S. Shur, G. J. Sullinan, A. L. Sailor, J. A. Higgings, A. T. Ping, and I. Adesida, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 44 (1998)
- [11] U.K. Mishra, Y. F. Wu, B.P. Keller, S.keller, and S. P. Denbaars, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **46**, 756 (1998)
- [12] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **81**, 6332 (1997)
- [13] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000)
- [14] P.M. Asbeck, E.T. Yu, S.S. Lau, G.J. Sullivan, J. Van. Hove, and J. Redwing, *Electron. Lett.* **33**, 1230 (1997).
- [15] R. Oberhuber, G. Zandler, and P. Vogl, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 818 (1998).
- [16] B. Shen, T. Someya, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2746 (2000).
- [17] M.F. Wu, A. Vantomme, S.M. Hogg, G. Langouche, W. Van der Stricht, K. Jacobs, and I. Moerman, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 365 (1999), and references therein.
- [18] M.F. Wu, S. Yao, A. Vantomme, S.M. Hogg, G. Langouche, J. Li, and G.Y. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1502 (1999), and references therein.
- [19] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **81**, 6332 (1997)
- [20] B. Shen, T. Someya, and Y. Arakawa, *Appl Phys Lett.* **76**, 2746 (2000)

- [21] Y. G. Zhou, B. Shen, H. Q. Yu, J. Liu, *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **19**, 1172 (2002)
- [22] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [23] N. Herres, L. Kirste, H. Obloh, K. Köhler, J. Wagner, and P. Koidl, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **91**, 425 (2002).
- [24] H. Heinke, M.O. Möller, D. Hommel, and G. Landwehr, *J. Crystal Growth* **135**, 41 (1994).
- [25] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
- [26] P. F Fewster, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1339 (1996).
- [27] H. Heinke, M.O. Möller, D. Hommel and G. Landwehr, *Journal of Crystal Growth* **135**, 41 (1994).
- [28] W. S. Tan, J. Xu, H. L. Cai, B. Shen, X. S. Wu, S. S. Jiang, W. L. Zheng, Q. J. Jia, *Nuclear Techniques* **27**, 413 (2004)

第四章 低温生长的反转 Ge-Si 茅屋顶型结构的 X 射线散射研究

本章主要研究了用掠入射 X 射线镜面反射和漫散射方法研究 Si/Ge 超晶格, 用高分辨 X 射线衍射(HRXRD), 结合透射电子显微术(TEM)研究 Si-Ge 合金及 Ge-Si 反转茅屋顶型结构的晶格应变、弛豫状态及界面情况等。

§ 4.1 引言

相比于常规 Si 基材料而言, Si/Ge 超晶格结构或 Si-Ge 合金的纳米结构(量子阱、量子点)表现出更为优良的光、电特性^[1-6]。因为量子禁闭效应, Si/Ge 纳米微晶的光、电特性相对于普通的 SiGe 体材料有很大的不同。近期在晶体生长方面的进展使 Si/Ge 三维量子点和纳米微晶成为研究的焦点^[7]。

通常 Si/Ge 超晶格以 Stranski-Krastanow (SK)模式生长。由于晶格失配导致的弹性应变, 在 500~700℃ 高温下制备的 Si/Ge 超晶格会在 Ge 层上方形成岛状 Ge 或 SiGe 量子点结构(或三维 Ge 团簇结构/纳米结构, 3D-Ge hut), 这些 Ge 岛具有多种形态, 包括茅屋顶型(hut)、金字塔型(pyramid)和圆丘型(dome), 前二者常以{105}为侧面, 而圆丘型 Ge 岛则以{113}为侧面, 这三种不同形态的 Ge 岛可以出现在同一个样品中, 而且后退火处理会使茅屋顶型和金字塔型的 Ge 岛向圆丘型转化^[8-12]。

然而, 近年来, 低温下生长的 Ge/Si 超晶格未观测到在 Ge 湿层上的突起(“hut”)结构。Cheng 等人^[13]在低温(260~450℃)下用改进的 Stranski-Krastanow (SK)方法生长的 Si/Ge 应变超晶格中发现一种新型的纳米结构, 如图 4.1 所示。与用通常 Stranski-Krastanow (SK)方法生长的 Ge 团簇结构通常出现在 Ge 层的上方不同, 这种纳米结构位于 Ge 浸润层(wetting layer)下方, 横截面呈倒梯形状, 顶点指向基片, 他们将其命名为沟槽型岛(groove islands)。原子力显微镜及扫描电子显微镜未观测到在 Ge 浸润层上方的 SiGe 凸起结构。是什么原因产生了 Ge 层的平整表面呢? Soo 等人^[14]利用扩展 X 射线吸收精细结构技术(EXAFS)研究了 Si/Ge 界面原子的局域结构, 认为 Si/Ge 超晶格中界面处的组份互混(intermixing)是除了形成失配位错之外的另外一种释放弹性应变的机制, 并因此导致了图 4.1 中沟槽型纳米结构的出现, 但没有给出 Si-Ge 互混的具体结构形式。进一步的研

究发现,在低温(260~450℃)生长环境下,Ge 层的厚度在 Si/Ge 超晶格的 Si 和 Ge 的界面出的组分互混(intermixing)起到非常重要的作用。

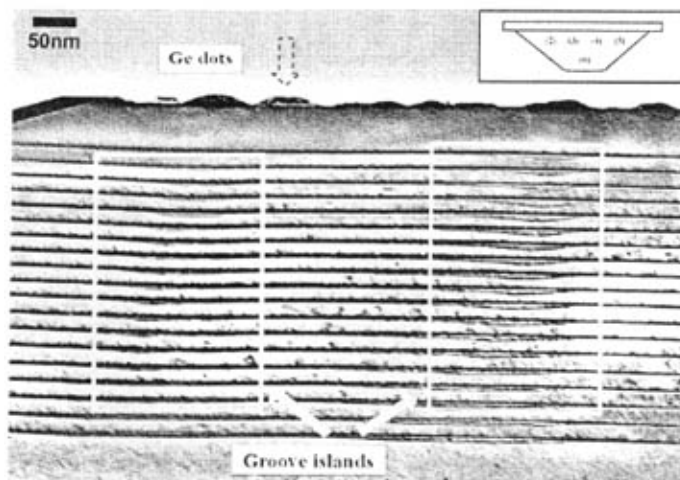


图 4.1 包含沟槽型岛纳米结构的 Si/Ge 应变超晶格的截面透射电镜图像^[12]

本章研究了用 X 射线镜面衍射、掠入射 X 射线散射、偏置镜面反射和透射电子显微术(TEM)方法表征了在低温下用改进 SK 方法生长的不同 Ge 厚度的 Si/Ge 超晶格的界面情况。

§ 4.2 样品制备及实验测量方法

§ 4.2.1 样品制备方法

实验所使用的四块薄膜样品是在国立台湾大学凝聚态中心用固态源分子束外延(MBE)技术生长。样品结构如下: P 型(001) Si 基片采用标准的 Shiraki 方法^[15]进行清洗(去氧化处理)—2X1 表面重构(RHEED)。在经过上述处理的 Si 基片上先沉积 400~500 Å 的 Si 缓冲层,随后在 260℃和 450℃温度下用改进的 SK 方法分别交替生长 6 个周期的 Si/Ge 双层膜。各样品的 Si 亚层生长厚度为 500 Å,而 Ge 亚层的生长厚度分别为 15、22、38 和 54 Å,四块样品分别用 N1~N4 表示。

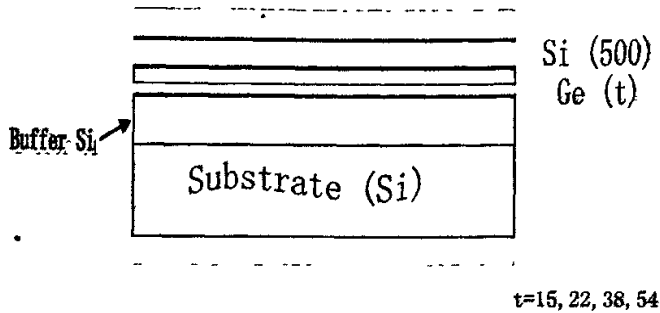


图 4.2 低温生长的 Si/Ge 超晶格的 Ge-Si 结构示意图

§ 4.2.2 实验测量方法

X 射线散射及掠入射 X 射线镜面反射实验在北京同步辐射实验室(BSRF)的 X 射线漫散射实验站的 4B9A 光束线上完成的。测量参数为: X 射线能量为 $E=8900$ eV, 波长为 $\lambda=1.53684$ Å, 入射狭缝 $AS=0.1 \times 1$ mm²; 接收狭缝为 0.1° , NaI 闪烁计数器记录散射强度; 测量角度范围 $2\theta=0 \sim 10^\circ$, 步长 $\Delta=0.02^\circ$ 。偏置镜面反射的偏置角度为 $\delta=0.1^\circ$ 。横向漫散射是在 Si/Ge 超晶格的 Bragg 峰位置测量样品的摇摆曲线而得到。仪器校准、样品调整及实验数据的收集均在计算机的控制下进行。因为散射角 2θ 很小, 所以 ω 扫描近似相当于在倒空间沿直线 $q_z \neq \text{常数}$ 所得到的强度。反射曲线用 BEDE 公司的 REFS MERCURY 软件进行模拟。其从样品生长情况中得出一些初始的参数, 运用一种结构模型来拟合, 且这个结构模型在分析中可以随着需要而改进。

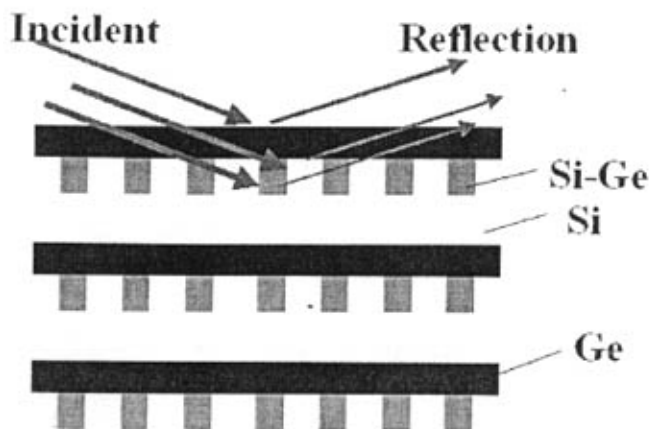


图 4.3 低温生长的 Si/Ge 超晶格中的 Ge-Si 结构示意图

§ 4.3 实验结果与讨论分析

Ge 和 Si 亚层都是在 Bruker D8 高等衍射仪上用 X 射线衍射方法表征。图 4.4 显示了 N1、N3 和 N4 样品的 X 射线衍射图谱。Ge (004)峰在所有样品中都能够很清晰的看出，而 Ge 亚层的晶格参数为 $5.648 \text{ \AA}$ ，稍稍小于 Ge 块材的晶格参数 ($5.6574 \text{ \AA}$)^[16]。

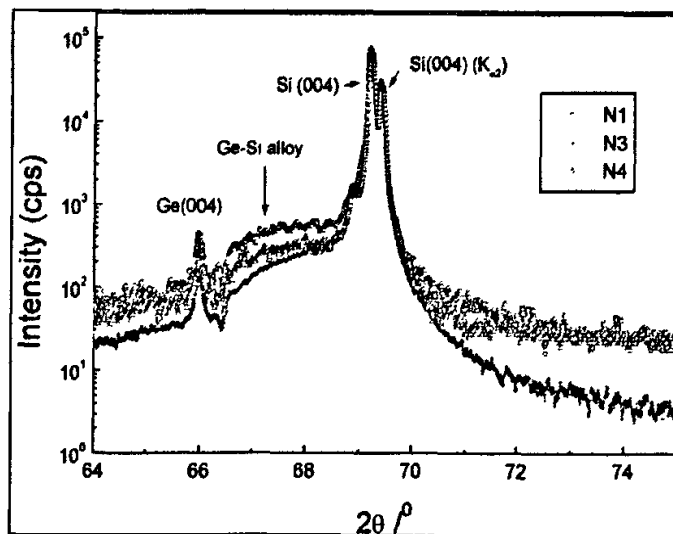


图 4.4 样品 N1、N3 和 N4 的 X 射线衍射图谱。

Si/Ge 超晶格结构可以通过 Siemens D5000HR 衍射仪的高精度 X 射线摇摆曲线所证实。图 4.5 为样品 N1 在 Si (004) 反射面($\theta_B=34.56^\circ$)的摇摆曲线, 我们可以观察到多于 20 级的 Si/Ge 超晶格的干扰带。

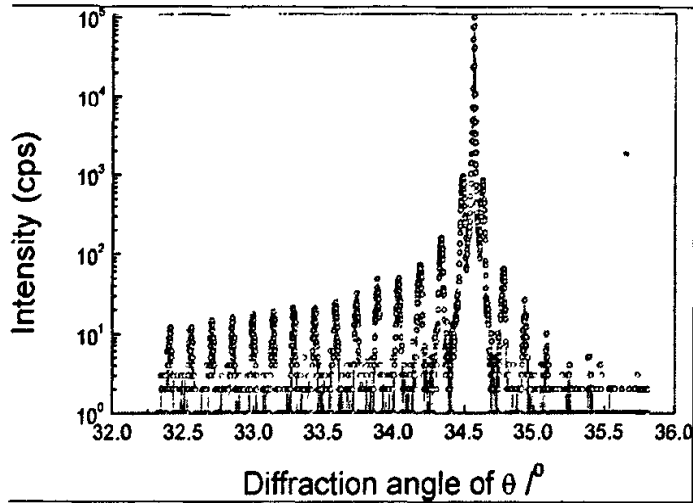


图 4.5 样品 N1 在 Si (004) 反射面($\theta_B=34.56^\circ$)的摇摆曲线

掠入射 X 射线技术被用于研究 Si/Ge 超晶格界面结构。图 4.6 为样品 N2、N3 和 N4 的掠入射 X 射线镜面反射曲线。掠入射 X 射线镜面反射数据首先由 $\delta=0.1^\circ$ (δ 为偏离偏置镜面纵向漫散射的角度) 横向漫散射实验所修正。由实验数据和拟合结果对比可得出 Si/Ge 超晶格的结构模型。最好的模型为: 六层单一的 Ge/Si 双分子膜上有一层由一层 Si 层覆盖在一层 SiO_2 薄层上所构成的缓冲层。而样品 N2、N3 和 N4 中对 Ge 和 Si 亚层最好的拟合数据列于表 1 中。

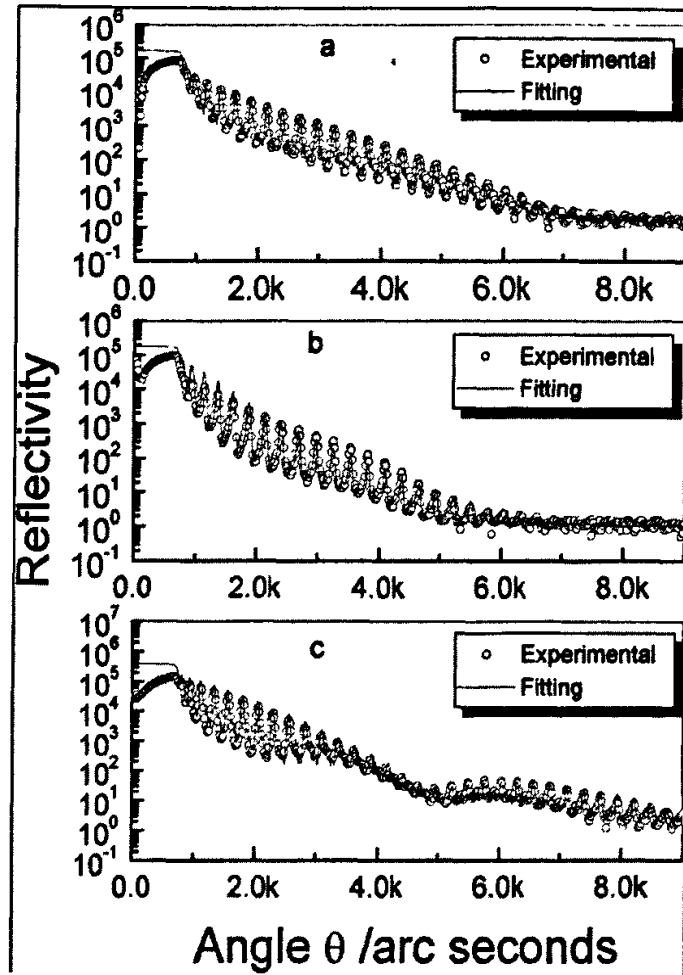


图 4.6 Si/Ge 超晶格的不同 Ge 层厚度 X 射线掠入射镜面反射曲线:

(a) 22 Å , (b) 38 Å , (c) 54 Å

其中, 拟合基于下列递推公式^[17]:
$$R_l = \frac{r_l + R_{l+1}\varphi_{l+1}^2}{1 + r_l R_{l+1}\varphi_{l+1}^2}$$

其中 $R_l = E_{l,r} / E_{l,t}$ 表示在第 l 层下面的多层膜的反射系数, $E_{l,r}$ 和 $E_{l,t}$ 为正好在第 l 层界面处的反射波和透射波的振幅, r_l 为在第 l 层处反射波的非涅尔系数^[18].

如表 1 所示, 所有 Si 亚层与标准值都有 5% 以内的偏差。样品 N1 (没有在表 1 中列出来) 和 N2 的 Ge 亚层与其标准值也有 5% 以内的偏差。样品 N3 和 N4 的 Ge 亚层的厚度则远小于标准值 (例如: 样品 N3 小了 32%, 样品 N4 小了 43%)。所有样品的表面都很光滑, 粗糙度约为 2 Å (也没有在表 1 中列出来)。

样品 N1 和 N2 的所有层的界面宽度都近似为 5 Å。然而样品 N3 和 N4 的顶层 Si 亚层的界面宽度则很大（在样品 N3 中为 37 Å, N4 中为 27 Å）。大的界面宽度可能是由于组元在界面上的相互扩散（可以由横向散射实验分析得出）引起的。

表 4.1 根据生长参数拟合得到的结构模型相关参数（每个样品表面覆盖的 SiO₂ 由拟合得出其最佳值约为 50-60 Å, ρ 为层的密度）

Sample		Ge Sublayer	Si Sublayer
N2	$t(\text{\AA})$	18.5	486.2
	$\sigma(\text{\AA})$	5.5	4.3
	$\rho(\text{g/cm}^3)$	4.87	2.42
N3	$t(\text{\AA})$	25.6	473.1
	$\sigma(\text{\AA})$	7.0	37.1
	$\rho(\text{g/cm}^3)$	5.03	2.36
N4	$t(\text{\AA})$	30.5	496.7
	$\sigma(\text{\AA})$	4.5	27.3
	$\rho(\text{g/cm}^3)$	5.40	2.35

界面粗糙度(σ)由几何粗糙度(σ_t)和化学粗糙度(σ_c)两部分构成: $\sigma = \sigma_t + \sigma_c$ 。

漫散射可以用来分辨真实界面粗糙度和成分梯度（或化学粗糙度）^[19]。图 4.7 显示了样品 N2 和 N3 的摇摆曲线（探测器分别固定在 1.34° 和 1.21°）的典型实验值和拟合值。基于失真波的波恩近似，通常用真实 rms 粗糙度(σ_t)、平面内的相关长度(ξ)和赫斯特参数(h)来量度样品的两套实验数据和拟合结果（用 BEDE 公司的 REFS 软件拟合）的符合程度^[20]。样品 N2、N3 和 N4 的拟合得到的数值列于表 4.2 中。对于样品 N2 和 N4 来说，其相关长度 ξ 很大，而赫斯特参数 h 却很小。此结果证实了在一个很大的自相似范围内，界面的轮廓为石笋状起伏。对样品 N3，相关长度约为 1100 Å，远小于样品 N2 和 N4。样品 N3 的赫斯特参数 h

为 0.7。此显示了样品 N3 的粗糙度近似为二维的, 并且有一个波浪状起伏的界面外形 (在 Ge 和 Si 界面之间都被强烈散射), 波长大约为 1100 Å。

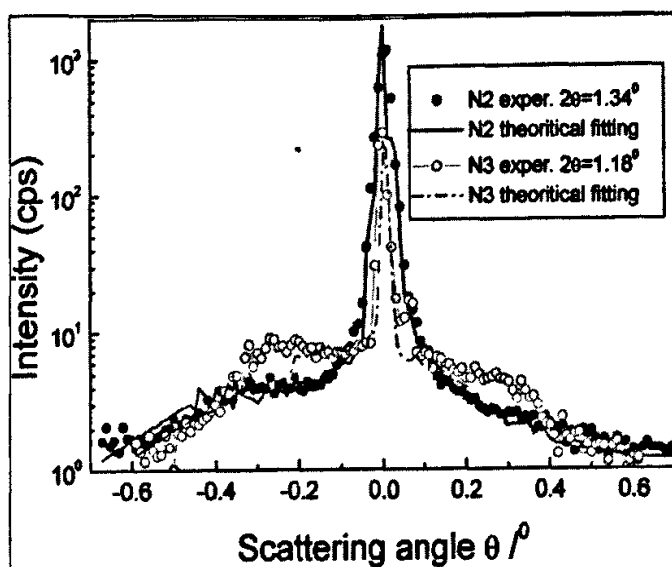


图 4.7 样品 N2 和 N3 摇摆曲线 (探测器分别固定在 1.34° 和 1.21°) 的典型实验值和拟合数值

表 4.2 由不同漫散射得出的界面参数。其中 σ_i 为几何粗糙度, ξ 是平面内的相关长度, h 为赫斯特参数, F 为界面粗糙的相关部分

Sample	σ_i (Å)	ξ (Å)	h	F
N2	5.5	4000±2000	0.15±0.05	0.12±0.05
N3	11.0	1100±100	0.7±0.1	0.30±0.1
N4	8.0	5000±1000	0.3±0.1	0.10±0.05

所有样品的偏置镜面散射都很小, 如表 4.6 显示, 相对于界面宽度来说, rms 粗糙度的振幅很小。比较镜面的积分强度和偏置镜面散射强度后, 可得出相对界面宽度来说, 粗糙度仅仅引起了一个可忽略的小量修正。因此, 样品 N3 和 N4 在 Si/Ge 界面处、Si 层上方的界面宽度 (列于表 4.1) 是引起组分梯度的主因。

Ge 原子扩散进入 Si 层引起的引力减小是形成 Ge 亚层下方的突起结构的主要原因。Si/Ge 中 Si 和 Ge 在界面处的热扩散很小, 相应引起的扩散深度非常小

($\sim 10^{-3}\text{\AA}$, 在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 之间)^[21]。用 SK 模式生长的 Si/Ge 超晶格在 Si 和 Ge 之间有一个很清晰的界面。我们研究了“反转茅屋顶”型结构的三维 Si-Ge 合金的出现是由哪些原因引起: 低温生长的 Si/Ge 超晶格在 Si 亚层中的空位团簇远高于双空位^[22], 为了减小界面处应力的不一致 (Si 和 Ge 间的晶格错配约为 4%), Ge 被迫进入 Si 亚层的空穴团簇中, 从而产生的应力和很大的晶格错配被认为是形成“反转茅屋顶”型结构的三维 Si-Ge 合金的主要因素; 于是 Si/Ge 界面处的 Ge 和 Si 的互相混合成为释放应力能量的有效手段, 当 Ge 层下方的应力得到释放后使得 Ge 亚层的表面变得光滑^[22]; 而当增加 Ge 层的厚度, 二维薄膜的应力能量相应减小。在 SK 模式中有一个 Ge 浸润层的临界厚度 t_c : 当 $t < t_c$ 时, Ge 浸润层是二维平面型; 当 $t > t_c$ 则会形成 Ge 岛状结构 (Ge Hut)^[22]。在低温改进型 SK 模式中, 为了释放应力的能量, Ge 原子的扩散被从动力学层面抑制, Ge 被挤入 Si 层中, 在一些区域形成了沟槽型结构。Ge 浸润层中 Ge 和 Si 进一步混合, 进一步减小了界面处应力的不一致, 从而提供了一种有效的释放应力的方式。当增加 Ge 层的厚度, 二维薄膜的应力能量也相应减小; 另一方面, 晶格错配断层也可能出现, 从而进一步释放界面处应力的能量。如果 Ge 浸润层的厚度很薄, 应力能量也很低, Si/Ge 界面处的 Si 和 Ge 间也没有错配断层和扩散。Si 上的 Ge 层厚度的临界值由能量平衡计算估计约为 $10\sim 15\text{\AA}$ 。我们可以得出, 在样品 N1 的 Si/Ge 界面并没有断层出现; 随着 Ge 层厚度的增加, Ge 和 Si 之间的晶格错配断层和组分扩散也相继出现。高温生长 Si/Ge 超晶格中, 生长参数的最优化对于 Ge 层上方的 Ge 岛状结构 (Ge 点) 的形成是必须的^[23]。

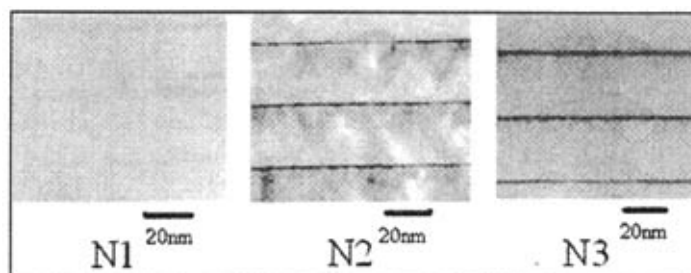


图 4.8 样品 N1、N2 和 N3 的电镜照片

(只有样品 N3 中有反转茅屋顶型结构可以被看见)

X 射线散射实验结果进一步论证了 Ge 扩散进入 Ge 层下方的 Si 的情形。样

品中 Si 亚层顶端有一很大的界面宽度, 而很厚的 Ge 层的出现也与 Ge 层下方由规则“反转茅屋顶型”结构外形所引起的电子浓度梯度相一致^[24]。对 MBE 生长的样品, 为了保持界面宽度在一个适当范围内, 我们假定在 Si/Ge 界面处有一个 Ge-Si 混合亚层。在拟合样品 N3 和 N4 的 X 射线镜面反射实验图谱时, 在 Si/Ge 界面处 Ge 层下方插入了一层 Ge-Si 混合亚层。这很大的促进了拟合度。样品 N3 和 N4 的拟合参数变得真实, 并且每层的厚度也与标准生长参数所预言的相一致。

在新的模型中, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 混合层被假定为合金, 表示 Ge-Si 混合层($\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) 中加入的 Ge-Si 中 Ge 的原子分数 x 可以人为的调整, 从而使得方程的对数的平方最小。在样品 N3 中 x 为 0.15-0.25。假定样品 N3 中 x 为 0.20, 混合层可以估计出和 11Å 纯 Ge 形成 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 亚层相当; 则 Ge 层的总的厚度约为 34Å, 相对应的实际厚度为 38Å。另一方面, 样品 N4 中 Ge-Si 混合层的成分 x 估计为 0.70-0.90, 假定 $x=0.80$, 纯 Ge 层的总厚度估计为 48Å。然而在前面提到, Ge 扩散进入 Si 层的厚度很小, 使得在 Si/Ge 超晶格中形成均匀的 Ge-Si 层几乎不可能。透射电子显微镜(TEM)实验显示, 大的晶格错配的出现使得 Ge 原子局部的进入 Si 中从而形成了 Ge-Si 混合带或混合岛^[24]。假定“反转茅屋顶型”结构的横向间隔小于 X 射线束的投影相干长度 (X 射线束的宽度是在最小角或略入射情况), 并且薄膜表面的成分很均匀, 因为由透射电子显微镜(TEM)观测到的岛的间隔和 X 射线相干长度相比偏小, 由镜面 X 射线反射观测得到的 Ge-Si 混合层和 TEM 得到的岛的间隔相一致。样品 N3 在不同方位角($\phi=0^\circ, 90^\circ$ 和 180°)的镜面 X 射线散射的拟合得到的参数显示: 三维岛状队列比脊状队列更正确。图 4.2 示意性的给出了由上面推论得出的 Ge-Si 结构 (每个小方块表示一个 Si-Ge 合金量子点), 其所描述的 Si/Ge 界面很规则。拟合样品 N1, N2 和 N4 也用到相同的步骤和方法。由样品 N4 的拟合结果, 我们进一步假定 Ge-Si 混合层中 Ge 出现了富余 (厚度约为 16Å, Ge 的成分为 80%), 又一次反推证明了拟合结果。而样品 N1 和 N2 的厚度拟合结果, 则从另一个方面进一步证实了假定的 Ge 富余的 Ge-Si 混合层是很小的。

§ 4.4 小结

近期在晶体生长方面的进展使 Si/Ge 三维量子点和纳米微晶成为研究的焦

点。本章主要利用 X 射线衍射、X 射线散射和投射电镜实验研究了低温生长的 Si/Ge 超晶格的界面结构。结果显示, 因为 Si/Ge 界面的 Ge 和 Si 发生了组分互混, 由于 Si 和 Ge 之间的晶格错配, 产生了很大的晶格应力。导致了低温生长的 Si/Ge 超晶格的 Ge 亚层的下方形成了一层 Ge-Si 混合茅屋顶型结构。Ge-Si 反转茅屋顶型结构的形成和 Ge 亚层的厚度有关; 而最适宜 Ge-Si 反转茅屋顶型结构生长的 Ge 亚层的厚度为 38Å。GeSi 茅屋顶型结构的形成可能和 Si 和 Ge 之间很大的晶格错配所引起的应力有关。

参考文献

- [1] J.A. Moriarty and S. Krishnamurth, *J. Appl. Phys.* **54**, 1892 (1983).
- [2] T.P. Pearsall, J. Bevk, L.C. Feldman, J.M. Bonar, J.P. Mannaerts, and A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729 (1987).
- [3] D.J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [4] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990).
- [5] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, D. Bouchier, L. Vervoor, and J.M. Lourtioz, *Phys. Rev. B* **60**, 5851 (1999).
- [6] F. Liu, F. Wu, and M.G. Lagally, *Chem. Rev.* **97**, 1045 (1997).
- [7] F. Liu, F. Wu, and M. G. Lagally, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **97**, 1045 (1997)
- [8] T.I. Kamins, E.C. Carr, R.S. Williams, and S.J. Rosner, *J. Appl. Phys.* **81**, 211 (1997).
- [9] M. Goryll, L. Vescan, K. Schmidt, S. Mesters, and H. Lüth, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 410 (1997).
- [10] V.A. Markov, H.H. Cheng, Chih-ta Chia, A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov, K.S. Zhuravlev, A.B. Talochkin, E. McGlynn, and M.O. Henry, *Thin Solid Films* **369**, 79 (2000).
- [11] M. Kästner and B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2745 (1999).
- [12] Y. Wakayama, G. Gerth, P. Werner, U. Gösele, and L.V. Sokolov, *J. Cryst. Growth* **231**, 474 (2001).
- [13] H.H. Cheng, C.T. Chia, V.A. Markov, X.J. Guo, C.C. Chen, Y.H. Peng, and C.H. Kuan, *Thin Solid Films* **369**, 182 (2000).
- [14] Y.L. Soo, G. Kioseoglou, S. Huang, S. Kim, Y.H. Kao, Y.H. Peng, and H.H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3684 (2001).
- [15] Y. Shiraki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 725 (1985); A. Ishizaka, and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).

- [16] T. Swanson, *Bur. Stand. Circ. (U.S.)* **539**, 1(1951)
- [17] V. Holy, and T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1994)
- [18] X. S. Wu, Q. S. Bie, Z. S. Lin, A. Hu, H. R. Zhai, and S. S. Jiang, *Mod. Phys. Lett. B* **13**, 325 (1999)
- [19] M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney, and D. K. Bowen, *Philos. Trans. T. Soc. London, Ser. A* **357**, 2827 (1999)
- [20] J. Clarke, I. Pape, B. K. Tanner, and M. Worminton, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2661 (1999)
- [21f] O. G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, K. Eberl, and F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1272 (1999)
- [22] P. Sonnet, and P. C. Kelires, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 203 (2004)
- [23] J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, and F. Banhart, *Mater. Sci. Eng., B* **89**, 160 (2002)
- [24] H. H. Cheng, C. T. Chia, V. A. Markov, X. J. Guo, C. C. Chen, Y. H. Peng, and C. H. Kuan, *Thin Solid Films* **369**, 182 (2000)

第五章 结束语

X 射线是一种波长在 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ 范围的电磁波, 能够被材料吸收和散射。被材料散射的 X 射线携带着材料的结构信息, 可以用来分析材料的结构特征。不同的收集和处理实验数据的方法形成了不同的 X 射线散射实验技术。众所周知, 材料的成份、微观组织结构和性能是密切相关的三个方面, 人们通过对微观组织结构的了解来指导材料的制备和加工过程。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构是发展高温、高频、高功率电子器件的最重要也是最基本的结构, 深受国际上的关注。同样的, 纳米结构的 Si/Ge 超晶格或 Si-Ge 合金由于其优异的光电特性近年来受到人们的青睐。因此, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料、纳米结构的 Si/Ge 超晶格或 Si-Ge 合金材料与器件的研究已成为当前半导体科学与技术研究的前沿领域和热点。

本论文主要采用多种 X 射线散射实验技术, 结合透射电子显微镜方法等测量手段, 研究了变温情况下应变 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的应变及其弛豫状态以及 Si/Ge 超晶格、纳米结构的应变弛豫和界面结构, 主要获得了如下结果:

(1) 利用高分辨 X 射线衍射方法测量了用 MOCVD 方法制备的调制掺杂 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构, 研究了不同温度情况下异质结构的晶格应变及其弛豫状态。结果表明, $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的微应变从低温区的小的弛豫过渡到高温区的基本完全弛豫, 分为了三个线形区域。当样品表面沉积了一层钝化层后, 研究结果也有微小的变化, 应变弛豫的温度变化率发生了改变, 并且三个线形区域的温度边界也与表面没有钝化层的情况不同。无论样品表面有无钝化层, 研究结果都显示, Si 在 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构样品中是均匀分布的, 外延薄膜和衬底之间的热膨胀系数的差异是引起异质结构晶格应变弛豫和温度的变化关系发生改变的主要原因。而样品表面沉积钝化层后, 晶格应变弛豫和温度的变化关系的改变, 也与外延薄膜的热膨胀系数发生改变有关; 同时, 也与表面的钝化层 Si_3N_4 与 n-AlGaIn 界面应变弛豫状态有关。

(2) 利用 X 射线衍射、掠入射 X 射线镜面反射、偏置镜面 X 射线反射, 结合透射电子显微镜技术对低温下用分子束外延(MBE)技术生长的 Si/Ge 应变超晶格的界面结构进行了研究。结果显示, Si/Ge 超晶格表面是光滑的, 并没有 Si-Ge

的岛状结构出现, 表面的粗糙度小于 3 Å。因为 Si/Ge 界面的 Ge 和 Si 发生了组分混合, 由于 Si 和 Ge 之间的晶格错配, 产生了很大的晶格应力。导致了低温生长的 Si/Ge 超晶格的 Ge 亚层的下方形成了一层 Si-Ge 混合茅屋顶型结构。Ge-Si 反转茅屋顶型结构的形成和 Ge 亚层的厚度有关; 而最适宜 Ge-Si 反转茅屋顶型结构生长的 Ge 亚层的厚度为 38Å。Ge-Si 茅屋顶型结构的形成可能和 Si 和 Ge 之间很大的晶格错配所引起的应力有关。

当然, 目前所做的工作是很初步的, 还有很多需要进一步完善和深入研究的地方, 有些结果还未仔细分析。我们感到最大的不足在于由于时间关系, 本文的相关工作没有更好的理论联系实验。

因此, 进一步的研究工作将着重在于实验数据的理论拟合。其间的难点在于理论模型的建立以及理论模型中参数的设定。目前, 大部分理论模型中的参数都是根据实验经验来设定, 缺乏系统性。所以下一步的工作只能以实验为基础, 在实验的基础上, 不断地调整理论模型以及理论模型中的参数, 研究其规律, 形成系统, 从而能够更好的基于实验, 依托理论, 得出更好的成果。

发表论文目录

1. **J. XU**, X. S. Wu, B. Qian, J. F. Feng, S. S. Jiang, W. S. Tan, C. J. Chen, X. Chen, M. H. Sun, and Z. H. Wu, An X-ray scattering study on inverted Ge-Si huts grown at low temperatures, *Power Diffraction* **19**(4), 347 (2004).
2. 谭伟石, 徐金, 蔡宏灵, 沈波, 吴小山, 蒋树声, 郑文莉, 贾全杰, Al_xGa_{1-x}N/GaN 异质结构的 X 射线衍射研究, *核技术*, **27**(6), 413 (2004).
3. 吴小山, 徐金, 蔡宏灵, 张爱梅, 蒋树声, 谭伟石, 陈中军, 陈兴, 孙民华, 吴忠华, 高炬, La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 薄膜结构与输运性质, *核技术*, **27**(5), 329 (2004)
4. **J. XU**, X. S. Wu, K. X. Zhang, B. Shen, S. S. Jiang, W. S. Tan, Temperature dependence of relaxation in AlGa_xN/GaN heterostructures, (Submitted)

致 谢

本论文在吴小山教授的悉心指导下完成。吴老师渊博的知识,尤其在 X 射线领域造诣精深,深厚的学术造诣、宽阔的学术视野以及富有启发性的指导,使我顺利完成硕士阶段的学习。吴老师在学术上严谨的治学态度以及孜孜不倦的追求精神,给予我很大的鼓舞,更是我学习的楷模。三年以来,吴老师在学习、科研以及生活诸多方面给予我很大的帮助,为我创造了一个宽松的学习和工作环境,积极为我的研究工作的开展创造条件,在此对吴老师致以最真诚的感谢!

衷心感谢胡安教授、章唯益教授对我学术上的不倦指点和生活上的关心。衷心感谢原同实验室的谭伟石博士对我的研究工作给予的大力支持和帮助,他的勤奋、刻苦,扎实的学习和研究的态度,朴实的生活是我学习的榜样,一直是我的楷模。

台湾大学郑鸿祥博士提供了 Si/Ge 样品,南京大学沈波教授提供了 AlGaIn/GaN 异质结构样品,在此深表感谢。与他们的讨论也让我深受启发。

十分感谢同实验室的冯金福、蔡宏灵在研究工作中给予我的帮助;同时张爱梅、张亚梅、焦春红、翟章印、徐盛、钱冰、季青、吴真平等同学,从他们身上我学到了很多。在实验室洋溢的融洽的积极向上的气氛,给我在学习和生活中带来很多快乐并将成为我以后生活、学习的美好回忆。在此向实验室的全体老师和同学表示感谢。

十分感谢同窗好友徐乙茗、曹雨和黄军平等人在学习、生活中给我的指导和关心,使我能一次次的克服难关,勇往直前。

最后,我还要感谢我的父母和姐姐,父母的养育之恩和姐姐和我的姐弟之情,以及多年来对我的学业和生活的关心和支持,使我充满了信心,给予我巨大的精神动力,使我能全身心投入到研究工作中。

在我的论文完稿之际,再一次地向所有给过我关心、帮助和鼓励的老师、同学、亲人和朋友表达我真诚的谢意。