

喇曼散射光极值法定闪锌矿结构 薄层的晶向

吴华生 邬建根 屈逢源

(复旦大学物理系, 上海)

1989年4月13日收到

测定金刚石结构薄层晶体的喇曼散射光极值法^[1,2]被推广到测定闪锌矿结构薄层晶体的晶向。导出了闪锌矿结构晶体 LO 和 TO 声子的喇曼散射光强和晶体的方位及入射光偏振方向间的函数关系。由函数的极值可以确定薄层的晶向。对 GaP 晶片比较了本方法得到的结果和 X 射线衍射法得到的结果。

主题词 喇曼散射, 闪锌矿结构, 晶体薄层, 晶向

一、引 言

晶向是影响晶体生长、器件制造工艺和器件性能的一项参数。随了在绝缘体上生长硅或砷化镓等薄膜和分子束外延等薄膜制备技术及其在器件方面应用的发展, 薄层晶体的定向变得更为迫切。

测量厚度为微米级的薄层晶向确实遇到了麻烦。常规的能方便测定晶向的光学定向方法存在对薄层的破坏作用。X 射线衍射法由于穿透深度大存在扣除厚衬底的影响和需要很长时间对样品进行 X 射线辐照的困难。电子衍射法则是图形太复杂。然而, 喇曼散射光具有反映晶格对称性和光的穿透深度小等特点。Katoda^[3] 和 Nakashima^[4] 曾经分别尝试用喇曼散射光作为晶体的定向工具, 然而, 前者的结果只能测定闪锌矿结构薄层的微小偏角; 后者仅能鉴别金刚石结构晶体的几个特殊晶向。

作者导出了金刚石结构晶体的喇曼散射光强和薄层晶向以及入射光偏振方向间的函数关系, 提出了一种确定任意取向金刚石结构薄层晶体的定向方法——喇曼散射光强极值法^[1,2]。在本文中, 作者将此方法推广到闪锌矿结构的晶体。导出了闪锌矿结构晶体 LO 和 TO 声子的喇曼散射光强和薄层晶向及入射光偏振方向间的函数关系, 由这些函数极值可以测定任意取向闪锌矿结构薄层的晶向。为了验证喇曼散射光极值法的有效性, 对 GaP 晶片比较了喇曼法和 X 射线衍射法得到的定向结果。

二、原 理

(1) 喇曼散射光强的表示式

由振动喇曼散射光谱的微分截面^[5]和一些附加的推导^[6], 闪锌矿结构晶体的 LO、TO

声子的喇曼散射光强可以写出如下:

$$I_L = I_0 A_0 \frac{\omega_{SL}^3 (n_L + 1)(1 - R_l)(1 - R_{SL})}{\omega_L \eta_{SL} \eta_l (\alpha_l + \alpha_{SL})} d_L^2 \{ \epsilon_{SL}^i \epsilon_l^j Q^h \xi^{ijh} \}^2 \quad (1(a))$$

$$I_T = I_0 A_0 \frac{\omega_{ST}^3 (n_T + 1)(1 - R_l)(1 - R_{ST})}{\omega_T \eta_{ST} \eta_l (\alpha_l + \alpha_{SL})} d_T^2 \{ -|\epsilon_{ST}^i \epsilon_l^j Q^h \xi^{ijh}|^2 + \sum |\epsilon_{ST}^i \epsilon_l^j \xi^{ijh}|^2 \} \quad (1(b))$$

式中 I_0 是入射光强度, A_0 是常数, ω 、 n 、 η 、 R 和 α 分别是频率、声子数、折射率、反射率和吸收系数, 下标 I 、 S 、 L 、 T 分别相当于入射光子、散射光子、LO 声子和 TO 声子, d 是极化率的导数, ϵ 和 Q 是光的单位电矢量和声子的单位波矢量, 对闪锌矿结构在晶轴坐标系 (XYZ) 中张量元的矩阵形式为^[2]

$$|\xi^{ijx}| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad |\xi^{ijy}| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad |\xi^{ijz}| = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

再引入和薄层相联系的二组坐标系: 待测定的坐标系 (xyz) 和实验坐标系 ($x'y'z'$), 令 z 、 z' 都垂直于薄层, 并使入射光、反射光分别沿 z 和 $-z$ 方向, 由式(1)、(2)可以推导得到, LO、TO 声子的散射光强度和薄层方位、光的偏振方向间的函数表示式为,

$$I_L = H_L \cdot f_L(A, B, C, \varphi) \quad (3(a))$$

$$I_T = H_T \cdot f_T(A, B, C, \varphi) \quad (3(b))$$

式中

$$\left. \begin{aligned} f_L &= \frac{1}{(A^2 + B^2)^2} \sum_{i=0}^3 (L_i \cos^{4-i} \varphi \sin^i \varphi)^2 \\ L_0 &= -ABC \\ L_1 &= (A^2 - B^2)(1 - 2C^2) \\ L_2 &= ABC(3C^2 - 2) \end{aligned} \right\} \quad (4(a))$$

$$\left. \begin{aligned} f_T &= \frac{1}{(A^2 + B^2)^2} \sum_{i=0}^4 T_i \cos^{4-i} \varphi \sin^i \varphi \\ T_0 &= A^2 B^2 (A^2 + B^2) \\ T_1 &= 4AB(A^2 - B^2)C(1 - C^2) \\ T_2 &= -(A^2 - B^2)^2(1 - 5C^2 + 4C^4) - 6A^2 B^2 C^2 (A^2 + B^2) + (A^2 + B^2)^3 \\ T_3 &= 4AB(A^2 - B^2)C(3C^4 - 4C^2 + 1) \\ T_4 &= -A^2 B^2 C^2 (9C^4 - 13C^2 + 4) + (A^2 + B^2)^3 C^2 \\ \varphi &= \theta - \alpha \end{aligned} \right\} \quad (4(b))$$

θ 为电矢量和 x' 间的夹角, α 为 x 和 x' 间的夹角. (ABC) 为 z 在晶轴坐标系 (XYZ) 中的分量. H_L 、 H_T 分别是式 1(a) 和 1(b) 中 { } 外的其余部份, 它们和晶体的方位无关.

和参考文献[2]相同, 可以定义 $D = B/A$, 和 $E = C/A$, 这样, 就有

$$\left. \begin{aligned} A &= 1/\sqrt{1+D^2+E^2} \\ B &= D/\sqrt{1+D^2+E^2} \\ C &= E/\sqrt{1+D^2+E^2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

和

$$1 \geq D \geq E \quad (7)$$

(2) 喇曼散射光的极值

由式(3)、(4)可知, I_L 和 I_T 是 φ 的周期函数, 其周期为 180° . 在一个周期中, 当 $D+E < 1$, I_L 存在 I_{LH} (较大值) 和 I_{LL} (较小值) 二个峰值及二个数值为零的谷值; 当 $D+E > 1$, 二个数值为零的谷值不再出现, 而 I_{LL} 由峰值转变为数值不为零的谷值. 另一方面, 不论 $D+E > 1$ 或 $D+E < 1$, I_T 都存在 I_{TH} 和 I_{TL} 二个峰值及 I_{TV} 和 $I_{TV'}$ 二个谷值. 对于 $\langle 100 \rangle$ 晶向, I_T 为零, 对于 $\langle 110 \rangle$ 晶向, I_L 为零, 对于 $\langle 111 \rangle$ 晶向, I_T 和 I_L 都是不为零的常数.

定义

$$\left. \begin{aligned} F &= I_{LH}/I_{TL} \\ G &= I_{LL}/I_{TH} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

由式(3)可得

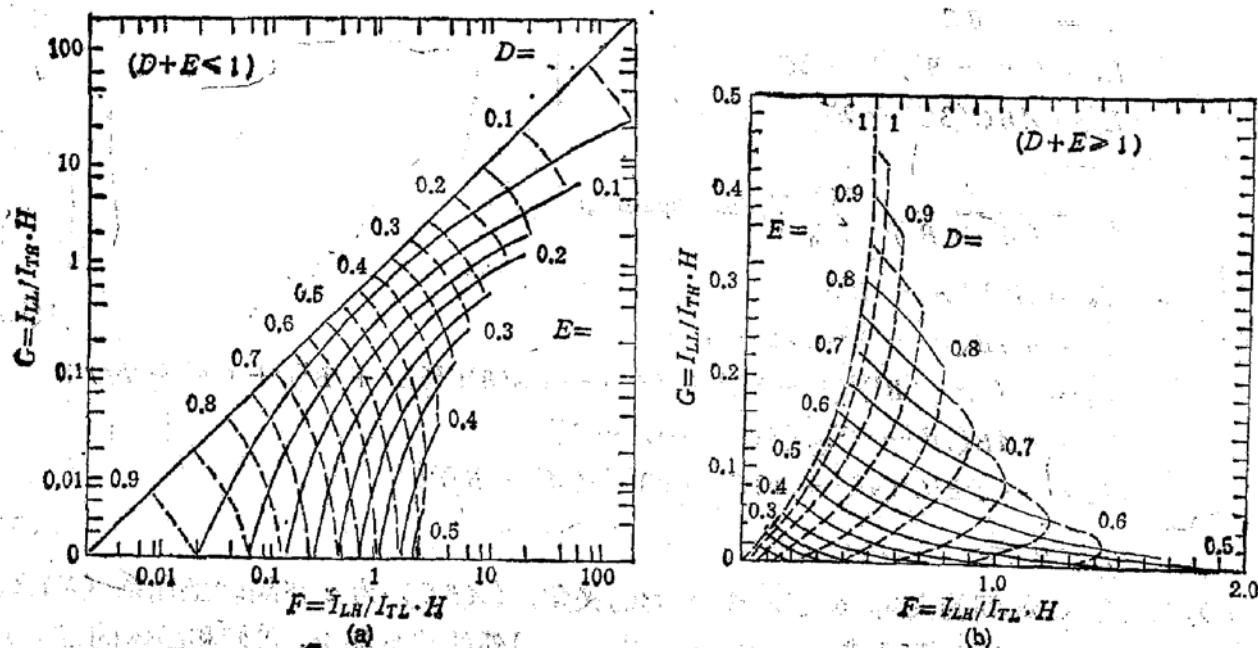
$$\left. \begin{aligned} F &= I_{LH}/I_{TL} \cdot H \\ G &= I_{LL}/I_{TH} \cdot H \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

上式中

$$H = H_T/H_L \quad (10)$$

当 $D+E > 1$, 相对 I_L 而言 I_T 的峰值较大, 定义二个附加的强度比.

$$\left. \begin{aligned} F' &= I_{TL}/I_{TH} \\ G' &= I_{TV}/I_{TH} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

图1 F 、 G 和 D 、 E 的关系曲线 (a) $D+E \leq 1$ (b) $D+E \geq 1$

由式(3)得

$$\left. \begin{aligned} F' &= I_{TL}/I_{TH} \\ G' &= I_{TV}/I_{TH} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

F 、 G 、 F' 、 G' 都和 D 、 E 有关。在式(7)的条件下, 计算得到的 F 、 G 和 D 、 E 的关系曲线在 $D+E \leq 1$ 区域和 $D+E \geq 1$ 区域分别示于图 1(a) 和图 1(b)。 F' 、 G' 和 D 、 E 的关系曲线在 $D+E \geq 1$ 区域则示于图 2。此外, 极值角 φ_{TH} 和 D 、 E 的关系曲线则示于图 3。

(3) 晶向的测定

对于测量喇曼散射光的背散射实验组态, 散射光和入射光具有相同的偏振方向。环绕入射光旋转样品, 可以得到不同 θ 角所对应的 LO、TO 声子的散射光强度 I_L 和 I_T , 即得到 $I_L-\theta$ 和 $I_T-\theta$ 的实验曲线。

确定晶向需要先得到式(10)中的 H 。首先必须对 $D+E > 1$ (即 $I_L-\theta$ 曲线仅有二个极值) 的薄层晶体测量其 $I_L-\theta$ 和 $I_T-\theta$ 实验曲线。由该组实验曲线得到 F' 和 G' , 由 F' 和 G' 从图 2 得到该薄层晶体的 D 和 E , 再由此 D 和 E 从图 1(b) 得到 F 和 G , 然后由该 F 和 G 及实验值 I_{LH} 、 I_{LL} 、 I_{TH} 和 I_{TL} 从式(9)得到 H 。

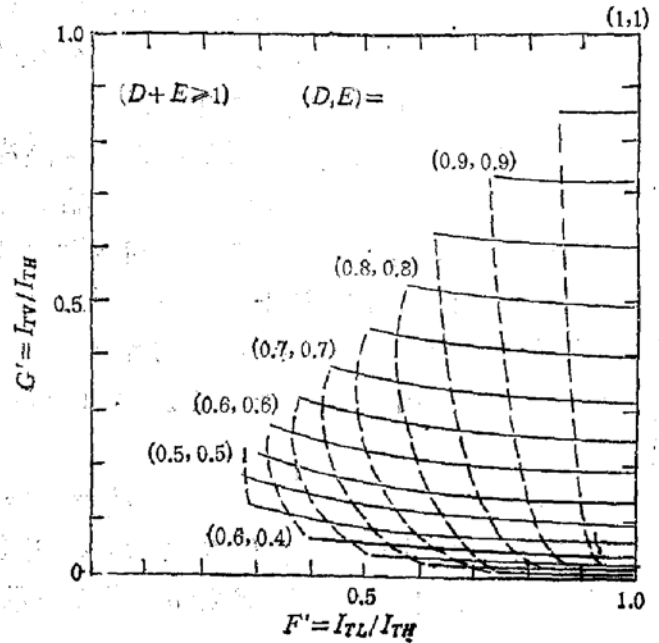


图 2 F' 、 G' 和 D 、 E 的关系 ($D+E \geq 1$)

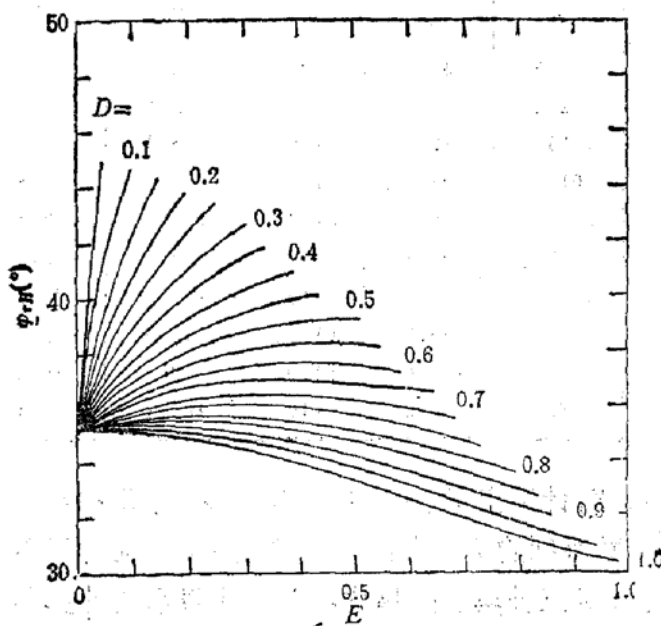


图 3 φ_{TH} 和 D 、 E 的关系

测定任意取向闪锌矿结构薄层晶体的方法如下: 首先, 根据 $I_L-\theta$ 关系曲线的极值数确定薄层是属于 $D+E < 1$ (4 个极值) 抑是属于 $D+E > 1$ (二个极值) 区域。然后分别借助图 2(a) 或 2(b) 由事先已经确定的 H 及实验值 I_{LL}/I_{TH} 、 I_{LH}/I_{TL} 得到 D 和 E , 再由 D 、 E 按照式(6)得到薄层的法向方位 A 、 B 、 C 。此外, 从图 3 由 D 、 E 可得 φ_{TH} , 由 φ_{TH} 和实验值 θ_{TH} 从式(5)则可得 α , 也即确定了 x 的方位。较精确的 A 、 B 、 C 和 α 则可按照上述公式用迭代方法得到。

确定了 A 、 B 、 C 后, 由坐标变换矩阵即可方便地得到薄层的某一特定晶轴 P 在 (xyz) 坐标系中的方位角 β 和俯角 γ 。

三、实验和结果

所用样品是具有不同晶向的表面抛光的磷化镓单晶片。实验是在 SPex 公司的 Ramalog 5 型喇曼谱仪上进行的。定向样品架由作者自行设计和制造。由样品架可直接精确测出转角 θ 。入射光的波长是 $5145 \text{ \AA}$ 。实验先从磷化镓的喇曼光谱确定 LO 和 TO 峰的频移和本底,然后在 ω_L 处测量 $I_L-\theta$ 和在 ω_T 处测量 $I_T-\theta$ 。每一 θ 对应的 I 由对 30 个接收到的数据取平均和减去本底而得。

图 4 以空心圆点示出对三种晶向磷化镓晶片得到的 $I_L-\theta$ 和 $I_T-\theta$ 的实验曲线。样品 1 的 I_L 峰值显著高于 I_T 的峰值,表明样品 1 的法向接近 $\langle 100 \rangle$ 方向。样品 5 的 I_L 峰值显著低于 I_T 的峰值,表明样品 5 的法向接近 $\langle 110 \rangle$ 方向。样品 1 和 5 的 $I_L-\theta$ 曲线中呈现 4 个极值,表明它们属于 $D+E < 1$ 区域。而样品 10 的 $I_L-\theta$ 实验曲线中仅有二个极值,表明样品 10 属于 $D+E > 1$ 的区域。

样品 8、9、10 处于 $D+E > 1$ 区域,从它们的实验结果可以得到入射光波长为 $5145 \text{ \AA}$ 时磷化镓晶体的 H 为

$$H = 0.595$$

表 1 示出对不同样品由 $I_L-\theta$ 和 $I_T-\theta$ 实验曲线得到的 F 、 G 和 θ_{TH} 值,也示出由本方法得到的定向计算值 D 、 E 和 α 。表 1 还示出了特殊晶轴 P 在 (xyz) 坐标系中的方位角 β 和俯角 γ 的计算值。

对喇曼散射光极值法在闪锌矿结构晶体中定向有效性的验证从二方面进行。一方面

表 1 磷化镓晶片的实验值和计算得出的晶向参数

样品	实 验 值			计 算 值			P 的 方 位		
No	F	G	$\theta_{TH}(^\circ)$	D	E	$\alpha(^\circ)$	P	$\beta(^\circ)$	$\gamma(^\circ)$
1	7.58	2.65	75.0	.197	.0665	35.7	(100)	18.3	11.7
2	1.13	.859	66.0	.375	.0252	30.0	(100)	3.6	20.6
3	.222	.183	85.0	.608	.0154	49.5	(110)	176.9	13.7
4	.155	.130	134.0	.656	.0133	98.6	(110)	176.9	11.8
5	.0316	.0217	124.0	.830	.0146	88.7	(110)	173.1	5.4
6	.0180	.0096	131.0	.875	.0182	95.7	(110)	168.4	3.9
7	1.04	.0563	142.0	.533	.244	103.9	(110)	145.4	20.7
8	1.07	.0036	133.0	.629	.437	95.8	(110)	123.3	23.9
9	.345	.0223	153.0	.815	.364	117.6	(110)	110.6	16.8
10	.345	.0691	125.0	.888	.456	90.6	(110)	100.4	19.1

是验证该方法的自洽性,即从实验得到的极值,计算出 D 、 E 和 α ,再由该 D 、 E 和 α 计算得到 $I_L-\theta$ 和 $I_T-\theta$ 的关系曲线,然而比较计算得到的 $I-\theta$ 曲线和实验结果,验证对于不同取向的样品,它们是否全部自洽。图 4 示出,对三种典型的晶片,以实线表示的计算曲线和以空心圆表示的实验结果符合良好。另一方面,用其它公认有效方法和喇曼光极值法进行比较,以验证喇曼光极值法的有效性。已经指出,对于厚度为微米数量级的薄层,没有适当的方法可以进行比较。对于单晶片,X射线衍射法具有高的定向精度。然而,X射

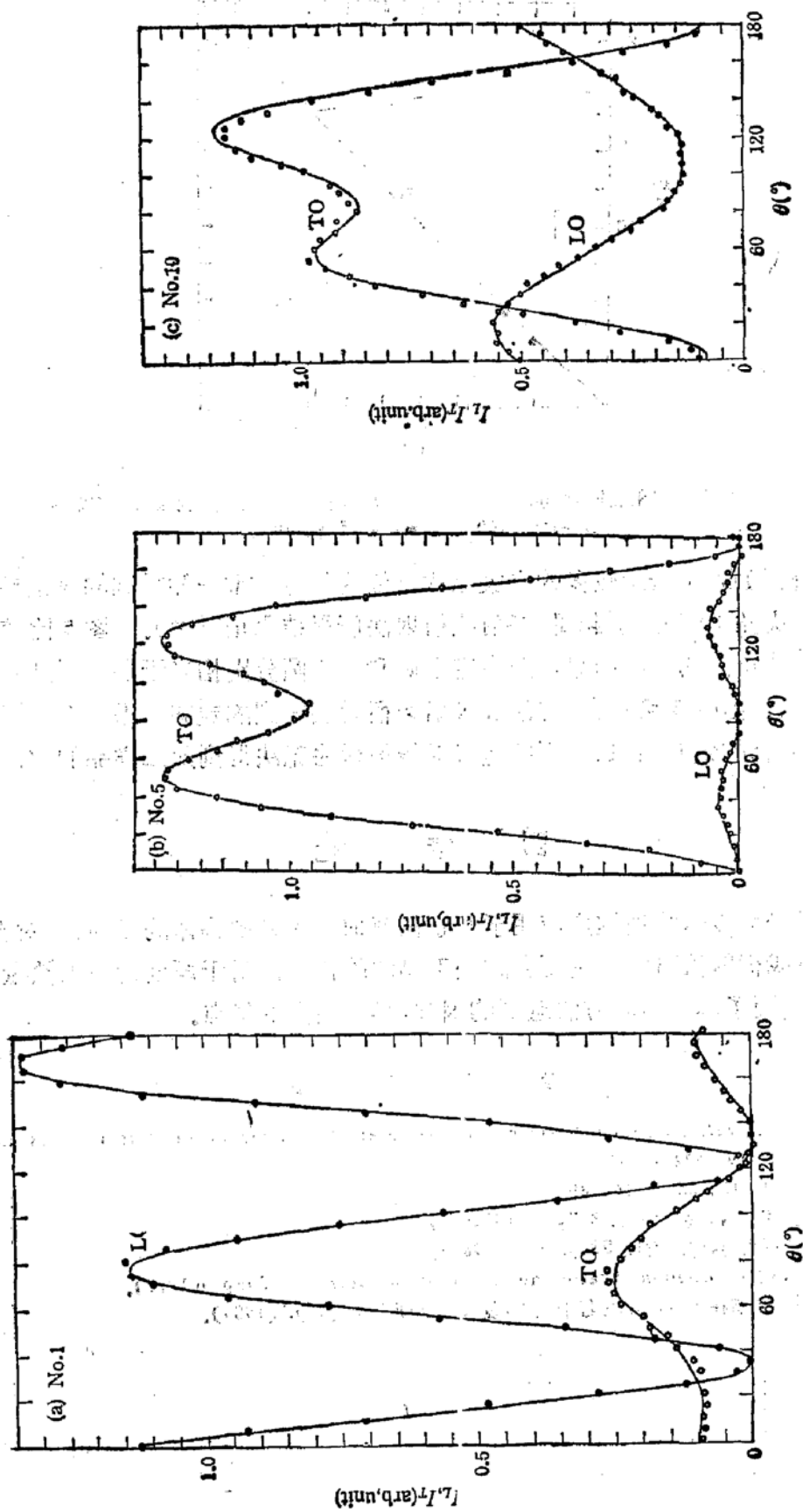


图4 三种典型磷化镓晶片的 I_L - θ 和 I_T - θ 曲线, $\bullet$ 实验值——计算值

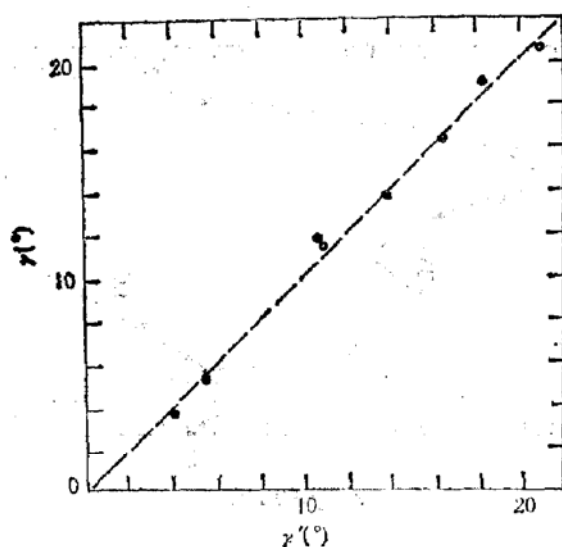


图5 样品法向和晶轴 P 间的夹角, γ' 和 γ 分别由 X 射线法和喇曼法得到的结果
○— P 沿 $\langle 100 \rangle$ ●— P 沿 $\langle 110 \rangle$

线法并不能得到如表 1 所示较多的有关晶片方位的信息, 唯一能得到的仅是晶片法向和特殊晶轴间的夹角 γ (为区别起见, X 射线衍射法所得结果记以 γ')。图 5 比较了喇曼法和 X 射线衍射法得到的定向结果, 图中空心圆和实心圆分别相当于晶片法向和 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 间的夹角。由图 5 可见, 本方法和 X 射线衍射法得到的定向结果符合良好。在图 5 中未包含样品 7、8 的定向结果, 其原因是 X 射线衍射法无法得到此二样品的 γ' 。

四、结 论

喇曼散射光强极值法被推广应用于测定任意取向闪锌矿晶体的晶向。对于单晶片, 喇曼法比 X 射线衍射法可以得到更多的关于晶向的信息。对于厚度为微米数量级的薄膜晶体, 喇曼法克服了其它定向方法遇到的困难, 具有突出的优点。

参 考 文 献

- [1] Huasheng Wu *et al.* Extended Abstracts of the Inter. Conf. On Solid state Devices and Materials Tokyo, p. 419—422(1986).
- [2] 吴华生等, 物理学报, **38**, 111(1989).
- [3] 河东田研究室报告, 东京大学工学部, p. 15(1984).
- [4] 中岛信一, 三石明善, 应用物理, **53** p. 558 (1984).
- [5] W. Hayes and R. Loudon, Scattering of Light by Crystals, Chap 4(1978).
- [6] 吴华生 喇曼光谱在半导体中的若干应用, 复旦大学硕士论文, p.7(1985).

Orientation of Thin Crystal Layer with Zincblende Structure Using Raman Scattering Extrema Method

Wu Huasheng, Wu Jiagen and Qu Fengyuan

(Department of Physics, Fudan University Shanghai, China)

Abstract

The Raman Scattering Extrema Method proposed by the authors to determine the orientation of a thin layer crystal with diamond structure is extended to the zincblende structure. The Raman scattering intensities of LO and TO phonons for a zincblende-structured thin layer as functions of both the orientation of this layer and the polarization direction of the incident light have been derived. The orientation of the layer is determined by means of the extrema of these functions. For GaP wafers, the result obtained by using this method is compared with that determined by the X-ray method.

Key words Raman Scattering, zincblende structure, thin crystal layer, Orientation