

# 单晶硅衬底材料中的消光衍射\*

黄代绘<sup>1</sup> 李 卫<sup>2</sup> 冯良桓<sup>2</sup> 朱居木<sup>2</sup>

(1 西南交通大学理学院, 成都 610031)

(2 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

**摘要:** 在经典衍射理论中, Si(200), Si(222) 等  $4n+2$  面的反射是消光的, 但在单晶硅或硅基材料中, 常发现 Si(200), Si(222) 的衍射. 考虑非谐效应和电子云反对称分布的贡献, 分别计算了 Si(200), Si(222) 消光衍射的相对强度, 并用 XRD 测试手段进行了验证. 结果表明, 理论与实验值基本符合. 在室温下, Si(200), Si(222) 衍射主要是因为反对称的电子云分布所致. 同时, 强调了 Si(200), Si(222) 衍射在 XRD 分析中的应用.

**关键词:** 硅基材料; Si(200) 衍射; Si(222) 衍射

**PACC:** 7280C; 6110F; 6110

**中图分类号:** TN304.1<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2004)10-1269-04

## 1 引言

半导体衬底材料是微电子和光电子集成的基础. 从集成电路发展的趋势来看, 硅材料将是今后相当长时期内最主要的集成电路材料. 集成电路对硅材料有很高的要求, 为确保研制出规模化的集成电路产品, 常使用 X 射线衍射技术, 研究衬底和膜层的微结构, 改进其生长制备工艺. 研究发现对于硅或硅基材料, 当主峰较强时, 常出现 Si(200) 或 Si(222) 衍射<sup>[1-9]</sup>. 这种金刚石结构的  $4n+2$  反射的现象由 Dawson 和 Willis 提出<sup>[9]</sup>, 随后在中子衍射中得到证实<sup>[7]</sup>.

根据经典衍射理论, 硅的  $4n+2$  面的反射是消光的, 不会出现在 XRD 衍射图谱中. 但在实际工作中, 常发现这类“消光”衍射. 过去的工作, 对 Si(222) 侧重于使用中子衍射研究其非谐效应<sup>[7]</sup>, 而 Si(200) 消光衍射几乎未见报道. 鉴于此, 我们考虑了非谐效应和电子云分布反对称的影响, 进行了有关 Si  $4n+2$  面反射的理论分析, 计算出结构振幅和相对强度. 并通过 XRD 测试手段进行了验证, 理论与实验基本符合. 由于硅的  $4n+2$  面的反射往往与膜层某些晶面信号的强度处于同一量级<sup>[1-5]</sup>, 因此辨别

Si(200) 或 Si(222) 衍射峰, 有利于我们进行膜层信息的准确分析.

## 2 理论分析

单晶硅为金刚石结构,  $T_d$  点群( $\bar{4}3m$ ), 如图 1 所示. 原胞中有 8 个原子, 每个原子以四面体形式等同的与近邻原子相接, 其原子坐标为  $A_1(0, 0, 0)$ ,  $A_2(1/2, 1/2, 0)$ ,  $A_3(1/2, 0, 1/2)$ ,  $A_4(0, 1/2, 1/2)$ ;  $B_1(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $B_2(3/4, 3/4, 1/4)$ ,  $B_3(3/4, 1/4, 3/4)$ ,  $B_4(1/4, 3/4, 3/4)$ .

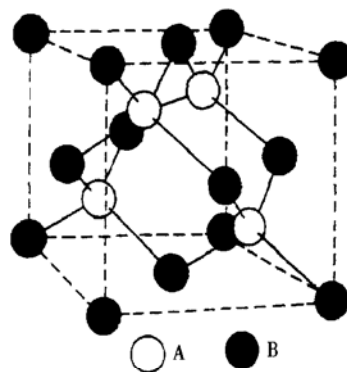


图 1 硅晶体结构

Fig. 1 Structure of Si crystal

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50076030)

黄代绘 女, 1973 年出生, 讲师, 从事凝聚态物理的研究.

2003-09-08 收到, 2004-01-21 定稿

由衍射理论,理想非完整晶体的积分强度<sup>[10]</sup>

$$I = \frac{P_0}{\omega} \left[ \frac{e^4}{m^2 c^4} \right] \frac{\lambda^3}{2\mu V_0^2} |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} \quad (1)$$

式中  $P_0$  为入射线本领;  $\omega$  为角速度;  $\mu$  为线吸收系数;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $V_0$  为原胞体积;  $F$  为结构振幅;  $(1 + \cos^2 2\theta)/(2\sin 2\theta)$  为洛伦兹偏振因子, 记为  $(L_p)_{hkl}$ . 由(1)式可知, 在同一实验条件下, 相对衍射强度主要受洛伦兹偏振因子  $(L_p)_{hkl}$  和结构因子  $|F|^2$  的影响. 在经典近似下, 硅晶体仅含一种原子, 即原子散射因子  $f_A = f_B = f_{Si}$ , 将硅原子坐标代入  $F$ , 则

$$F = \sum f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(K)} = f_{Si} e^{i\mathbf{m}(h+k+l)/4} [1 + e^{i3\mathbf{m}(h+k+l)/2}] \times [1 + e^{i\mathbf{m}(h+l)} + e^{i\mathbf{m}(h+k)} + e^{i\mathbf{m}(k+l)}] \quad (2)$$

式中  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$  为倒易矢量;  $\mathbf{r}(K)$  为原子的位置矢量, 由(2)式知, 当  $hkl$  全偶,  $h+k+l = 4n+2$  时,  $|F| = 0$ , 即(200), (222), (420)等面将不产生衍射.

但以上推导基于以下两点假设: A 与 B 位置原子的电子云分布是中心对称的, 即  $f_A = f_B$ ; 每个原子的振动是谐波近似, 即  $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(A)} = e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(B)}$ . 在实际工作中, 常观察到  $4n+2$  面的衍射峰, 这是因为电子云分布的反对称和原子非谐运动的结果. 硅晶体为金刚石结构, 它是在面心立方点阵中再加上一个体对角线的  $1/4$  平移, 可看作两个简单面心立方结构的穿插(图1). 由于 A 位置原子以  $3s-3p$  杂化形成共价键, 与 B 位置原子杂化电子云重叠, 从而使 A, B 处原子的电子云密度反对称分布, 即

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \rho_a(\mathbf{r}) \quad (3)$$

式中  $\rho_c(\mathbf{r}) = \rho_c(-\mathbf{r})$ ,  $\rho_a(\mathbf{r}) = -\rho_a(-\mathbf{r})$ ,  $\rho_a(\mathbf{r})$  是电子云分布的反对称部分,  $\rho_c(\mathbf{r})$  是电子云分布的对称部分. 因此, A 与 B 位置原子散射因子

$$f_A = f_c - if_a = f_B^* \neq f_B \quad (4)$$

式中  $f_c$  为对称电子云的散射因子;  $f_a$  为反对称电子云的散射因子, 这种电子云分布的反对称性对  $4n+2$  面反射的影响较大.

其次, 实际的晶体, 原子间的相互作用力并非严格与原子的位移成正比. 即其势能函数的展式中, 除了与位移的平方成正比的简谐项外, 还有位移的三次和更高次的非谐项. 在硅晶体中, 任一个原子都有四个最近邻原子, 它们总是处于四面体的顶角上. 在热振动时, 沿四个  $\langle 111 \rangle$  方向有一最近邻原子, 在其相反的四个方向上则有一空穴. 考虑原子的非谐振动将产生非对称的原子核分布, 导致原子需更多时间向空穴运动, 这种空间运动方向的非对称性即表现为非谐效应.

非谐情形下, 振动项  $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(K)}$  必须考虑温度因子  $T_k$  的作用<sup>[11]</sup>

$$T_k = T_{c,k}(Q) + iT_{a,k}(Q) \quad (5)$$

室温时忽略高阶非谐效应( $\gamma_k = \delta_k = 0$ ), 则

$$T_{c,k} = e^{-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha_k}} = e^{[-(2\pi/a_0)^2(h^2+k^2+l^2)(k_B T/\alpha_k)]} \quad (6)$$

$$T_{a,k} = e^{-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha_k}} [(k_B T)^2 (2\pi/a_0)^3 (\beta_k/\alpha_k^3) (hkl)] \quad (7)$$

式中 晶格常数  $a_0 = 0.357073 \text{ nm}$ ; 波耳兹曼常数  $k_B \approx 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ , 二阶力常数  $\alpha_k \approx 7.85 \times 10^{-13} \text{ erg} \cdot \text{nm}^{-2}$ ; 三阶力常数  $\beta_k \approx 5.53 \times 10^{-13} \text{ erg} \cdot \text{nm}^{-3}$ ;  $T_{c,k}$  为倒易矢量的中心对称函数;  $T_{a,k}$  为反对称函数, 因此  $T_{c,A} = T_{c,B}$ ,  $T_{a,A} = -T_{a,B}$ .

综上所述, 结构振幅可写为

$$F_{hkl} = \sum f_k T_k e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(K)} \quad (8)$$

由(3)~(8)式知,

当  $hkl$  全奇时,

$$|F| = 4 \sqrt{2} [f_c T_{c,A} + f_a T_{a,A} \pm (f_a T_{c,A} - f_c T_{a,A})] \quad (9)$$

当  $hkl$  全偶, 且  $h+k+l = 4n$  时

$$|F| = 8(f_c T_{c,A} + f_a T_{a,A}) \quad (10)$$

当  $hkl$  全偶, 且  $h+k+l = 4n+2$  时

$$|F| = 8(f_c T_{a,A} - f_a T_{c,A}) \quad (11)$$

若  $f_a = 0$ ,  $T_{a,A} = 0$ , 即谐波近似、电子云球形分布时, 则回复经典情形,  $4n+2$  面消光. 实际上,  $T_{a,A} \neq 0$ ,  $f_a \neq 0$ , 由(11)式可见,  $4n+2$  面不会消光. 该式表明, 结构振幅由非谐项和电子云的反对称分布两部分组成, 分别记为  $F_{anh} = 8f_c T_{a,A}$ ,  $F_{bond} = 8f_a T_{c,A}$ , 正是由于这两部分的共同作用, 使  $4n+2$  面产生反射. 下面, 我们分别计算 Si(200) 和 Si(222) 的结构振幅与相对强度.

对于晶体 Si(100), 由(6)~(7)式得 Si(200) 衍射峰的  $T_{a,A} = 0$ ,  $T_{c,A} \approx 0.972$ . 由文献[12],  $f_a \approx 0.1$ , 于是  $|F_{bond}| \approx 0.8$ , 而  $F_{anh} \approx 0$ , 考虑石墨单色器( $2\theta = 26.6^\circ$ )对洛伦兹因子的修正, 则  $(L_p)_{200} \approx 1.44$ . 同理, Si(400) 的  $T_{a,A} = 0$ ,  $T_{c,A} \approx 0.893$ ,  $f_c \approx 7.69$ <sup>[12]</sup>, 则  $|F_{400}| \approx 54.94$ , 修正的  $(L_p)_{400} \approx 0.59$ , 由此可得相对

$$\text{理论强度} \frac{I_{200\text{cal}}}{I_{400\text{cal}}} = \frac{(L_p)_{200} |F_{200}|^2}{(L_p)_{400} |F_{400}|^2} \approx 5.18 \times 10^{-4}.$$

对于晶体 Si(111), Si(222) 衍射峰的  $T_{a,A} \approx 2.234 \times 10^{-4}$ ,  $T_{c,A} \approx 0.919$ . 由文献[7, 12]有,  $f_c \approx 8.04$ ,  $f_a \approx -0.185$ , 于是  $|F_{bond}| = 1.360$ , 而  $|F_{anh}| \approx$

0.014, 即  $|F_{222}| \approx 1.37$ , 这与实验报道的结果符合较好<sup>[8]</sup>. 修正的洛伦兹偏振因子  $(L_p)_{222} \approx 0.7097$ . 同样, Si(111) 的  $T_{a,A} \approx 8.924 \times 10^{-5}$ ,  $T_{c,A} \approx 0.979$ ,  $f_c \approx 10.62$ ,  $f_a \approx 0.18^{[12]}$ , 则  $|F_{111}| \approx 59.84$ , 而修正的  $(L_p)_{111} \approx 1.7016$ , 由此可得相对理论强度  $\frac{I_{222\text{Cal}}}{I_{111\text{Cal}}} = \frac{(L_p)_{222} |F_{222}|^2}{(L_p)_{111} |F_{111}|^2} \approx 2 \times 10^{-4}$ .

由此可见, 室温下 Si(200), Si(222) 衍射主要是由电子云的反对称分布产生. (222), (442) 等  $4n+2$  面的反射中  $F_{\text{anh}} \neq 0$ , 当温度升高时, 非谐效应对衍射的贡献增加<sup>[6,7]</sup>. 研究发现, 温度升高至 250°C, 非谐效应迅速增加,  $F_{\text{anh}} = F_{\text{bond}}^{[6]}$ .

### 3 实验

实验所用硅片为  $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$  的 Si(100) 和  $8 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$  的 Si(111), 采用丹东射线集团有限公司的 Y-4Q 型衍射仪分析确定. 对于 Si(100), 其管电压为 15kV, 管电流为 20mA, 扫描范围  $28^\circ \sim 72^\circ$ ; 对于 Si(111), 管电压为 26kV, 管电流为 20mA, 扫描范围  $24^\circ \sim 64^\circ$ , 扫描速度都为  $0.06^\circ/\text{s}$ , Cu-K $\alpha$  辐射 ( $\lambda \approx 0.154178\text{nm}$ ).

### 4 结果与讨论

图 2 给出了晶体 Si(100) 的衍射图. 在  $2\theta = 30^\circ \sim 72^\circ$  范围内, 除了 Si(400) 面的  $0.13604\text{nm}$  的强衍射峰外, 在  $d \approx 0.27238\text{nm}$  有一个衍射峰, 此即 Si(200) 衍射. 理论相对强度  $\frac{I_{200\text{Cal}}}{I_{400\text{Cal}}} \approx 5.18 \times 10^{-4}$ , 而实验相对强度  $\frac{I_{200\text{Expt}}}{I_{400\text{Expt}}} \approx (5 \sim 7) \times 10^{-4}$ , 可见二者符合得很好.

实验时(图 2 所示)的工作电压为 15kV, 这是因为 X 射线管中的连续谱会产生 X 射线衍射花样. 由 Bragg 公式  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), 波长为  $\lambda$  的标识衍射线入射到石墨单色器晶面上时, 在角度  $\theta$  发生衍射而被记录, 原衍射线束中的其他波长部分, 一般不能被衍射, 但其中  $\lambda_n = \frac{1}{n} \lambda_0$  ( $\lambda_0 = 0.154178\text{nm}$ ), 仍然满足 Bragg 公式而产生  $n$  级衍射. 由于使用单色器再加上计数管波高分析器的作用, 不再记录 3 级、4 级等  $n$  级衍射. 但是,  $\lambda_0/2$  射线

产生的二次谐波仍不能完全消除. 因此, 实验中 Si(400) 会产生二次谐波, 为了避免 Si(400) 的二次谐波, 可降低管压, 设置短波极限为  $\lambda_{\text{min}} = \frac{\lambda_0}{2} = \frac{12.4}{V}$ , (即  $V \approx 16.1\text{kV}$ ), 实验(图 2)正是在 16.1kV 以下进行.

值得注意的是(400)的二次谐波正好位于 Si(200) 衍射峰的位置, 因而会使这个位置的衍射强度大大增加. 在通常的衍射分析中, 铜靶适宜的工作电压为 35~40kV, 因此, Si(200) 位置的衍射峰将非常显著, 仅次于 Si(400) 衍射.

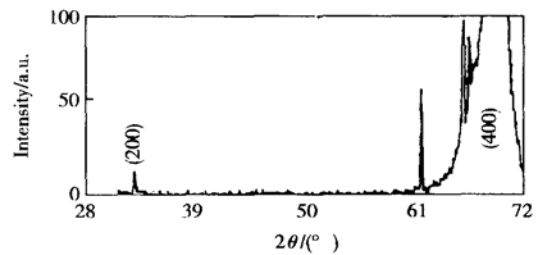


图 2 Si(100) 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of Si(100)

图 3 给出了晶体 Si(111) 的衍射图谱. 在  $2\theta = 24^\circ \sim 64^\circ$  范围内, 除了 Si(111) 面的  $0.31426\text{nm}$  的强衍射峰外, 在  $d \approx 0.157\text{nm}$  有一个衍射峰, 此即 Si(222) 衍射, 其相对强度约为  $7 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$ , 与理论值基本符合.

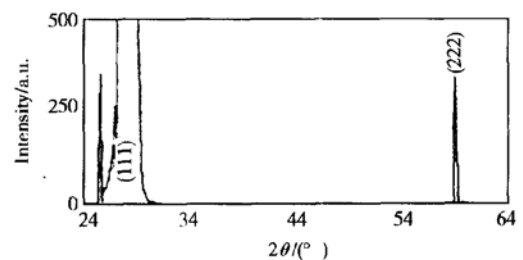


图 3 Si(111) 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of Si(111)

### 5 结论

由以上分析可见, 非经典衍射的实验值同理论相对值基本符合, 室温时 Si(200), Si(222) 衍射主要由电子云的反对称分布引起. XRD 测试结果表明, 在 Si 基薄膜材料中, (200), (222) 衍射强度很弱, 但 Si(200), Si(222) 峰的强度一般与膜层某些晶面衍射峰的衍射强度处在同一量级, 在实际工作中首先

找到它,有利于正确进行 XRD 分析<sup>[1-5]</sup>。如,刘平等<sup>[5]</sup>外延生长 CoSi<sub>2</sub> 薄膜的研究,在 Co/Ti/Si(100) 的 XRD 谱中,出现了 Si(200), Si(600) 衍射峰,而在 Co/Ti/Si(111) 的 XRD 谱中,出现了较强的 Si(222) 的衍射峰,其强度甚至接近 CoSi<sub>2</sub>(222) 衍射强度的 1.5 倍。该研究工作的 XRD 谱只检测到与 Si(100), Si(111) 衬底晶向一致的 CoSi<sub>2</sub>(100), CoSi<sub>2</sub>(111) 的系列衍射峰。这种同指数的衬底和膜层的衍射峰位置非常接近<sup>[2,3,5]</sup>,说明薄膜具有较好的外延单晶性质。因此,通过 Si(200) 或 Si(222) 峰能获得膜层结构及其相关信息<sup>[3-5]</sup>,有利于优化膜层的性能,在实际工作中有重要的应用。

### 参考文献

- [1] Cho C R, Koh J H, Grishin A, et al. Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si thin film varactor. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 1761
- [2] Bu S D, Park B H, Kang B S, et al. Influence of the laser fluence on the electrical properties of pulsed-laser-deposited Sr-Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 1155
- [3] Donaton R A, Maex K, Vantomme A, et al. Co silicide formation on SiGeC/Si and SiGe/Si layers. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 1266
- [4] Joseph M, Tabata H, Kawai T. Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si(100) by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2534
- [5] Liu Ping, Li Bingzong, Sun Zhen, et al. Epitaxial growth of CoSi<sub>2</sub> films by solid state reaction of Co/Ti/Si. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, 15: 235 (in Chinese) [刘平, 李炳宗, 孙臻, 等. Co/Ti/Si 三元固相反应外延生长 CoSi<sub>2</sub> 薄膜. *半导体学报*, 1994, 15: 235]
- [6] Trucano P, Batterman B W. Bonding-electron distributions, anharmonicity, and the temperature dependence of the forbidden Si(442) reflection. *Phys Rev B*, 1972, 6: 3659
- [7] Keating D, Nunes A, Batterman B, et al. Forbidden(222) neutron reflection in silicon: anharmonicity and the bonding electrons. *Phys Rev B*, 1971, 4: 2472
- [8] Roberto J B, Batterman B W. Anharmonicity and the temperature dependence of the forbidden(222). *Phys Rev B*, 1970, 2: 3220
- [9] Dawason B, Wills B T M. Anharmonic vibration and forbidden reflections in silicon and germanium. *Proc Roy Soc A*, 1967, 298: 307
- [10] Warren B E. X-ray diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley, 1969: 46
- [11] Wills B T M, Pryor A W. Thermal vibrations in crystallography. Cambridge: Cambridge University Press, 1975: 152
- [12] Demarco J J, Weiss R J. Absolute X-ray scattering factors of silicon and Germanium. *Phys Rev*, 1965, 137: A1869

## Forbidden Reflections in the Single Crystal Si Substrate\*

Huang Daihui<sup>1</sup>, Li Wei<sup>2</sup>, Feng Lianghuan<sup>2</sup> and Zhu Jumu<sup>2</sup>

(1 College of Science, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(2 College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** In the conventional theory of X-ray diffraction, the  $4n+2$  reflections are forbidden such as Si(200) and Si(222) reflection. However, these sorts of the forbidden reflections are observed in single crystal Si or Si-based materials. When the anharmonic contribution to the temperature factor and the antisymmetric bonding charge distribution are taken into account, the relative intensities of the forbidden (200) and (222) reflections are calculated, respectively. It is found that the calculated values are in agreement with the observed values by using XRD technique. The results also indicate that forbidden (200) and (222) reflections can occur mainly for the antisymmetric charge density distribution at room temperature. And the applications of forbidden reflections are emphasized in the XRD analysis.

**Key words:** Si-based materials; Si(200) diffraction; Si(222) diffraction

**PACC:** 7280C; 6110F; 6110

**Article ID:** 0253-4177(2004)10-1269-04

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50076030)

Huang Daihui female, was born in 1973, lecturer. Her research interests focus on condensed matter physics.

Received 8 September 2003, revised manuscript received 21 January 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics