

单晶外延层厚度的 X 射线双晶衍射测定*

朱南昌 李润身 陈京一 许顺生

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

1991年7月21日收到, 1992年4月6日修改定稿

本文在利用 X 射线动力学和运动学衍射理论对单晶外延层材料的双晶摇摆曲线进行计算分析的基础上, 给出了测定单晶外延层厚度和质量的方法。当外延层的厚度较薄时, 外延层衍射峰的衍射强度正比于厚度的平方, 半峰宽反比于厚度。当厚度较厚时, 衍射峰的强度增加逐渐趋于饱和, 而半峰宽趋于材料的本征半峰宽。外延层的干涉小峰间距反比于外延层的厚度。通过测量样品的双晶摇摆曲线上干涉峰间距, 峰强比和半峰宽可以求得外延层的厚度, 并对外延层的质量做出评价。

PACC: 6110D, 6110F, 6855

一、引言

在完整或近完整晶体上生长和经其它处理方法得到单晶或具有单晶特性的薄层是当今材料制备和研究中的前沿课题, 也是超晶格和多量子阱材料制备的基础。这些材料在电子器件, 光电器件, 磁电、磁光器件和其它各类器件的制作中有着广泛的应用, 特别是异质结材料。这些材料的范围非常广, 生长方法也各不相同, 但在生长过程和器件制作过程中都需要知道这些材料的结构参数, 其中最主要的是外延层薄层的组分, 失配度, 外延层厚度及完整性。在早期的 X 射线双晶衍射研究工作中, 主要是测定外延层中的应变, 组分和完整性^[1,2], 根据干涉峰测定外延层的厚度也有一些报道^[3], 随着 X 射线双晶衍射术的发展和衍射曲线计算机模拟技术的发展, 对这些材料的研究又可以深入一步, 在界面研究, 晶胞取向关系, 以及层厚测定方面有了进一步的发展。在层厚测定方面, Halliwell 等人用动力学理论计算并提出了均匀完整外延层的积分强度和半峰宽的关系^[4], 并对外延层中存在的成分梯度进行了研究。外延层厚度是外延材料的一个重要参量, 特别是对于如液相外延 (LPE) 等外延方法, 厚度的控制是比较难的, 精确的厚度必须通过其它方法进行测定。对于分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等外延手段, 能对厚度有比较稳定的控制, 但也需要进行精确的校正。一般较厚的外延层可以用光学显微镜来观察样品的横截面, 由外延层与衬底之间的分界线来确定其外延层厚度, 一般测量的最小厚度为 $0.3\mu\text{m}$, 对于更小的外延层厚度必须用 SEM 观察 (通过对样品解理或磨角) 来确定厚度, 更薄的外延层 ($< 100\text{\AA}$) 则可用透射电镜来测定, 但采用电镜观察会

* 中国科学院上海冶金研究所青年基金资助课题。

破坏样品，而且样品的制备费时而复杂。X射线双晶衍射是测定外延层厚度的一种非破坏的有效方法^[4]，可以用来测定有晶格失配的外延层厚度，如 GaAlAs/GaAs, GaInAsP/InP 的单层和多层膜，InP/InGaAsP/InP 单量子阱材料，它主要根据外延层衍射强度，外延层衍射的干涉峰进行测定。这里我们通过 X 射线动力学和运动学衍射理论计算和分析了外延层衍射峰强比，半峰宽和干涉峰间距与外延层厚度的关系，并由此来测定外延层厚度。

二、薄层畸变晶体的 X 射线运动学衍射理论

单晶薄膜通常均匀生长在较完整的衬底单晶材料之上，而在 X 射线衍射理论中，完整晶体的衍射曲线可以通过解晶体中的波动方程得到。要知道完整衬底上生长了单晶薄膜以后的衍射，我们可以采取如下的方式：1. 将单晶薄层材料的衍射与衬底的衍射分离开来考虑；2. 将单晶薄层材料看成是完整晶体表面的畸变晶体，并和衬底的衍射合成一个整体来考虑。这样我们就产生了截然不同的衍射理论，前者为运动学衍射理论，后者为动力学衍射理论。畸变晶体的动力学衍射理论可由高木方程组 (Takagi-Taupin equations) 来表示，通过推导可得到畸变层衍射的分层迭代公式，从而得到晶体表面的衍射振幅比，文献[5]中给出了比较详细的推导，这里我们只给出运动学衍射理论的推导。

薄畸变层晶体的 X 射线运动学理论的基本出发点是将薄层与衬底分割开来，总的衍射为衬底的衍射加上薄层晶体的衍射。与动力学分层模型一样，将畸变层分成很小的亚层，每一层中的参数均匀，则可将每一畸变薄亚层看作是具有均匀参数的薄层完整晶体，对这样的薄层完整晶体的动力学 X 射线衍射 Zachariasen 曾作过详细的描述^[6]。

如图 1 为具有厚度为 t 的薄层晶体 Bragg 衍射示意图，入射波全部得到衍射，没有波透射过薄层晶体。如果入射波的振幅为 E_0 ，则在入射表面的入射波可写为：

$$\exp[-i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}] E_0. \quad (1)$$

衍射波可写为：

$$\exp[-i2\pi(\mathbf{k}_0 + \mathbf{B}_H) \cdot \mathbf{r}] (X_1 D'_0 + X_2 D''_0), \quad (2)$$

其中 \mathbf{B}_H 为倒易矢量， D'_0 和 D''_0 为晶体内双光束衍射的两个波的振幅，可表示为

$$D'_0 = \frac{c_2 X_2}{c_2 X_2 - c_1 X_1} E_0, \quad D''_0 = \frac{c_1 X_1}{c_2 X_2 - c_1 X_1} E_0. \quad (3)$$

令

$$\gamma_0 = \sin(\theta_B - \alpha), \quad \gamma_H = -\sin(\theta_B + \alpha), \quad b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H}. \quad (4)$$

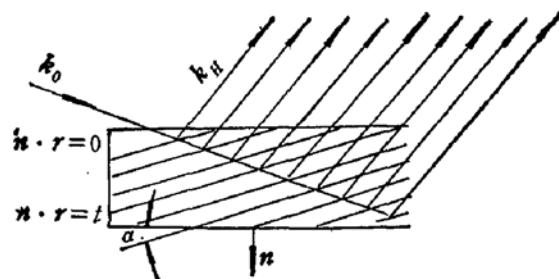


图 1 薄层单晶体的 X 射线衍射示意图 \mathbf{k}_0 和 \mathbf{k}_H 分别为人射波矢和衍射波矢， \mathbf{n} 为晶体表面的内法线。晶
体衍射面与晶体表面成 α 角

$$A = \frac{\pi |\chi_H|}{\lambda \sqrt{|\gamma_0 \gamma_H|}} t, \quad B = \frac{\chi_H}{|\chi_H|}, \quad Y = -\frac{\sqrt{|b|}}{|\chi_H|} \beta'_H. \quad (5)$$

$$S = iB\sqrt{1 - (Y/B)^2}, \quad AY = \frac{\pi t}{\lambda |\gamma_H|} \beta'_H. \quad (6)$$

$$\beta'_H = \left(\theta_B + \frac{(1-b)\chi_0}{2b \sin 2\theta_B} - \theta + \Delta\theta \right) \sin 2\theta_B. \quad (7)$$

$$\Delta\theta = -(\tan \theta_B \cos^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha) \varepsilon_{\perp} - (\tan \theta_B \sin^2 \alpha - \sin \alpha \cos \alpha) \varepsilon_{\parallel}. \quad (8)$$

其中 γ_0 和 γ_H 分别为入射波矢和衍射波矢与晶体表面内法线 n 之间的方向余弦, θ_B 为 Bragg 衍射角, α 为衍射晶面与表面之间的夹角, 掠入射时大于零, 掠出射时小于零。 χ 为 4π 倍的介质极化率, ε_{\perp} 和 ε_{\parallel} 分别为畸变层中垂直于和平行于晶体表面的应变量。 A 相当于无量纲厚度, Y 与应变量和入射角度有关, 用上述参数替代 Zachariasen 关于 c_1 、 c_2 、 X_1 、 X_2 的表述, 衍射振幅比 $D_D = (X_1 D'_0 + X_2 D''_0)/E_0$ 可写为

$$D_D = iB\sqrt{|b|} \frac{\sin(AS)}{S \cos(AS) + iY \sin(AS)}. \quad (9)$$

对无穷厚的完整晶体(如衬底材料), 其衍射振幅比为

$$D_s = -\frac{Y_s}{B_s} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{B_s}{Y_s} \right)^2} \right). \quad (10)$$

下标 * 表示衬底材料。如果薄层的厚度非常小, 或者衍射面的结构因子非常小, (9)式的衍射振幅比可近似为^④

$$D_D = iB\sqrt{|b|} \frac{\sin AY}{Y} \exp(-iAY). \quad (11)$$

考虑 M 层畸变层衍射波的迭加, 衍射振幅比为

$$D_M = iB\sqrt{|b|} \sum_{j=1}^M a_j \frac{\sin A_j Y_j}{Y_j} \exp\{-i(A_j Y_j + \varphi_j)\}, \quad (12)$$

式中

$$a_j = \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{Im}(\chi_0) \frac{\gamma_0 + |\gamma_H|}{2|\gamma_0 \gamma_H|} \sum_{i=j+1}^M t_i\right); \quad a_M = 1 \quad (13)$$

$$\varphi_j = 2 \sum_{i=1}^{j-1} A_i Y_i; \quad \varphi_1 = 0 \quad (14)$$

这里 t_i 为各层的厚度, φ_i 来自于(2)式的指数项, a_i 来自于吸收, 将衬底的衍射振幅 D_s 和薄层的衍射振幅结合在一起, 可得总的衍射振幅为

$$E_T = D_M E_0 + a_0 D_s E_0. \quad (15)$$

衍射振幅比为

$$\frac{E_T}{E_0} = D_M + a_0 D_s. \quad (16)$$

衍射曲线为

$$R(\theta) = \frac{1}{|b|} \left| \frac{E_T}{E_0} \right|^2 \simeq \frac{1}{|b|} [|D_M|^2 + (a_0)^2 |D_s|^2]. \quad (17)$$

这样就得到了薄层畸变晶体的衍射曲线(σ 偏振状态)。值得注意的是求解每一薄层衍射

振幅时采用的仍然是动力学理论,但认为入射束只经过一层的衍射,没有考虑层与层之间的相互作用,忽略了畸变层与衬底之间的相互作用,因此它与一般意义上的运动学衍射理论有所区别。由于在推导(11)式的过程中假定了薄层的厚度必须很薄,因此当薄层较厚时(11)将不再适用,但仍能用(9)进行计算。由于动力学衍射理论较为严谨,计算也不复杂,对于模拟计算是最合适的。运动学衍射理论物理图像清晰,便于分析。在本文中,均采用动力学衍射理论作衍射曲线的计算,分析则采用运动学衍射理论。

三、单晶外延层厚度的测定

1. 外延层衍射峰强度和半峰宽与外延层厚度的关系

我们知道,在X射线双晶衍射摇摆曲线上,外延层由于具有与衬底不同的晶格常数,使得在衬底 Bragg 峰附近出现外延层衍射峰和干涉小峰,如图 2 所示,其中外延层衍射峰的强度 I_e 与衬底衍射峰的强度 I_s 的比 I_e/I_s 与外延层的厚度有关。厚度愈大,衍射强度比也愈大,对于特定的衍射几何和波长,对某一种材料,衍射强度比和厚度之间可以建立一一对应的关系。从上面的运动学衍射理论可以方便地对衍射曲线的特征进行分析。由(17)式可以看到,样品的衍射曲线近似为衬底衍射曲线和外延层衍射曲线的叠加。对于单层均匀的外延材料,其外延层的衍射振幅由(11)式给出,当 $AY = 0$ 时有极大值 A ,即产生了外延层衍射峰。对于同质外延材料,由于应变 ϵ 为零,因此外延层衍射峰与衬底重叠而无法区分,对于 $\epsilon \neq 0$ 的异质外延材料则将有外延层衍射峰产生,由(7)式可求得外延层衍射峰与衬底衍射峰之间的角间距。由(11)式当外延层厚度较薄时,其衍射峰的

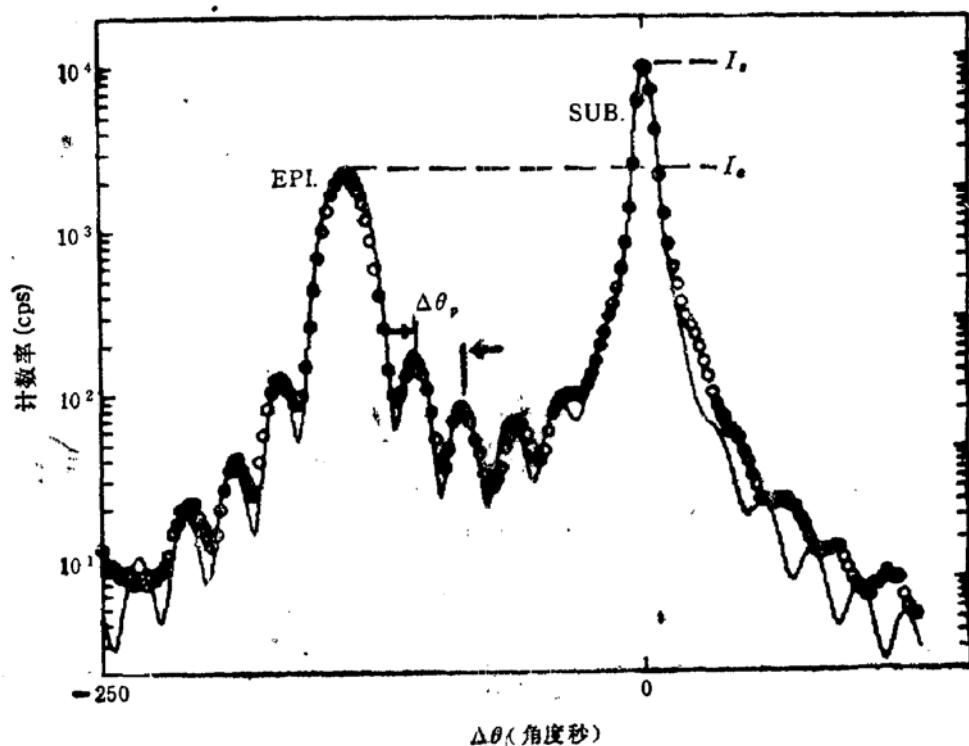


图 2 典型的 GaAlAs/GaAs 单层外延膜样品的双晶摇摆曲线(圆点为实验曲线,实线为理论计算曲线)

强度正比于 A^2 , 外延层峰分布在 $AY = [-\pi, \pi]$ 之间, 其半峰宽范围为 $\omega = \left[-\frac{\pi}{2.257}, \frac{\pi}{2.257} \right]$, 因此半峰宽反比于厚度 A . 当厚度较厚时, 运动学理论出现偏差, 半峰宽与厚度偏离反比关系, 但仍比较接近 $\omega \propto \coth(A)$ 的关系^[8]. 由(17)式也可以看到, 当外延层较薄时, 吸收因子 a_0 约等于 1, 外延层衍射峰与衬底衍射峰的强度比近似正比于 A^2 , 但当厚度较厚时, 由于吸收和消光作用的影响, 峰强比将偏离这一关系. 对于特定的样品和衍射条件, 可理论计算衍射峰强度与厚度的关系, 通过测定样品的衍射曲线并得到 I_e/I_s 的值, 就可以得到外延层的厚度. 在衍射强度变化的同时, 外延层衍射峰的半峰宽也发生了变化, 厚度愈大, 半峰宽愈小, 直至达到本征半峰宽, 因此在厚度较薄时半峰宽也能用来估计外延层厚度.

如图 3 给出了用动力学衍射理论计算得到的 GaAlAs/GaAs 系统中(400)对称衍射的 I_e/I_s 及半峰宽与外延层厚度的关系. 当厚度较薄时其衍射强度比和半峰宽的变化

基本与运动学衍射理论的结果一致, 但当厚度较厚时则产生了较大的差异, 半峰宽趋于本征值, 强度比也趋于饱和. 其它外延材料也有同样的规律.

对于较完整的晶体, 可直接通过上面的图得到外延层的厚度, 但对于晶体质量不十分完整的样品, 则可以用镶嵌块理论进行处理来得到层的厚度^[9]. 对有多层外延层的样品, 仅通过峰强比来测定厚度是不可靠的, 必须进行摇摆曲线模拟.

为了能够提高测定厚度的精度和范围, 对不同厚度的样品采取不同的衍射

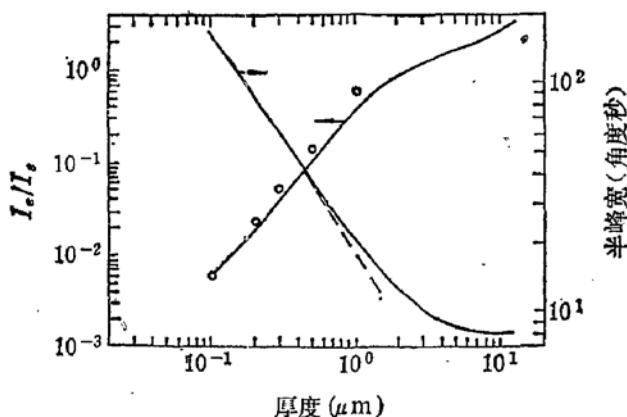


图 3 GaAlAs/GaAs 系统(400)衍射时外延层衍射峰与衬底衍射峰的峰强比及半峰宽与外延层厚度的关系
(CuK α_1 辐射)圆点表示平方关系, 虚线为倒数关系

几何, 晶面, 或波长, 使得测试厚度接近 X 射线在晶体中的消光距离, 以提高来自薄层的衍射信息. 对非常薄的样品, 如果晶体质量比较完整, 即使观察不到明显的衍射峰, 而只是摇摆曲线的很小的变化, 也可以通过计算机进行模拟, 在得到厚度的同时可以测定外延层的应变^[10].

2. 外延层衍射干涉峰与外延层厚度的关系

由(11)式, 当 $AY = \pm \left(n\pi + \frac{1}{2}\pi \right)$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) 时 外延层衍射振幅产生了次极大值峰, 即干涉峰, 事实上它们就是动力学衍射理论所指出的晶体衍射等厚干涉条纹, Pendellosung 条纹. 令 $K_t = \frac{\lambda |\gamma_H|}{\sin 2\theta_B}$, 其干涉峰间距为

$$\Delta\theta_p = K_t / t. \quad (18)$$

对不同的衍射条件, K_t 是不同的, 表 1 列出了一些常用材料的 K_t 值.

利用摇摆曲线上干涉条纹测定单外延层及多外延层的各层厚度, 国外早有报

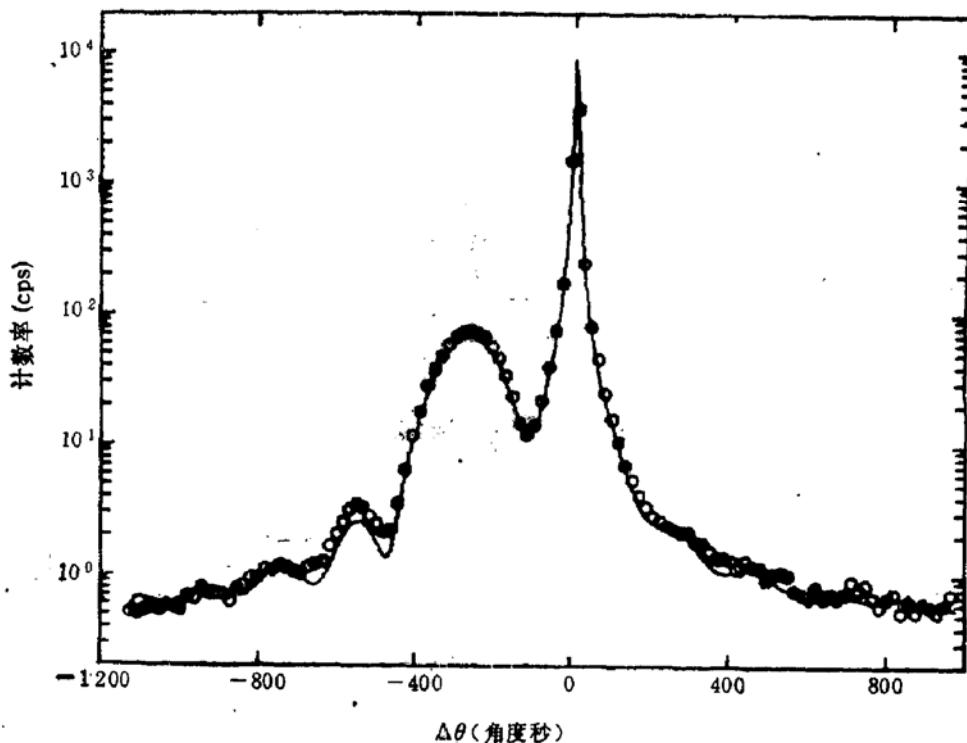
道^[3,11]，它的特点是准确和方便。但只限于晶体质量比较完整和具有比较陡的界面的样品。由于常数 K_t 中包含 γ_b 因子，当晶体的取向有一定的偏离时，将影响干涉峰的间距，因此必须测量相同入射方向另一晶面的衍射或相反入射方向的另一衍射，消除晶向偏离角的影响。用干涉条纹不但可以测量单层外延晶体的厚度，也同样可以适用于多层，因为在各层自己的外延层衍射峰附近总是以该层本身的干涉峰为主，受到来自其它层的影响比较少。用干涉峰测量厚有一定的范围，基本上是干涉峰间距在几个到上百个角度秒，干涉峰间距太大或太小都难以测量。

表 1 一些常用材料的 K_t 值(单位: 角度秒· μm , $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射)*

衍射晶面	004 ^S	115 ^V	115 ^R	224 ^V	224 ^R	044 ^V	044 ^R
Si(001)	19.29	28.49	16.75	31.24	4.84	32.82	4.82
GaAs(001)	18.95	27.80	15.54	31.16	3.68	32.22	3.06
InP(001)	18.67	27.33	14.61	31.20	2.67	31.90	1.64

* 上标 S 表示对称衍射, R 表示掠出射, V 表示掠入射。

为了能正确快速地测量外延层的厚度，可以将强度、半峰宽和干涉峰结合在一起，这样不仅可以测定外延层的厚度，同时也对外延层晶体质量做出判断。图 2 为 GaAlAs/GaAs 样品的实验和理论摇摆曲线，其峰强比 I_e/I_s 为 0.281，干涉峰间距为 21 角度秒，从图 3 和式(18)可得到其厚度为 $0.90 \mu\text{m}$ ，两者是一致的，用光学显微镜观察到的厚度为 $0.89 \mu\text{m}$ ，理论计算曲线与实验曲线也能较好地吻合。图 4 为 InGaAsP/InP 单层外延样品的实验和理论摇摆曲线，其峰强比为 0.73%，干涉峰间距为 191 角度秒，半峰宽为 189 角度秒，由半峰宽和强度比得到的厚度基本相同，分别为 1000 \AA 和 980 \AA ，而根据干涉

图 4 GaInAsP/InP 单层外延膜的(400)衍射理论(实线)和实验(圆点)双晶摇摆曲线($\text{CuK}\alpha_1$ 辐射)

峰得到的厚度为 987 \AA , 理论计算曲线如图 4 中的实线, 外延层厚度为 985 \AA .

3. 测量范围与误差

利用衍射曲线来测定外延层厚度的范围和精度, 受到衍射曲线转角精度和强度波动的影响。就 X 射线双晶衍射并结合计算机定点计数的测量系统而言, 如 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射 (1 kW), 每一点记时 80 秒, 转角精度为 1 角度秒, 则一般可测量的厚度范围在 500 \AA 至十几 μm , 其误差可小于 5% 或更小。如果采用同步辐射光源, 则其测量范围还可以增加, 精度也可以提高。同时, 测量的精度不但与测量条件有关, 也与样品的外延层完整程度有关, 样品愈完整, 精度愈高, 样品愈不完整, 精度就愈低。关于晶体不完整性和界面对衍射曲线的影响我们将另文阐述。

四、结 论

总之, 对于较完整的晶体, 可以通过测量外延层衍射峰强比, 半峰宽以及干涉峰的间距, 比较精确地得到外延层晶体的厚度, 并对晶体质量作出判断。对晶体质量比较差以及有成分变化和界面过渡层存在的样品, 或者外延层非常薄, 可以采用计算机模拟计算的方法得到外延层的厚度和应变分布。对于晶体质量非常差的样品还可以用测量其积分衍射强度的方法, 考虑镶嵌结构, 通过计算得到外延层的厚度^[8]。

感谢上海冶金所的李爱珍研究员和邬祥生研究员为本论文提供的样品。

参 考 文 献

- [1] 许顺生, 冯端主编, “X 射线衍射学”, 科学出版社, 1987.
- [2] H. Nagai, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3789(1974).
- [3] W. J. Bartels and W. Nijman, *J. Cryst. Growth*, **44**, 518 (1978).
- [4] M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons and M. J. Hill, *J. Cryst. Growth*, **68**, 523 (1984).
- [5] 朱南昌, 李润身, 陈京一, 许顺生, 物理学报, **39**, 770(1990).
- [6] W. H. Zachariasen, “Theory of X-ray Diffraction in Crystals”, NGBEMBER, (1951), p. 147—155.
- [7] V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6094 (1981).
- [8] Mai Zhenhong, Cui Shufan and He Chuguang, *Phys. Rev.*, **B-41**, 9930(1990).
- [9] J. Chaudhuri, S. Shah and J. P. Harbison, *J. Appl. Phys.*, **66**, 5373 (1989).
- [10] L. Tapfer, K. Ploog, *Phys. Rev.*, **B33**, 5565 (1986).
- [11] W. T. Stacy and M. M. Janssen, *J. Cryst. Growth*, **27**, 282 (1974).

Thickness Determination of Single Crystal Epitaxial Layer by X-Ray Double-Crystal Diffraction

Zhu Nanchang, Li Runshen, Chen Jingyi and S. S. Hsu

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050*)

Abstract

A method of determination of epitaxy layer thickness and quality is given by applying the dynamical and kinematical X-ray diffraction theories to calculate and analyze the double-crystal rocking curves of single crystal epitaxial layers. It has shown that the intensity of the diffraction peak of epitaxial layer is directly proportional to the square of its thickness and the full width at half maximum (FWHM) is inversely proportional to the thickness when the thickness is small. When the thickness increases, the peak intensity tends to be saturated and the FWHM tends to be the eigenvalue of that material. The interval between the interferential peaks is also inversely proportional to the epitaxy layer thickness. Then the thickness and quality of the epitaxy layer can be evaluated from these relations.

PACC: 6110D, 6110F, 6855