

电子衍射条件对 Si(111) 外延时反射式 高能电子衍射强度振荡的影响*

陈可明 周铁城 樊永良 盛 麓 俞鸣人

复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433

1990 年 2 月 19 日收到

本文研究了不同电子衍射条件对 Si(111) 外延时的反射式高能电子衍射 (RHEED) 强度振荡的影响. 在保持生长条件不变的情况下, 沿 [112] 方位观测时, 不同入射角下其强度振荡的相位和初始瞬态响应变化很大, 甚至会发生 180° 相位变化. 而在 [011] 方位观测时, 其相位的变化不明显. 结合 Si(111) 面的 RHEED 强度摇摆曲线测量结果, 表明这种与电子衍射条件有关的振荡特性变化, 实际上反映了由电子多重散射机理引起的 RHEED 强度振荡两种情形. 对 RHEED 强度的初始瞬态响应机理也作了探讨.

PACC: 6114H

一、引 言

自从在 GaAs 分子束外延时观察到 RHEED 强度的振荡现象^[1,2]以来, RHEED 强度振荡已被公认为控制分子束外延生长和研究生长动力学的一种既方便又有效的技术. 因此关于 RHEED 强度振荡特性和机理的研究越来越引起人们的重视.

关于 RHEED 强度振荡的机理, 最早 Lent 等人^[3]认为是由于被台阶平台反射的电子束之间干涉引起的. 但 Dobson 等人^[4]通过对 GaAs 分子束外延时 RHEED 强度振荡特性的研究, 认为其强度变化的机理是由于台阶边对电子的多重散射引起的. 由于 RHEED 强度振荡会受到电子衍射条件的严重影响, 从而使强度振荡的某些特性并未真正反映生长动力学过程. 因此, 只有了解电子衍射条件对振荡的作用规律后, 才能正确地运用强度振荡来研究生长特性和动力学过程. 鉴于对 RHEED 强度振荡机理的探讨和弄清电子衍射条件对 Si(111) 外延时强度振荡的作用规律这两个目的, 考察了不同电子衍射条件对 Si(111) 分子束外延时强度振荡的影响. 结合 RHEED 强度摇摆曲线的测量结果, 表明 Si 外延时的 RHEED 强度振荡机理为电子多重散射. 对生长初始时的 RHEED 强度瞬态响应的机理也作了讨论.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、实 验

Si(111) 衬底为 n 型单面抛光片, 电阻率为 $17\Omega\cdot\text{cm}$ 左右. 衬底在放入真空室前, 先经特殊的化学清洁处理^[5], 然后在真空室中经 850°C , 10min 退火就可去除表面薄氧化层. 并获得清洁、平整、有序的 Si(111) 7×7 再构表面.

在去除氧化层后, 衬底上先外延一层约 100nm 厚的 Si 缓冲层, 以保证表面的清洁、有序和平整. 每次观测强度振荡前, Si(111) 样品均先进行了 900°C , 10min 的退火处理. Si 的束流是用高能电子束轰击 Si 源, 使其加热蒸发后产生的. 生长时整个生长室用液氮冷屏冷却, 使室内真空度优于 $1\times 10^{-7}\text{Pa}$. Si(111) 衬底用背面的灯丝辐射加热, 并用置于背面中心的热电偶检测其温度. 温度读数利用某些金属 (Al, Pb, In 等) 的已知熔点温度和光测高温计进行了校正.

RHEED 的高能电子入射能量约为 10keV. 在 Si(111) 外延生长同时, 高能电子束掠入射到样品的表面进行实时检测. 入射电子束与样品的夹角为 $0.4^\circ\text{--}5^\circ$ 可调. 夹角的大小由荧光屏上镜向束斑点与直接入射束斑点间的距离和像机常数来确定. 而像机常数可由 $(\pm 1, 0)$ 级与 $(0, 0)$ 级条纹的间距计算得到, 因此入射角的测量精度可达 0.1° . RHEED 强度的测量点在本文中均为衍射图样中的镜向束 $(0, 0)$ 点. 由于测量强度振荡

时必须固定样品的方位, 因而样品架不再转动. 若需改变检测方位角, 则只要自转样品架 (衬底) 到需要的方位即可. 光强的具体测试方法详见文献[6]的报道.

三、结果与讨论

1. 不同入射角条件下的 RHEED 强度振荡特性

保持生长速率 $0.15\text{\AA}/\text{s}$ 和生长温度 375°C 不变, 对不同入射角 θ 为 0.5° , 0.8° , 1.0° , 1.5° 时的 Si(111) 外延时 RHEED 强度振荡进行了观测, 见图 1. 观测方位均为 $[11\bar{2}]$. 从图 1 中可看到, 虽然生长条件相同, 但入射角不同, RHEED 强度振荡特性有很大的变化. 主要表现在生长初始时的 RHEED 强度瞬态响应和强度振荡相位的变化.

在入射角为 0.5° 时, 生长初始时的 RHEED 强度瞬态响应表现为突然下降, 然后开始强度振荡. 除了第一个振荡峰在约 1ML 处外, 其余振荡峰顶的位置均在偶数个单原子层 $[4, 6, 8, \dots (\text{ML})]$ 处. (本文中 1ML 定义为

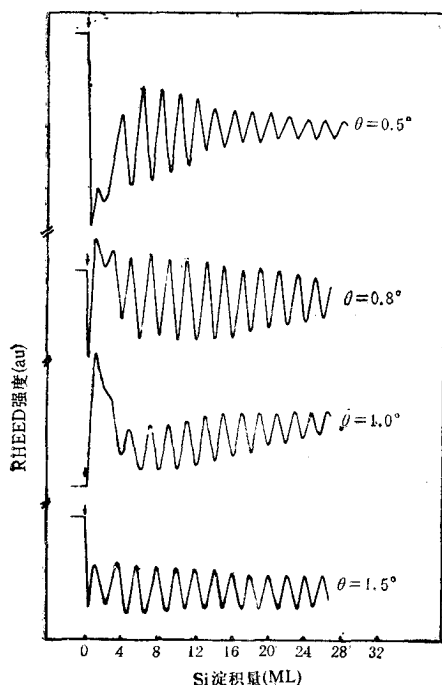


图 1 Si(111) 外延时不同入射角大小下的 RHEED 强度振荡曲线
生长温度 375°C , 观测方位 $[11\bar{2}]$

其余振荡峰顶的位置均在偶数个单原子层 $[4, 6, 8, \dots (\text{ML})]$ 处. (本文中 1ML 定义为

Si 淀积原子数 $7.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$). 其振荡峰顶的位置始终低于生长前的初始光强 I_0 ; 在 $\theta = 0.8^\circ$ 时, 瞬态响应表现为突然下降后又马上回升, 下降的相对幅度要小于 0.5° 时情形. 强度振荡峰顶对应的 Si 淀积量为 1, 3, 5, 7, ... (ML), 峰谷对应的淀积量为 2, 4, 6, ... (ML). 振荡峰顶的位置高于初始光强 I_0 , 但峰谷位置低于 I_0 ; 在入射角为 1.0° 时, 其瞬态响应却表现为突然上升, 然后直接开始振荡. 振荡峰谷位置对应的 Si 淀积量为 4, 6, 8, ... (ML). 而振荡峰顶和峰谷的强度均高于初始光强 I_0 ; 当入射角增大到 1.5° 时, RHEED 强度振荡特性回复到与 $\theta = 0.5^\circ$ 时类似.

可见, $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 时的 RHEED 强度振荡与 $\theta = 0.8^\circ, 1.0^\circ$ 时的振荡相位正好相反. 在其它生长温度如 $330^\circ\text{C}, 230^\circ\text{C}$ 时, 也观测到这种强度振荡特性随入射角变化的规律. 用 Lent 等人的反射电子束干涉理论难以解释这种入射角引起的变化规律, 但用电子多重散射机理完全能解释这种现象.

Lent 等人^[3]认为, 当入射电子束处于反相条件 (out of phase), 即从原子台阶“上平台”反射的电子波与从“下平台”反射的电子波之间相位差 π 时, 表面越不平整, 其相消干涉也就越厉害, 总反射强度越小. 生长至半个单原子层(分子层)时, 表面台阶密度最大, 因此电子束间的干涉相消得最厉害, 总反射强度达到最低. 当一个完整单原子层(分子层)淀积后, 表面又几乎恢复到原来的平整度. 反射电子强度也就回复到初始值(最大值), 从而完成了振荡的一个周期. 如果生长继续进行, 那么会交替出现强度的最大值和最小值, 因而形成了 RHEED 强度振荡现象. 按照这种机理, 显然当入射角满足布喇格条件, 即“上平台”反射的电子束与“下平台”反射的电子束之间相位差 $2n\pi$ (n 为整数) 时, 其电子束之间总是相长干涉, 从而不会发生随台阶密度周期性变化的 RHEED 强度振荡. 因此用这种机理模型不能解释不同入射角条件下时 RHEED 强度会出现两种相位差 180° 的振荡情形.

根据电子多重散射理论, RHEED 强度振荡是由于表面原子台阶边对电子散射引起的. 当 Si 原子以双原子层生长模式在 Si(111) 上“二维成核”外延时, 表面原子台阶密度将发生周期性变化, 变化周期对应于 Si 淀积量为 2ML. 这些表面上周期性形成的双原子层高的原子集团或原子台阶将对电子产生弹性散射和非弹性散射. 因此在不同的电子衍射条件下可检测到两种振荡模式: 弹性散射束强度振荡和非弹性散射束强度振荡, 见图 2 所示.

当镜向(0,0)束满足布喇格条件, 或主要是由弹性散射束组成时, 检测到的镜向束强度变化反映了弹性散射束的强度变化. 在外延生长前, 衬底表面被认为是原子级平整, 因此弹性散射束强度为极大. 当生长开始时, 表面原子台阶(原子集团)密度增大使表面平整度降低, 引起电子的表面漫散射或非弹性散射束强度增大而弹性散射束强度下降. 当 2ML 的 Si 原子淀积后, 表面又变为原子级平整, 弹性散射束强度又回到极大. 这种过程的周期性重复, 可观测到类似图 2 中的 α 型 RHEED 强度振荡. 在 $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 的条件下检测到的 RHEED 强度振荡就对应于这种情形.

另一种情况, 镜向(0,0)束不满足布喇格条件, 或镜向束中弹性散射部分的贡献很小. 此时镜向束的强度变化主要是由非弹性散射或表面漫散射束强度的变化引起的. 非弹性散射束或表面漫散射的强度在表面最不平整时为极大, 在表面原子级平整时为极小. 因

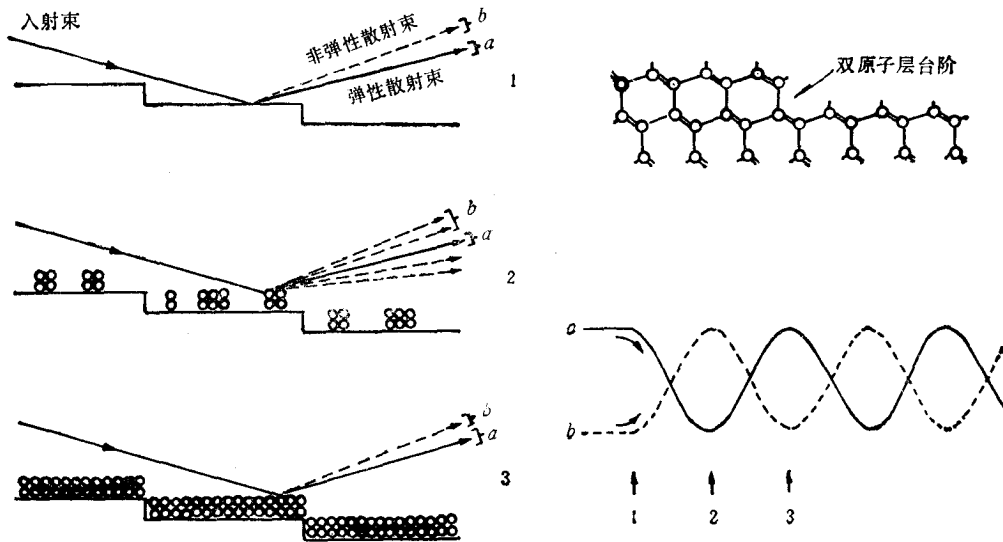


图2 Si(111) 外延时的 RHEED 强度振荡的形成机理示意图 a 对应于弹性散射束强度振荡； b 对应于非弹性散射束强度振荡；1、2、3 分别对应于淀积前、淀积半个双原子层、淀积一个双原子层的状态

此这种情形下检测到的镜向束强度变化与上面的情形正好相反，即相位差 180° ，其 RHEED 强度振荡曲线类似于图 2 中的 b 型振荡曲线。在 $\theta = 0.8^\circ, 1.0^\circ$ 的条件下检测到的 RHEED 强度振荡就对应于这种情形。

从后面的 RHEED 强度摇摆曲线测量结果，将看到， $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 时的镜向束确实主要是由弹性散射束组成； $\theta = 0.8^\circ, 1.1^\circ$ 时则主要是由非弹性散射束构成。这验证了上述关于两种强度振荡的分析，说明强度振荡机理为电子多重散射引起的。

2. 不同方位下强度振荡特性的变化

在 $[01\bar{1}]$ 方位下观测到的 Si(111) 外延时 RHEED 强度振荡特性的变化规律与 $[11\bar{2}]$ 方位时的变化规律完全不同。见图 3，强度振荡特性在不同入射角 ($0.5^\circ - 1.1^\circ$) 时没有多大的变化，强度振荡峰位均在 4, 6, 8, ... (ML) 处，相位没有发生变化。瞬态响应均表现为突然下降，下降幅度较大。

$[11\bar{2}]$ 方位和 $[01\bar{1}]$ 方位下强度振荡特性随入射角变化的规律不同，实际上反映了 Si(111) 表面原子结构在这两个方向的不对称性，而与 RHEED 强度振荡的电子多重散射机理并不矛盾。Ichikawa 等人^[3] 用反射式电子显微镜 (REM) 观察了 Si(111) 表面的原子台阶分布情况，发现表面存在双原子层高度的台阶。而台阶边取向几乎都平行于偏离 $[11\bar{2}]$ 方位 9° 的方向。由于台阶边对电子的散射起着很大的影响，因此台阶边取向的不对称性使得 $[11\bar{2}]$ 方位和 $[01\bar{1}]$ 方位检测到的强度振荡会有很大的不同。这从 $[11\bar{2}]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方位下检测到的 RHEED 强度摇摆曲线中也可看到，后面将作详细讨论。

另外值得注意的是，在 Si(111) 外延初期 (0—4ML)，RHEED 强度的变化比较无规，见图 1，图 3。譬如，沿 $[01\bar{1}]$ 方位时，在 2ML 处的振荡峰消失，而在约 1ML 处出现一小峰。但小峰大小及位置与电子衍射条件有关，在 $\theta = 0.8^\circ, 1.1^\circ$ 时这个小峰消失。这

种 Si(111) 生长初期的强度振荡无规性, 可以认为是由于 Si(111) 7×7 表面再构的影响引起的. 根据目前人们普遍接受的 Si(111) 7×7 DAS 模型^[8], Si(111) 表面层中存在层错结构. 因此当 Si 原子在其上面淀积外延时, 要使层错原子回复到体晶格位置上, 必须要有较大的能量. Gossmann 等人^[9]用离子背散射方法 (RBS) 检测表明, 在生长温度 520℃ 时, Si 原子淀积后的衬底表面层错原子已回复到晶格位置, 而外延层表面仍呈现 7×7 再构. 因此对于入射电子束, 表面再构并未发生变化. 故在较高的生长温度下可观测到 RHEED 强度的理想双原子层模式振荡^[9]. 但在较低的生长温度 375℃ 时, 难以使表面层错原子重新排列到体晶格位置上. 而外延层的表面再构为 (1×1) , 对于入射电子, 表面再构发生了变化. 因此生长初期的 RHEED 强度振荡出现不规则特性. 在 Si 淀积量超过 4ML 后, 电子探测不到界面原子的排列结构, 因此 RHEED 强度开始以双原子层模式有规则地振荡.

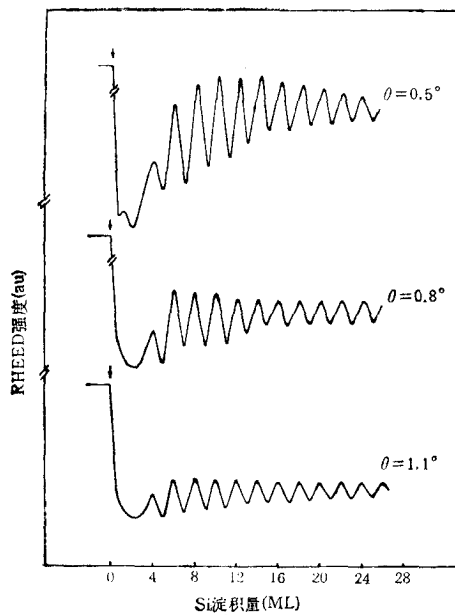


图 3 Si(111) 外延时不同入射角时的 RHEED 强度振荡 生长温度 375℃, 观测方位 $[01\bar{1}]$

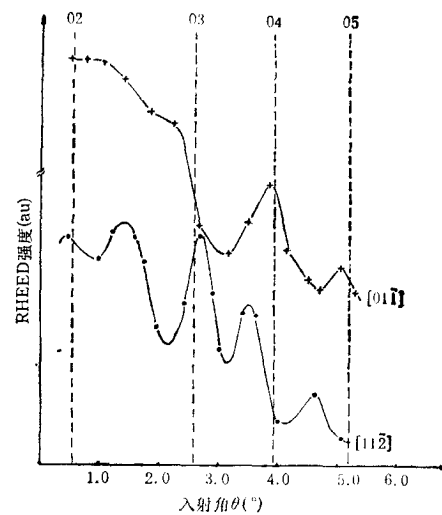


图 4 沿 $[11\bar{2}]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方位的 Si(111) 7×7 表面的 RHEED 强度摇摆曲线 入射电子能量为 9950 eV; 虚线为布喇格角位置

3. RHEED 强度的摇摆曲线 (rocking curve)

检测了 Si(111) 7×7 表面的 RHEED 强度摇摆曲线, 即测量镜向点的光强随入射角变化的关系. 图 4 为沿 $[11\bar{2}]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方位的 RHEED 强度摇摆曲线. 摇摆曲线实际上反映了表面层原子的结构排列情况.

当入射角为布喇格角, 即满足布喇格极大条件时, 镜向束的光强应为极大. 根据布喇格极大条件

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \quad (1)$$

式中 $\lambda = (150/V)^{1/2}$ (\AA), V 为电子加速电压, 单位为 V , d 为(111)晶面间的间距 ($a/\sqrt{3}$), a 为 Si 的晶格常数. 由此可计算得到 1 至 5 级的布喇格角为

$$\theta_1 = 1.13^\circ, \theta_2 = 2.25^\circ, \theta_3 = 3.39^\circ, \theta_4 = 4.52^\circ, \theta_5 = 5.65^\circ.$$

但是电子束在晶体中有一定的穿透深度, 这就是说在布喇格条件中还必须考虑晶体对电子束的折射效应. 由能量守恒和动量沿平行表面方向守恒可以很方便地推得下列关系:

$$\cos\theta_0 = (1 - V_0/E)^{1/2} \cos\theta_i, \quad (2)$$

式中 θ_0 为晶体外的电子束与表面夹角, θ_i 为晶体内的电子束与表面夹角. V_0 为内势 (inner potential), 表示动能为 E 的电子穿入到晶体时的势能. V_0 对于 IV 族半导体元素约为 -14eV . 由(1),(2)式可计算得到校正后的布喇格角为

$$\theta_{02} = 0.56^\circ, \theta_{03} = 2.59^\circ, \theta_{04} = 3.95^\circ, \theta_{05} = 5.22^\circ.$$

在图 4 中用虚线标出这些角度的位置. 与测得的摇摆曲线比较, 可见极大点位置并不完全对应于布喇格角. 这反映了 7×7 表面原子结构的复杂性. 极大点与上述理论计算得到的布喇格角位置的偏离是由于表面存在再构、表面原子层间距发生弛豫等原因引起的, 因为上述布喇格角是根据体 Si(111) 的面间距 ($d = a/\sqrt{3}$) 参数计算得到的.

从图 4 中可发现, $[11\bar{2}]$ 方位和 $[01\bar{1}]$ 方位的摇摆曲线有很大差别, 表明表面原子结构沿这两方向的不对称性. 沿 $[11\bar{2}]$ 方位时, 摇摆曲线在 $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 处的强度均为极大, 因此镜向束主要是由弹性散射束组成, 强度振荡属于图 2 中的 a 型强度振荡. 而在 $\theta = 0.8^\circ, 1.0^\circ$ 时, RHEED 强度接近极小, 镜向束主要是由非弹性散射或表面漫散射电子束组成. 故强度振荡属于图 2 中的 b 型强度振荡. 而沿 $[01\bar{1}]$ 方位的摇摆曲线中, $\theta = 0.5^\circ, 0.8^\circ, 1.1^\circ$ 处的 RHEED 强度均为极大, 镜向束主要由弹性散射束组成. 所以在不同入射角 ($0.5^\circ - 1.1^\circ$) 时其振荡特性的变化很小, 均类似于图 2 中 a 情形的强度振荡.

生长刚开始时的 RHEED 强度瞬态响应现象, 其机理迄今还未有满意的解释. 人们起初认为是蒸发源挡板启动时的机械振动引起的, 但很快被实验所否定. 最近, Dobson 等人^[4] 提出一种新的解释, 认为是表面再构在淀积初期发生变化引起的. 但实际上, 我们在 Si(100) 和 Si(111) 外延初期, 表面再构并未发生变化的情况下, 仍能观测到 RHEED 强度的瞬态响应现象. 因此瞬态响应的机理不能简单地归结为表面再构发生变化引起的.

仔细考察图 1 中的振荡曲线可看到, 瞬态响应实际上与入射角, 即电子衍射过程有关. 不同入射角下, 其瞬态响应的方向以及幅度(相对振荡峰强度而言)都有很大的变化. 对瞬态过程分析后知, 在淀积约 0.1ML 的 Si 原子后, RHEED 强度已至少下降(或上升)到瞬态响应总幅度的一半. 可见瞬态响应与这 0.1ML 的 Si 原子的淀积有很大关系. 在这样低的淀积量下, Si 淀积原子只能以“孤立原子”形式吸附在平整的衬底表面上. 由于 RHEED 入射电子的掠射角很小, 因此对于电子束, 这些“孤立原子”明显地突出于衬底表面上, 对电子的散射作用很大. 换句话说, 在淀积开始时, 电子的漫散射强度突然增大. 对于 $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 的情形, 镜向束主要由弹性散射束组成. 因此生长开始时的电子漫散射强度迅速增大, 使得镜向束的强度发生突然下降. 对于 $\theta = 1.0^\circ$ 的情形, 镜向束主要由非弹性散射束或漫散射构成, 因此生长刚开始时的 RHEED 强度发生突然上升. 对于

$\theta = 0.8^\circ$ 情形,从摇摆曲线看, RHEED 强度虽接近极小点,但不在极小点上. 因此镜向束主要由非弹性散射束构成,但弹性散射束仍占有一定比例.“孤立原子”对弹性散射束和非弹性散射束的强度均有贡献,两者叠加后使得瞬态响应仍表现为下降,但下降幅度较小. 使得其后的强度振荡的峰顶高于初始光强,而振荡的峰谷低于初始光强.

在淀积 1ML 后,表面已存在许多吸附原子或台阶,因此继续淀积时不会产生瞬态响应. 只有对表面重新高温退火,或中断生长一段时间并使 RHEED 强度得到较大回复后,再淀积 Si 时才又可以观测到瞬态响应现象. 若中断生长后,由于生长温度较低,强度回复不大,则继续淀积 Si 时不会出现瞬态响应现象. 这些实验事实说明,淀积前的 Si 表面平整性对瞬态响应有很大的影响. 进一步表明,瞬态响应是由于淀积初期的“孤立原子”吸附在平整表面上后,对电子产生较大散射作用后形成的.

电子衍射条件对 RHEED 强度振荡特性有很大影响. 这使得我们在解释 RHEED 强度振荡特性,或用 RHEED 强度振荡来研究生长动力学过程时,必须非常小心. 只有排除掉电子衍射条件引起的强度振荡特性变化,才能正确地获知强度振荡所反映的分子束外延生长机理、生长特性、生长过程等. 另一方面,在了解电子衍射条件对 RHEED 强度振荡特性的作用规律后,人们可以有目标地选择最佳观测条件(入射角、方位角等)来监测生长过程、外延厚度等.

四、结 论

1. 电子衍射条件(入射角、方位角)对 Si(111) 外延时的 RHEED 强度振荡有很大影响. 沿 $[11\bar{2}]$ 方位观测时,不同入射角下其强度振荡的相位和瞬态响应变化很大. 入射角 $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$ 与入射角 $\theta = 0.8^\circ, 1.0^\circ$ 时的振荡相位差 180° . 沿 $[01\bar{1}]$ 方位观测时,不同入射角($0.5^\circ - 1.1^\circ$)下的 RHEED 强度振荡特性变化不大.

2. 结合 RHEED 强度的摇摆曲线测量结果表明,这种电子衍射条件对强度振荡特性的影响是由电子的多重散射机理引起的.“二维成核”生长时的表面原子台阶边对电子的多重散射作用,可使得 RHEED 强度出现两种相位差 180° 的振荡情形: 弹性散射束强度振荡(图 2 中 a 情形)和非弹性散射束强度振荡(图 2 中 b 情形).

- [1] C. E. C. Wood, *Surf. Sci.*, **108** (1981), L441.
- [2] J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, *Surf. Sci.*, **104** (1981), L90.
- [3] C. S. Lent and P. I. Cohen, *Surf. Sci.*, **139** (1984), 121.
- [4] P. J. Dobson, B. A. Joyce, J. H. Neave and J. Zhang, *J. Cryst. Growth*, **81** (1987), 1.
- [5] 陈可明、蒋维栋、盛饒、周国良、张翔九, *半导体学报*, **9**(1988), 435.
- [6] 金高龙、陈可明、盛饒、周国良、蒋维栋、张翔九, *物理学报*, **38**(1989), 394.
- [7] M. Ichikawa, T. Doi and K. Hagakawa, *Surf. Sci.*, **159** (1985), 133.
- [8] K. Takayangi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A3** (1985), 1502.
- [9] H.-J. Gossmann and L. C. Feldman, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 6.

THE EFFECT OF ELECTRON DIFFRACTION CONDITIONS ON RHEED INTENSITY OSCILLATIONS DURING Si(111) MBE

CHEN KE-MING ZHOU TIE-CHENG FAN YONG-LIANG SHENG CHI YU MING-REN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 19 February 1990)

ABSTRACT

The Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) intensity oscillations under different angles of incidence and azimuths during Si(111) molecular beam epitaxy have been studied. The phase of intensity oscillation and initial transient response change dramatically with the angles of incidence if the observation is carried out along [112] azimuthal direction, but vary little when observed along [011] azimuth. From the measurement results of RHEED specular beam rocking curve, we believe that, the characteristics of RHEED intensity oscillation as a function of electron diffraction condition, indicate the existence of two different scattering processes: coherently elastic diffraction beam oscillation and inelastic or diffuse scattering beam oscillation. This can be explained only by the electron multiple scattering mechanism. The origin of initial transient is also discussed.

PACC: 6114H