

分子束外延生长 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 的原位 俄歇定量分析*

卫 星 周铁城 杨小平 俞鸣人
张翔九 盛 麓 王 迅

(复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433)

摘要: 通过分子束外延生长不同组分的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 标样, 测量其俄歇谱($dN/dE \sim E$), 得到了在指定的实验条件下 Ge (LMM) 和 Si (KLL) 幅度之比与 Ge 组分 x 的关系, 与只用纯 Ge 和纯 Si 原子灵敏度因子之比计算结果差别很小. 证明俄歇电子谱是组分 x 原位测量的有效手段, 相对误差在 10% 以内. 讨论了 Ge 的偏析现象, 在 $x > 0$ 的情况下 Ge 偏析不致于影响上述测量方法的准确性.

关键词: 分子束外延, 俄歇电子谱, 原子灵敏度因子, 偏析.

引言

锗硅分子束外延 (MBE) 技术的发展使红外探测器与硅平面工艺兼容成为可能, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 多量子阱红外探测器^[1]和 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质结红外探测器^[2]日益受到人们的重视. 在这些器件的研制中, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层中的 Ge 组分 x 起着关键性的作用, 对 x 进行准确的原位测定是必不可少的.

通常 Ge 组分 x 是由 Ge、Si 分子束流强度来控制的, 束流强度可以用两只石英晶振测厚仪分别测定. 但实际生长速率与石英晶振测得的淀积速率并不完全一致, 除了由几何位置决定的修正因子 (Tooling Factor) 之外, 还有许多因素会影响上述测量方法的准确性. 例如在衬底温度较高时粘附系数可能不为 1, 又如在石英晶振片上已淀积大量外延材料而接近失效时, 测得的生长速率及厚度读数将明显偏离正常值. 因此, 石英晶振测厚方法可靠性欠佳, 又难以进行有效的修正, 有必要寻求一种简单而可靠的组分原位测试方法作为补充.

俄歇电子谱 (AES) 是一种得到广泛应用的表面化学分析技术. 许多分子束外延设备都配有俄歇谱仪, 可以在样品暴露大气之前对其进行定量或半定量的成分分析, 是一种原位测量技术. 作者在一台锗硅分子束外延设备上尝试并完善了这样一种测试手段.

本文 1991 年 10 月 18 日收到, 修改稿 1992 年 1 月 17 日收到.

* 国家自然科学基金资助课题.

1 理论

一般的俄歇定量分析是利用一组相对原子灵敏度因子来实现的. 对于合金样品 A_xB_{1-x} , 其组分可由下式得出^[3]:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{H_A/S_A}{H_B/S_B} \quad (1)$$

式(1)中 H_A 和 H_B 分别是合金样品的俄歇微商谱中元素 A 和 B 的特征峰的幅度(即峰-峰高), 而 S_A 和 S_B 是这两种元素的相对灵敏度因子. S_A/S_B 可以通过在相同实验条件下测量纯 A 和纯 B 样品的俄歇谱得到, 如果特征俄歇峰的峰-峰高分别为 $H_{A,STD}$ 和 $H_{B,STD}$, 则 $S_A/S_B = H_{A,STD}/H_{B,STD}$.

这种方法只是一种简单的近似, 存在多种系统误差, 其中有电子逃逸深度和背散射因子的基体效应, 峰形的化学效应等. 作相应的修正是一项复杂的工作^[4]. 减小上述系统误差的实验方法是采用组分已知的合金标样.

本实验在 Si 衬底上生长不同组分的 Ge_xSi_{1-x} 样品, 测其俄歇谱. 组分 x 由卢瑟福背散射 (RBS) 测定, 这是一种较为理想的测量技术, 运动学因子、散射截面、阻止截面都有确定的数值并有表可查^[5]. 只要 Ge_xSi_{1-x} 外延层组分均匀并且厚度合适, 用 RBS 测定 Ge 含量 x 可以达到很高的精度. 这样就可以得到 Ge、Si 特征俄歇峰的幅度之比 H_{Ge}/H_{Si} 随 x 的变化曲线. 此后在测量未知组分的 Ge_xSi_{1-x} 样品时, 只要测出 H_{Ge}/H_{Si} , 利用上述曲线即可得出其 x 值. 这里基本上消除了原来存在的各种系统误差, 只要俄歇谱有足够高的信噪比, 就能足够准确地测出 x 值.

还有一种可能的误差来源是 Ge 的偏析现象^[6], 将在后文进行讨论.

2 实验

样品生长是在一台型号为 Riber SSC 的硅分子束外延系统中进行的, Ge 和 Si 两个源均由电子束加热蒸发. 生长 Ge_xSi_{1-x} 样品时, Ge 和 Si 的淀积速率由两只石英晶振测厚仪分别监测, 以保证外延层中 Ge 含量均匀. 总的淀积速率通常为 $1\sim 2 \text{ \AA/s}$.

俄歇谱仪安装在该系统的分析室中. 由于生长室和分析室的极限真空都优于 $3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 生长室在生长过程中的真空度也优于 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$, 生长的样品不存在表面氧化和沾污问题, 因而不必进行氩刻, 避免了择优溅射和表面粗糙化问题, 对定量分析十分有利.

俄歇测试的初束电子能量为 3000 eV , 入射方向与样品表面法向夹角为 20° , 样品电流为 $0.1\sim 0.3 \mu\text{A}$. 使用型号为 Riber OPC 200 的筒镜形能量分析器 (CMA). 为了得到较强的俄歇信号, CMA 上所加的正弦调制电压较大, 其峰-峰值为 4 V .

3 实验结果与讨论

3.1 纯 Si、纯 Ge 标样和原子灵敏度因子

在完全相同的测试条件下得到纯 Si 和纯 Ge 的俄歇谱, 如图 1 所示. 各峰的相对高

度与通用的 PHI 手册^[3]中的标准谱有所不同, 这主要是由于分析器传输特性不同所致.

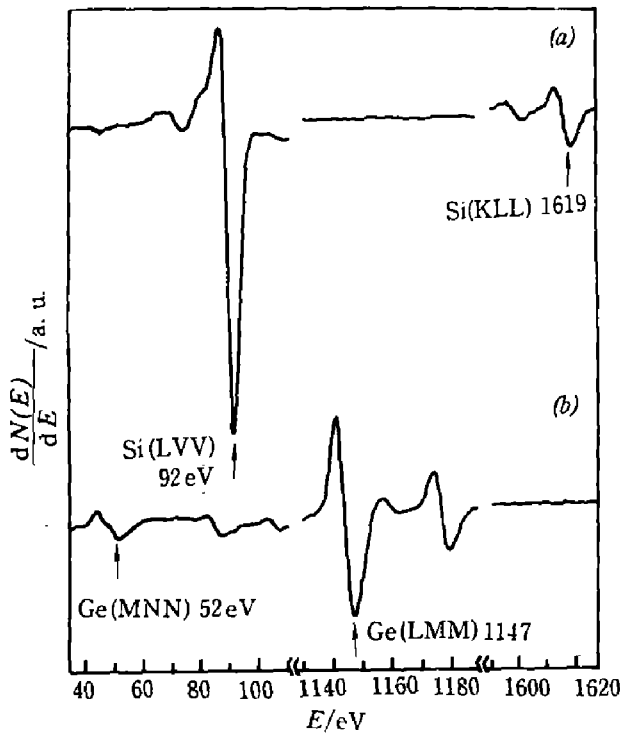


图 1 纯 Si(a)和纯 Ge(b)标样的俄歇谱
Fig. 1 Auger spectra of pure Si and pure Ge standards

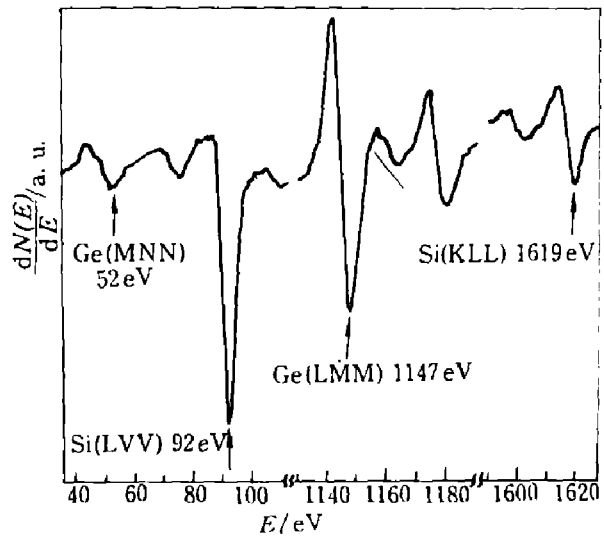


图 2 Ge_xSi_{1-x} 合金标样 ($x \approx 0.5$) 的俄歇谱
Fig. 2 Auger spectrum of a Ge_xSi_{1-x} standard ($x \approx 0.5$)

从图 1 中可以看出, Si (LVV) 峰虽然很强, 但是它与 Ge (MNN) 的伴峰有重叠, 这给合金样品的 Si (LVV) 峰高测量带来不便 (参见图 2); 另外, 由于 Si (LVV) 和 Ge (MNN) 均与价电子有关, 峰形和峰高易受化学效应的影响. 因此, 对于定量分析选用高能峰 Si (KLL) 和 Ge (LMM) 更为合适. 从图 1 中得出 Ge (LMM) 和 Si (KLL) 的灵敏度因子之比为 $S_{Ge(LMM)}/S_{Si(KLL)} = H_{Ge(LMM),Ge}/H_{Si(KLL),Si} = 3.3 \pm 0.2$.

3.2 Ge_xSi_{1-x} 合金标样

若要进行更为准确的俄歇定量分析, 必须进行生长并测试不同组分的 Ge_xSi_{1-x} 合金标样, 典型的 Ge_xSi_{1-x} 俄歇谱如图 2 所示.

合金标样的组分 x 可由 RBS 精确测定. 图 3 为 Si 衬底上生长 200nm Ge_xSi_{1-x} 样品的 RBS 随机谱. 利用合金层的 Ge 和 Si 的背散射产额之比, 或是利用合金层的 Si 和衬底的 Si 背散射产额之比, 都计算出 $x = 0.49 \pm 0.01$. 对其它标样所作的 RBS 测量也同样有很高的精度.

用 RBS 方法测得的是外延层的平均组分, 而 AES 方法则仅能反映靠近表面的化学

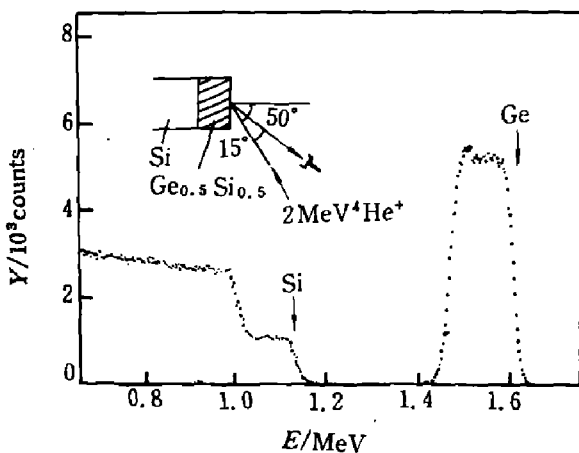


图 3 Si 衬底上生长约 200nm Ge_xSi_{1-x} 合金标样 ($x \approx 0.5$) 的 RBS 随机谱
Fig. 3 RBS random spectrum of a ~200nm Ge_xSi_{1-x} standard ($x \approx 0.5$) grown on Si substrate

成分. 由于生长过程中 Ge 和 Si 的淀积速率难免有漂移, 最外层的 Ge 组分 x 与整个外延层的平均值可能不同. 这时可以参考生长过程中的石英晶振测厚读数, 对 RBS 测得的 x 值加以必要的修正.

计入上述修正后, 得出俄歇幅度之比 $H_{\text{Ge(LMM)}}/H_{\text{Si(KLL)}}$ 与 Ge 和 Si 成分比有很好的正比关系, 如图 4 所示. 其直线斜率为 3.8 ± 0.2 , 略大于由纯 Ge 和纯 Si 标样得出的灵敏度因子之比. 利用图 4, 可以对 x 从 0.1 到 0.6 的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金样品进行方便而可靠的俄歇定量测量, x 值的相对误差在 10% 以内.

3.3 Ge 的偏析

图 4 中 $x/(1-x) = 0.10$ 的数据点偏高可能是 Ge 偏析的结果. 该样品生长温度为 520°C , Si 和 Ge 的淀积速率分别约为 1.8 \AA/s 和 0.2 \AA/s . 根据该样品的 $H_{\text{Ge(LMM)}}/H_{\text{Si(KLL)}}$ 数值与图 4 中直线的偏离, 并考虑 Ge (LMM) 俄歇电子的逃逸深度^[5](约为 2.0 nm) 以及俄歇电子出射方向与样品法向的夹角(平均约为 46°), 可以估算出 Ge 的偏析总量为 $0.2 \sim 0.6$ 单层. 这与文献[6]的报道是一致的.

对于极低组分的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x \leq 0.1$) 样品, Ge 偏析现象使得组分的 AES 测试复杂化; 而对于 $x > 0.1$ 的样品, Ge 偏析至多引入一个小的修正, 对测量的影响并不严重.

4 结论

对于 $0.1 < x < 0.6$ 的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金, 其俄歇峰 Ge (LMM) 和 Si (KLL) 的幅度之比与组分比 $x/(1-x)$ 有很好的正比关系; 对于本实验室的俄歇谱仪, 其比例系数为 3.8 ± 0.2 . AES 可以作为组分监控的有效辅助手段. 对于 $x \leq 0.1$ 的低组分样品, Ge 偏析必须予以考虑.

致谢: 感谢蒋维栋、周国良、樊永良在实验过程中给予的帮助, 感谢复旦大学物理二系黄孟兵在 RBS 测试中的大力协助.

参考文献

- 1 Rajakarunanayake Y, McGill T C. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **B8**(4): 929

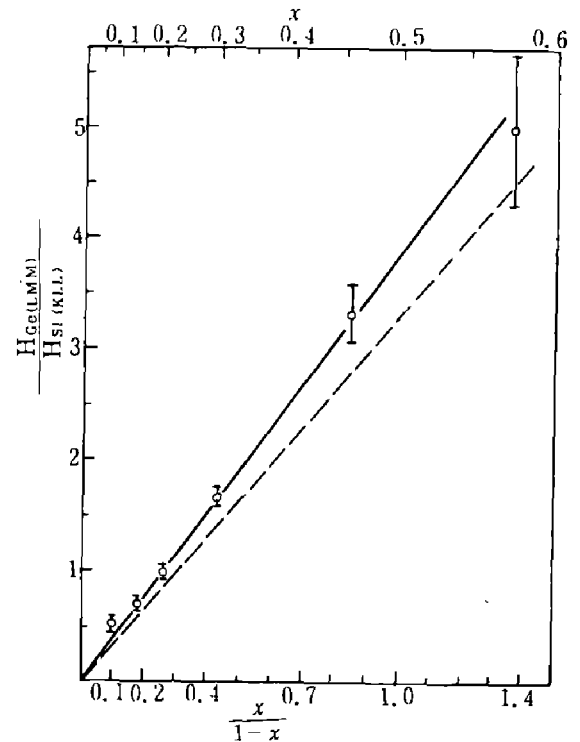


图 4 Ge(LMM)和 Si(KLL)的峰-峰高之比 $H_{\text{Ge(LMM)}}/H_{\text{Si(KLL)}}$ 对于 Ge、Si 成分比 $x/(1-x)$ 的变化关系 (虚线是利用纯 Ge、纯 Si 标样给出的原子灵敏度因子的计算结果, 实线是对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金标样实验数据的直线拟合)

Fig. 4 Dependence of Ge (LMM) to Si (KLL) p-p height ratio $H_{\text{Ge(LMM)}}/H_{\text{Si(KLL)}}$ on Ge to Si content ratio $x/(1-x)$ (The dashed line is the calculated result based on the relative atomic sensitivity factors derived from the Auger spectra of pure Si and Ge standards, the solid line is a linear fit of the experiment data obtained from $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ standards)

- 2 Lin T L, Maserjian J. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1422
- 3 Davis L E, McDonald N C, Palmberg P W et al. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd ed., Minnesota: Physical Electronics Division of Perkin-Elmer Corporation, 1976
- 4 Sekine T, Hirata K, Mogami A. *Surf. Sci.*, 1983, **125**: 565
- 5 Feldman L C, Mayer J W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, New York: Elsevier Science Publishing Co., 1986
- 6 Zalm P C, Van de Walle G F A, Gravesteijn D J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 2520

ACCURATE IN-SITU AUGER ANALYSIS OF MBE-GROWN $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ *

Wei Xing, Zhou Tiecheng, Yang Xiaoping, Yu Mingren,
Zhang Xiangjiu, Sheng Chi, Wang Xun

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

Abstract: The dependence of Auger intensity (p-p) ratio of Ge (LMM) to Si (KLL) on the composition x of Ge under specified experimental conditions has been obtained from the Auger spectra ($dN/dE \sim E$) of MBE-grown $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ standards. It is slightly different from the calculated result based on the relative atomic sensitivity factors obtained from pure Ge and pure Si standards. Auger Electron Spectroscopy turns out to be an effective means for in-situ Ge composition measurement, and in most cases the relative error is around 10% or less. Ge segregation has been discussed. In case $x > 0.1$, Ge segregation has no appreciable effect on the accuracy of such measurement method.

Key words: molecular beam epitaxy, Auger electron spectroscopy, atomic sensitivity factor, segregation.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China.