

锗硅量子点掠入射小角 X 射线散射研究

王玉柱¹ 贾全杰¹ 陈雨¹ 薛宪营¹ 姜晓明¹

崔健² 林健晖² 蒋最敏² 何庆³

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

3 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 采用同步辐射 X 射线对 MBE 制备的锗硅量子点试样进行了掠入射小角 X 射线散射(GISAXS, grazing incidence small angle X-ray scattering)研究。根据 AFM 测量得到的量子点尺寸、形状和间距等参数,采用 DWBA 理论以及合适的分布函数,利用 IsGISAXS 程序对一维和二维 GISAXS 测量结果进行了模拟,模拟结果与实验数据符合很好,表明 GISAXS 是一种探测锗硅量子点尺寸、形状和分布等结构信息有效的方法。

关键词 锗硅, 量子点, 掠入射小角 X 射线散射

中图分类号 O434.14, O766

随着同步辐射技术的发展以及同步辐射 X 射线光强的提高,掠入射 X 射线实验方法,如掠入射 X 射线衍射^[1,2]、掠入射 X 射线反常衍射^[3]以及掠入射小角 X 射线散射^[4,5]等,受到越来越多的关注。掠入射小角 X 射线测量方法在探测试样表面的面内结构、面间结构、表面晶格应变和成分组成等微结构信息方面,具有独特的优势。掠入射小角 X 射线散射(GISAXS, grazing incidence small angle X-ray scattering)可获得试样表面(或表层内)纳米颗粒(量子点)的尺寸、形状以及分布等微结构信息,该方法还具有无损测量、实验条件宽松等优点,已成为 X 射线测量技术研究和发展的热点之一^[4,5]。该方法的原理为,入射 X 射线光束以很小的入射角(接近于全反射临界角)掠射到试样表面,若试样表面或表层内存在纳米颗粒(孔洞)或量子点等纳米尺度的不均匀结构,则在反射束周围小角度范围内会出现散射图案,即为 GISAXS。

目前有研究组采用 GISAXS 对各种衬底表面制备的 Pd^[5]、Au^[6]、Ag^[7]、Co^[8]等纳米颗粒薄膜的颗粒尺寸、形状和排列分布进行了研究,也有研究组采用 GISAXS 对 GeSi^[9-12]、InAs^[13]、InAsGa^[14]、CdS^[15]等量子点的形貌、分布等结构信息进行了表征。由于 GISAXS 的测量结果是倒空间的信息,无法直接得到纳米颗粒、量子点的形貌、尺寸和分布,

一般需用 AFM、TEM 等方法验证 GISAXS 测量获得的信息。目前,仅有少量研究采用具体的形状模型和 AFM 测量得到的分布函数对 GISAXS 的一维和二维实验结果做了精确的拟合和模拟^[5,7],而如何从 GISAXS 实验结果中分析获得精确和全面的纳米颗粒(量子点)尺寸、形状以及分布等信息仍然存在很多困难。在 GISAXS 实验结果的拟合、模拟和分析等方面,还须进行大量的深入研究。

硅锗(GeSi)量子点在光电信息产业中有广泛和重要的应用,是近年来的研究热点^[1-3]。根据量子限域效应,GeSi 量子点的尺寸、形状以及分布决定了其宏观光电性能,因此,如何实时、原位和准确地获得这些微结构信息,就格外重要。GISAXS 可测量覆盖层以下量子点试样^[15]、还可进行原位、实时^[16]和无损^[17]测量,其在 GeSi 量子点结构信息测量方面具有极大的优势。

本文采用 MBE 法生长制备了尺寸均一、形状规则的金字塔型 GeSi 量子点试样,并进行 GISAXS 测量。由 GISAXS 散射峰峰位,得到量子点的平均间距;由入射 X 射线沿试样表面不同面内方位角的 GISAXS 测量结果差异,获得 GeSi 量子点形状对称性信息;最后,结合 AFM 测量获得 GeSi 量子点的形状、尺寸以及平均密度等参数,采用 DWBA 近似以及合适的分布模型,利用 IsGISAXS 程序,对

国家自然科学基金(10174081)资助

第一作者:王玉柱,男,1976 年出生,2001 年于中国科学院固体物理研究所获硕士学位,现为中国科学院高能物理研究所博士研究生,从事 GISAXS 研究

通讯作者:姜晓明

收稿日期:2007-11-01,修回日期:2008-02-25

GISAXS 结果进行了一维和二维模拟。模拟结果与实验结果符合较好, 表明 GISAXS 测量可获量子点尺寸、形状和分布等结构信息, 是探测量子点表面结构的有效手段。

1 理论基础

GISAXS 实验装置示意图见图 1^[5], 掠入射 X 射线对试样表层微结构测量原理可参见文献[1~5]。入射 X 射线以入射波矢为 $k_i = (k_{ip}, k_{i\perp})$ 入射到试样表面, 经过试样表面反射和表面量子点散射, 然后采用 IP 板(image plate)或者 PSD、CCD 等探测器收集相应散射信号。

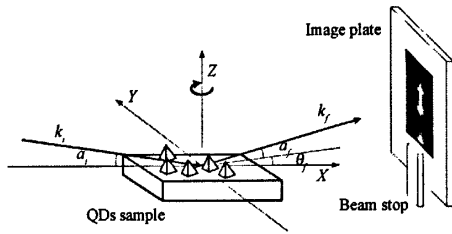


图1 GISAXS 测量示意图
Fig.1 Sketch of GISAXS experiment setup

将 X 射线入射束试样表面上的投影设定为 X 轴, 入射束与试样底面夹角(掠入射角)为 α_i , 试样可围绕垂直其表面的轴旋转, 散射束在垂直于试样表面的一个平面上记录, 平面每一点的位置由出射角 α_r 以及散射波矢在样品表面投影与 X 轴的夹角 θ 确定, 波矢变化为 $q = (q_x, q_y, q_z)$ 。

本文对 GeSi 量子点试样进行 GISAXS 实验测量, 主要讨论量子点试样的 GISAXS 强度。对于衬底上服从一定统计分布排列的规则量子点试样, 量子点的散射强度 $I(q)$ 是由相干散射和非相干散射部分的叠加^[5]:

$$I(q) = S(q_p) \times |F(q)|^2 + \sum_m \Phi_m(q) \times e^{-iq \cdot r_m} \quad (1)$$

式中, $S(q_p)$ 是量子点在试样表面二维排列的结构因子, 是量子点分布自相关函数的傅立叶变换; $F(q)$ 是量子点的形状因子, 是 X 射线照射到体积为 V , 平均电子密度为 ρ 的量子点所产生的散射振幅。此处为 $F(q)$ 的空间统计平均。根据波恩近似, $F(q)$ 是量子点电子密度的傅立叶变换:

$$F(q) = \int \rho(r) e^{-iq \cdot r} dV \quad (2)$$

掠入射时须考虑试样表面反射和多次反射-散射效应, 通常采用 DWBA 近似, 对于 GeSi 量子点试样, 须考虑的衬底反射和多次散射相互作用有四项, 详细说明可参见文献[10,18,19]。

量子点排布一般为无序或短程序排布, 通常采用对相关函数 $g(r_p)$ 来描述其分布。本文采用一些典型的对相关函数(如 Debye hard core 模型、高斯分布模型)描述量子点分布, 将 $g(r_p)$ 做傅立叶变换即得 $S(q_p)$ 。

式(1)中, $\Phi_m(q)$ 表示量子点尺寸的相关性, 与量子点大小分布相关, 本文所涉量子点试样尺寸较均匀, 此项所占比例很小, 可忽略不计。因此, 总的强度为结构因子和形状因子的乘积:

$$I(q) \approx S(q_{||}) \times |F(q)|^2 \quad (3)$$

根据量子点的形状、尺寸可计算得到形状因子 $F(q)$, 根据对相关函数可以得到结构因子 $S(q_p)$, 将形状因子以及结构因子代入式(3)中即可得到 GISAXS 散射强度。

2 实验装置

GISAXS 实验在北京同步辐射漫散射实验站 1W1A 束线上进行(图 1)。采用 8.05 keV ($\lambda=0.154$ nm)单色 X 射线, 以 0.6° 掠射到试样表面, 样品放置在 Huber 五圆 X 射线衍射仪上, 在距试样 850 mm 处放置垂直于入射 X 射线的成像板(Fuji BAS2500)采集 GISAXS 信号, 成像板分辨率为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 。为防止饱和损伤, 在成像板前直通 X 光位置放置了一条 3 mm 宽、1 mm 厚铅条。成像板记录的 GISAXS 散射信号经背底修正后进行分析处理。

GeSi 量子点试样在复旦大学表面物理实验室的超高真空分子束外延(MBE)设备上制备^[20]。衬底为电阻率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 p 型半导体 Si(001)抛光片, 清除其表面氧化膜, 在 650°C 以 $0.4 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率先生长 50 nm 厚的 Si 的缓冲层, 再以 $0.01 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率在 640°C 生长 0.8 nm 的 Ge 层, 停顿 5 min 后以同样速率生长 0.05 nm 的 Ge 层, 保温 5 min, 最后在 680°C 以 $0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率生长 0.32 nm Si 层, 即得本试样。用 AFM(Solver P47-SPM-MDT)以接触模式在空气氛围中测量该锗硅量子点表面形貌。

3 实验结果和模拟

AFM 测量结果(图 2)表明, 该量子点形状均为规则的金字塔形, 量子点平均底边长 $(90 \pm 5) \text{ nm}$, 高

(10±2) nm, 平均密度 $(4.9\pm1)\times10^5\text{ nm}^{-2}$, 量子点平均间距为 $(120\pm20)\text{ nm}$ 。

为获得量子点形状对称性信息, 我们将入射 X 射线在面内沿着三个方位角进行测量, 入射 X 射线分别沿硅衬底[100]方向、沿[100]方向偏转 30°和偏转 45°(即[110]方向), 将上述面内方位角分别定为 $\phi=0^\circ$ 、 30° 和 45° 。由图 2 的 AFM 测量可知, 硅衬底[110]方向也即量子点底边方向。上述三个面内方向 GISAXS 测量结果(分别见图 3a、3b 和 3c)表明, GISAXS 散射信号主要位于 $Q_y=-0.15\sim0.15\text{ nm}^{-1}$ 区间, 并且沿轴 $Q_y=0\text{ nm}^{-1}$ (即 Q_z 轴)呈对称分布; 三图在 $Q_z=0.59\text{ nm}^{-1}$ 附近都达到垂直方向强度极大; 此外, 三个面内方位角 GISAXS 测量结果显著不同。根据 GISAXS 图案沿 Q_z 轴对称特点和三个面内方位角测量结果的差别, 可大致判断量子点底面为矩形或正方形。

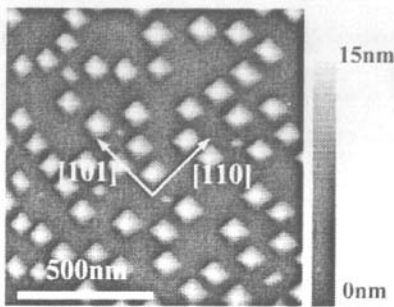


图 2 锗硅量子点试样 AFM 测量结果
Fig.2 AFM image of GeSi QDs sample

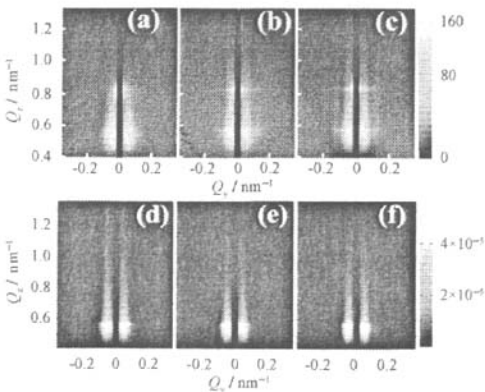


图 3 入射 X 射线沿不同面内方位角(ϕ)测量(a,b,c)和模拟(d,e,f)的锗硅量子点二维 GISAXS 图案。(a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=30^\circ$, (c) $\phi=45^\circ$, (d) $\phi=0^\circ$, (e) $\phi=30^\circ$, (f) $\phi=45^\circ$
Fig.3 2D GISAXS patterns of GeSi QDs measured (a,b,c) and simulated (d,e,f) with incident X-ray beam along different azimuths (ϕ). (a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=30^\circ$, (c) $\phi=45^\circ$, (d) $\phi=0^\circ$, (e) $\phi=30^\circ$, (f) $\phi=45^\circ$

图 3a、3b 和 3c 中(Q_y, Q_z)= $(\pm0.05, 0.59)\text{ nm}^{-1}$ 点的散射强度都达到了极大。在垂直方向上, 此处位于出射角等于全反射临界角($\alpha_f=0.223^\circ$)位置, 通常称为 Yoneda 峰。水平方向的峰位由量子点间干涉确定。根据干涉峰峰位在 $Q_y=0.05\text{ nm}^{-1}$ 位置和量子点平均间距近似估算公式 $L\approx2\pi/Q_y$, 可估算量子点平均间距大约为 126 nm。

为进行数值比较和分析, 在图 3a、3b 和 3c 的 $Q_z=0.58\text{ nm}^{-1}$ 水平位置、 $Q_y=0\sim0.35\text{ nm}^{-1}$ 范围均截取一条截线, 三截线上 GISAXS 强度分布对比见图 4a, 图中长划-短划相间连线、长划线和实线为分别对应图 3a、3b 和 3c 各截线上的强度分布(为方便比较各乘任意系数), 可更显著地看到图 3a、3b 和 3c 间的差别。

GISAXS 结果中包含了量子点形状、大小和分布诸多信息, 很难从 GISAXS 测量结果中精确分离以上信息。鉴此, 我们用 AFM 测量结果对 GISAXS 实验结果进行模拟, 采用欧洲同步辐射中心(ESRF)Remi Lazzari 开发的 IsGISAXS 程序^[21]。根据 AFM 测得的量子点形状、尺寸, 采用 DWBA 理论计算形状因子; 根据 GISAXS 获得的平均间距, 尝试程序中提供的不同分布函数, 得到不同的结构因子; 将形状因子与结构因子相乘即得到总的 GISAXS 强度。将模拟得到的 GISAXS 强度与实验结果相比较, 根据差别仔细调节量子点尺寸、平均间距、分布函数等参数, 最终获得与实验测量结果符合较好的模拟结果。首先模拟一维 GISAXS 测量结果, 采用 IsGISAXS 程序对图 4a 中的三条曲线进行模拟。我们发现, 干涉峰峰位主要受平均间距和分布函数影响; 而 Q_y 较大区域($>0.09\text{ nm}^{-1}$)散射强度则主要受量子点形状和尺寸影响。最终, 利用相同的一组参数, 获得了与图 4a 中三条曲线都符合非常好的模拟结果, 模拟结果与实验测量对比分别见图 4b、4c 和 4d, 实线为模拟结果, 空心圆为实验测量结果。

我们对 GISAXS 实验结果一维模拟最终采用的形状、尺寸、间距等参数与 AFM 测量结果略有差别(详见表 1), 我们认为这主要由 AFM 测量误差、GISAXS 实验误差以及模拟误差共同引起。模拟最终采用的分布函数为德拜硬核分布函数^[21]。根据一维模拟所采用的参数对二维 GISAXS 测量结果进行了模拟, 模拟结果见图 3d、3e 和 3f, 二维 GISAXS 模拟结果与实验结果的符合较好。

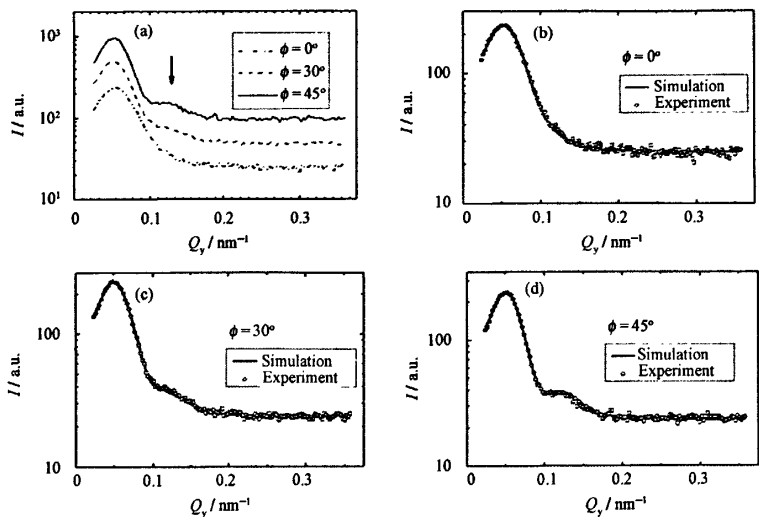


图 4 入射 X 射线沿不同面内方位角测量和模拟的水平方向($Q_z=0.58\text{ nm}^{-1}$)—维 GISAXS 强度。
(a)入射 X 射线沿面内角 $\phi=0^\circ, 30^\circ$ 和 45° 的 GISAXS 测量结果; (b) $\phi=0^\circ$ 测量和模拟结果对比; (c) $\phi=30^\circ$ 测量和模拟结果对比; (d) $\phi=45^\circ$ 测量和模拟结果对比

Fig.4 1D GISAXS intensities in the horizontal ($Q_z=0.58\text{ nm}^{-1}$) direction measured and simulated with incident X-ray beam along different azimuths (ϕ). (a) GISAXS intensities measured with incident X-ray along $\phi=0^\circ, 30^\circ$ and 45° , (b) measured and simulated at $\phi=0^\circ$, (c) measured and simulated at $\phi=30^\circ$, (d) measured and simulated at $\phi=45^\circ$

表 1 试样 AFM 测量结果与 GISAXS 模拟采用参数比较
Table 1 Comparison between AFM results and GISAXS simulation parameters of the GeSi QDs sample

参数 Parameters	量子点底边长 Base width /nm	量子点高度 Height /nm	量子点密度 QDs density / 10^{-5} nm^{-2}	平均间距 Average distance /nm
AFM 测量 AFM results	90±5	10±2	4.9±1	110±10
GISAXS 拟合 GISAXS simulation	90	6	5.8	105

4 结论

对 MBE 方法制备的 GeSi 量子点试样进行了同步辐射 GISAXS 测量。根据测量结果中出现的干涉峰峰位，分析出量子点大致间距；根据入射光束沿不同面内方位角 GISAXS 测量结果的差别，分析出量子点的形状对称性。由于 GISAXS 包含量子点尺寸、形状和分布的综合信息，我们根据 AFM 测量结果，采用 DWBA 近似以及合适的分布模型，利用 IsGISAXS 程序对测量结果进行了一维和二维模拟，模拟结果与实验测量符合很好，表明 GISAXS 测量可获得 GeSi 量子点尺寸、形状和分布等结构信息，是探测 GeSi 量子点表面结构信息的有效方法。

参考文献

1 姜晓明, 贾全杰, 郑文莉, 等. 高能物理与核物理, 2000, 24: 1185–1190

JIANG Xiaoming, JIA Quanjie, ZHENG Wenli, *et al.* High Energy Phys Nucl Phys, 2000, 24: 1185–1190

2 Jiang X M, Metzger T H, Sztuchi M, *et al.* Nucl Instr Meth Phys, 2003, B200: 40–45

3 何庆, 贾全杰, 姜晓明. 核技术, 2004, 27(6): 409–412

HE Qing, JIA Quanjie, JIANG Xiaoming. Nucl Tech, 2004, 27(6): 409–412

4 Renaud G, Lazzari R, Revenant C, *et al.* Science, 2003, 300: 1416–1419

5 Renvenant C, Leroy F, Lazzari R, *et al.* Phys Rev, 2004, B69: 035411(1–17)

6 Levine J R, Cohen J B, Chung Y W, *et al.* J Appl Crystallogr, 1989, 22: 528–532

7 Renvenant C, Renaud G, Lazzari L, *et al.* Nucl Instr Meth Phys, 2006, B246: 112–117

8 Naudon A, Babonneau D, Petroff F, *et al.* Vaures Thin Solid Films, 1998, 319: 81–83

- 9 Schmidbauer M, Wiebach T, Raidt H, *et al.* Phys Rev, 1998, **B58**: 10523–10531
- 10 Richard M I, Schüllli T U, Wintersberger E, *et al.* Thin Solid Films, 2006, **508**: 213–217
- 11 Kovačević I, Piva B, Dubček P, *et al.* Appl Surf Sci, 2007, **253**: 3034–3040
- 12 Leroy F, Eymery J, Buttard D, *et al.* J Crystal Growth, 2005, **275**: e2195–e2200
- 13 Stangl J, Holy V, Springholz G, *et al.* Mater Sci Eng, 2002, **C19**: 349–358
- 14 Hanke M, Grigoriev D, Schmidbauer M, *et al.* Physica, 2004, **E21**: 684–688
- 15 Dubcek P, Desnica U V, Desnica I D, *et al.* Nucl Instr Meth Phys, 2003, **B200**: 138–141
- 16 Roth S V, Artus G R J, Rankl M, *et al.* Physica, 2005, **B357**: 190–192
- 17 Buschbaum P M, Roth S V, Burghammer M, *et al.* Physica, 2005, **B357**: 148–151
- 18 Vineyard G H. Phys Rev, 1982, **B 26**: 4146–4159
- 19 Sina S K, Sieota E B, Garoff S, *et al.* Phys Rev, 1988, **B38**: 2297–2311
- 20 Cui J, He W, Jiang X M, *et al.* Appl Phys Lett, 2003, **83**: 2907–2909
- 21 Lazzari R. J Appl Cryst, 2002, **35**: 406–421

GeSi quantum dots studied by grazing incidence small angle X-ray scattering

WANG Yuzhu¹ JIA Quanjie¹ CHEN Yu¹ XUE Xianying¹ JIANG Xiaoming¹
CUI Jian² LIN Jianhui² JIANG Zuimin² HE Qing³

1 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

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

3 (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Synchrotron radiation X-ray was used to carry out the grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) studies on GeSi quantum dots (QDs). The QDs sample was grown by molecular beam epitaxy method. Is-GISAXS program was used to simulate the GISAXS experiment data, the input parameters such as shape, size and inter-islands distance were obtained from atomic force microscopy observation, and the Distorted Wave Born Approximation theory and appropriate distribution function were employed to simulate the 1D and 2D GISAXS experiment pattern. The simulated results fit the experiment data very well, which proves that the GISAXS is an effective method to probe the microstructure information about shape, size, and distribution of GeSi QDs.

Key words GeSi, Quantum dots, Grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS)

CLC O434.14, O766