

GaAs 三元异质外延层厚度测量的 X 射线衍射比强度法

杨传铮

(中国科学院上海冶金研究所)

1982年2月11日收到

提 要

基于对称 Bragg 反射几何、动力学衍射强度和运动学吸收效应,推导了多层外延系统各层厚度与衍射强度比的方程组。比强度由实验测出,于是可测各外延层的厚度。实验结果表明,上述处理对多层近完整晶体是适用的。最后,还简要讨论了影响厚度测量的诸因素,指出探测器和记录系统的线性可靠性及衍射峰的分离尤为重要。

一、引 言

以 GaAs 为衬底的 $Ga_{1-x}In_xAs$ 、 $GaAs_{1-x}P_x$ 等三元外延材料在半导体和发光器件方面十分重要。器件对外延层的组分 x 、厚度 t 和晶体完整性都有一定要求。前文^[1]介绍了组分测量的 X 射线方法,这里讨论厚度测量问题。

异质外延层厚度测量的常用方法是用读数光学显微镜或扫描电子显微镜观测晶片的解理面。这种解理法虽然方便易行,但它是破坏性的。而 X 射线法则是非破坏、非接触性的,并能对组分、厚度和完整性进行综合性的测量和研究。早期发展的测定表面膜厚度的方法有: 1) 单波^[2]或双波^[3]衬底衍射法,该法需对有膜和无膜试样测量衬底的衍射强度; 2) 表面膜衍射强度法^[4],它需要对初始 X 射线总功率进行测量,实验手续和数据处理甚烦;此外还有表面膜衍射线形分析^[5]和荧光 X 射线^[6,7]方法。所有这些 X 射线方法对 GaAs 异质外延层厚度测量均不甚适用。本文提出基于衬底和表面膜衍射强度比的新方法。

二、方程的推导

图 1(a) 示出在衬底上外延不同组分的多层外延晶片的剖面图和衍射几何,由于各层点阵参数各自不同,故衬底和各外延层分别在不同的角位置产生衍射,见图 1(b),各衍射峰与各层的对应关系可根据外延生长条件来识别。正因为是如此情况,衍射强度问题可按下述方法处理,即当第 0 层(衬底)满足衍射时,其强度可按动力学衍射理论计算,而上面第 1— n 层仅对入射线和衍射起光电吸收作用。类似可处理各外延层的衍射问题。

根据动力学衍射理论得到完整晶体的衍射强度公式^[8]

$$I_D = I_0 \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} N\lambda^2 \frac{1 + \cos 2\theta}{2 \sin 2\theta} F \quad (1)$$

令

$$R_D = I_0 \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \quad (2)$$

$$S_D = N\lambda^2 \frac{1 + \cos 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (3)$$

在我们所研究的情况,应引入运动学吸收因子 A_k , 故有

$$I_D = R_D S_D F A_k$$

在使用多晶衍射仪或双晶衍射仪作片状试样分析时,衍射晶面平行于晶片表面,即对称 Bragg 衍射几何,吸收因子可写为

$$A = e^{-2\mu t / \sin \theta} \quad (4)$$

其中 μ 为线吸收系数, N 为单位体积内的晶胞数目, F 为结构因数.

试样中离表面 t 处 dt 层参与衍射的体积元给出的衍射强度 dI_D 由下式表示

$$dI_D = R_D S_D F e^{-2\mu t / \sin \theta} dt \quad (5)$$

分别在 $t = 0 \sim t$ 和 $0 \sim \infty$ 区间积分(5)式得

$$I_{D(0 \sim t)} = R_D S_D F \frac{e^{-2\mu t / \sin \theta} - 1}{-2\mu / \sin \theta} \quad (6)$$

$$I_{D(0 \sim \infty)} = R_D S_D F \frac{1}{2\mu / \sin \theta} \quad (7)$$

方程(6—7)是我们所讨论情况下的衍射强度基本公式.

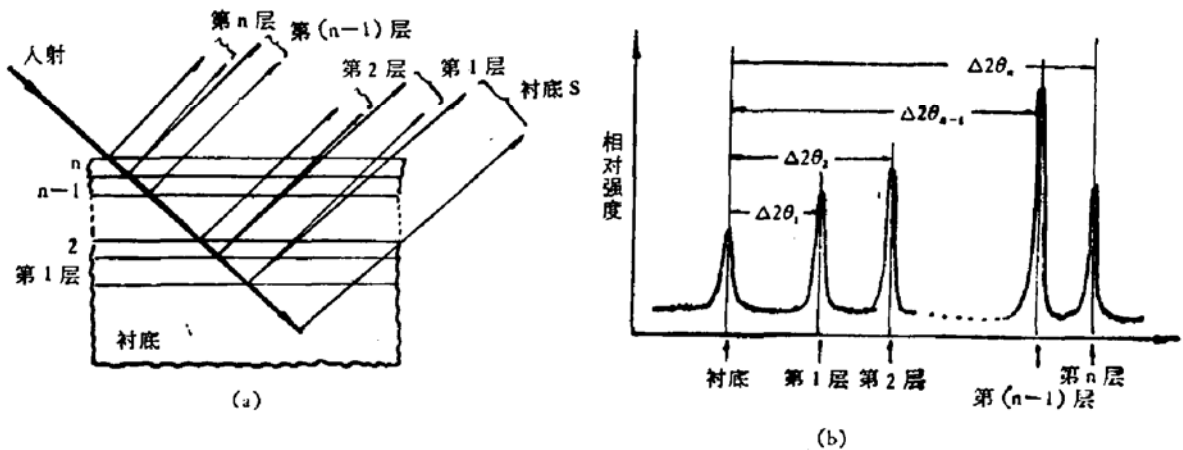


图1 多层外延晶片的剖面结构和对称 Bragg 衍射几何 (a) 和相应的 X 射线衍射谱 (b)

根据各外延层的衍射峰与衬底衍射峰的角度差(参见图 1(b)), 即衍射峰之间的角距离 $\Delta\theta_{xi}$, 按下式^[1,9]

$$x_i = \alpha \frac{\theta_0 - \theta_{xi}}{\theta_0 - \theta_1} = \alpha \frac{\Delta\theta_{xi}}{\Delta\theta_{0-1}} \quad (8)$$

求得各层的组分 x_i ($i = 1, 2, \dots, n$), 并可求出各层间的法向相对应变

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{i-1} &= \alpha \Delta \theta_i \cot \theta_i \\ \varepsilon_{i-2} &= (\Delta \theta_i - \Delta \theta_{i-1}) \cot \theta_i \\ &\vdots \\ \varepsilon_{(n-1) \sim n} &= (\Delta \theta_n - \Delta \theta_{n-1}) \cot \theta_{n-1} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

当外延层的点阵参数受外延层-衬底间错配弹性应变影响时需引入修正系数 $\alpha^{[10]}$ 。但错配应变仅存在于界面附近,且错配度不太大,对外延层求组分和应变不大,可取 $\alpha \approx 1$ 。

根据(6-7)式可写出衬底各外延层的衍射强度表达式

$$\left. \begin{aligned} I_{D_i} &= R_D S_{D_i} F_i e^{-2(\mu_{i1}t_1 + \mu_{i2}t_2 + \dots + \mu_{in}t_n)/\sin \theta_i} \frac{-1}{-2\mu_i/\sin \theta_i} \\ I_{D_{i-1}} &= R_D S_{D_{i-1}} F_{i-1} e^{-2(\mu_{i-1,1}t_1 + \mu_{i-1,2}t_2 + \dots + \mu_{i-1,n}t_n)/\sin \theta_{i-1}} \frac{e^{-2\mu_{i-1}t_i/\sin \theta_{i-1}} - 1}{-2\mu_{i-1}/\sin \theta_{i-1}} \\ &\vdots \\ I_{D_{(n-1)}} &= R_D S_{D_{(n-1)}} F_{(n-1)} e^{-2\mu_{(n-1)}t_n/\sin \theta_{(n-1)}} \frac{e^{-2\mu_{(n-1)}t_i/\sin \theta_{(n-1)}} - 1}{-2\mu_{(n-1)}/\sin \theta_{(n-1)}} \\ I_{D_n} &= R S_{D_n} F_n \frac{e^{-2\mu_n t_n/\sin \theta_n} - 1}{-2\mu_n/\sin \theta_n} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

将此方程组中第 i 式与第 $(i-1)$ 式两边相除得:

$$\frac{I_{D_i}}{I_{D_{(i-1)}}} = \frac{S_{D_i} F_i \sin \theta_i / \mu_i}{S_{D_{(i-1)}} F_{(i-1)} \sin \theta_{(i-1)} / \mu_{(i-1)}} \cdot \frac{1}{e^{-2\mu_i t_i / \sin \theta_i}} \times \frac{e^{-2\mu_i t_i / \sin \theta_i} - 1}{e^{-2\mu_{(i-1)} t_i / \sin \theta_{(i-1)}} - 1} \quad (11)$$

在极限情况下,即组分 $x = 0 \sim 1$ 范围,半衍射角差 $\Delta \theta$, 小的为几百秒,大的约 2° 多,故 $\sin \theta_{(i-1)} \approx \sin \theta_i$, 则有 $e^{-2\mu_{(i-1)} t_i / \sin \theta_{(i-1)}} \approx e^{-2\mu_{(i-1)} t_i / \sin \theta_i}$ 。令

$$\left. \begin{aligned} T_i &= e^{-2\mu_i t_i / \sin \theta_i} \\ K_{D_i} &= S_{D_i} F_i \sin \theta_i / \mu_i \\ K_{D_i/(i-1)} &= K_{D_i} / K_{D_{(i-1)}} \\ I_{D_i/(i-1)} &= I_{D_i} / I_{D_{(i-1)}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(11) 式变为

$$I_{D_i/(i-1)} = K_{D_i/(i-1)} \frac{T_i - 1}{T_i (T_{(i-1)} - 1)} \quad (13)$$

类似计算并经整理后得各比强度与 T_i 之间的方程组

$$\left. \begin{aligned} (I_{D_{1/0}} + K_{D_{1/0}})T_1 - K_{D_{1/0}} &= 0 \\ (I_{D_{2/1}} + K_{D_{2/1}})T_2 - I_{D_{2/1}}T_1T_2 - K_{D_{2/1}} &= 0 \\ &\vdots \\ (I_{D_{i/(i-1)}} + K_{D_{i/(i-1)}})T_i - I_{D_{i/(i-1)}}T_{(i-1)}T_i - K_{D_{i/(i-1)}} &= 0 \\ &\vdots \\ (I_{D_{n/(n-1)}} + K_{D_{n/(n-1)}})T_n - I_{D_{n/(n-1)}}T_{(n-1)}T_n - K_{D_{n/(n-1)}} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

在方程组(14)中, $I_{D_i/(i-1)}$ 由实验求得, $K_{D_i/(i-1)}$ 是组分 x 的函数,对于给定的三元系统和实验条件可以计算求得(见第三节),这样便最后测得各外延层的厚度 t_i ;

$$t_i = \frac{\sin \theta_i}{-2\mu_i} \ln T_i \quad (15)$$

三、 K_{Di} 、 $K_{D1/0}$ 及 $\frac{\sin \theta_i}{-2\mu_i}$ 与组分 x 的关系

由前所述可知, K_{Di} 、 $\sin \theta_i$ 和 μ_i 虽然是对第 i 层外延而言的, 但它仅与层的组分 x 有关, 故可在 $x = 0 \sim 1$ 整个成分范围内计算。我们以 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 系统, 用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 400 衍射为例, 就完整晶体的动力学衍射和运动学吸收进行计算, 其结果示如图 2 中。利用这些曲线即可求得不同组分时的 K_{Di} 、 $K_{D1/0}$ 及 $\frac{\sin \theta_i}{-2\mu_i}$ 值。

四、实验结果

实验选用 (100) $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 外延片, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 带有旋转试样架的多晶衍射仪, 闪烁计数管, 其典型的测量结果列入表 1 中, 衍射线形见图 3。比较表中数据可知, 基于动力学衍射和运动学吸收的测量结果与解理法相符合, 表明上述处理尚符合我们所研究的实际。

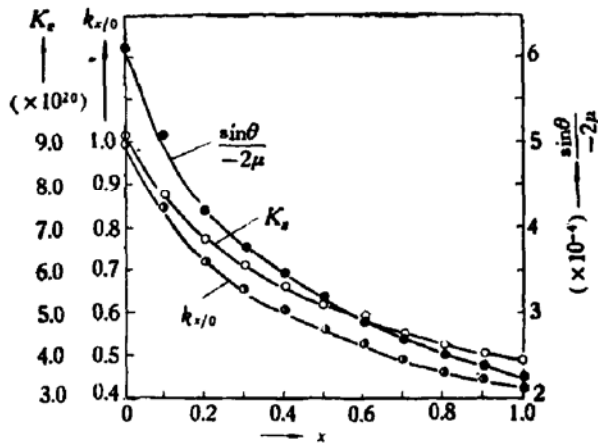


图 2 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 系统 K_x 、 $K_{x/0}$ 和 $\frac{\sin \theta}{2\mu}$ 与组分 x 的关系曲线

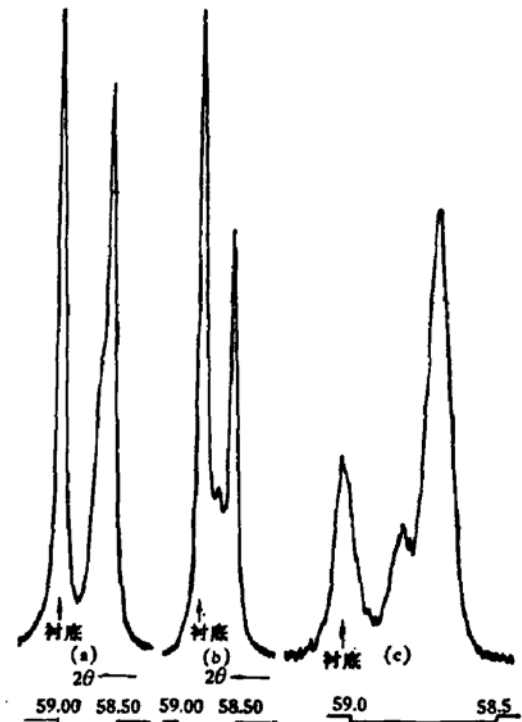


图 3 几个 $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 试样的衍射线形, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 400 衍射。(a)、(b)、(c) 分别对应于表 1 中 1、2、3 号试样

五、讨 论

从第三节的推导可知, 影响厚度测量结果是推导所取的近似、组分和比强度, 现分别讨论如下:

表1 几只 GaAs-Ga_{1-x}In_xAs 外延层组分 x 、应变和厚度 t 的测量结果

样品号	层次	$\Delta(2\theta)_i$ (度)	ε_i ($\times 10^{-3}$)	x	$\frac{I_i}{I_{(i-1)}}$	$\frac{K_i}{K_{(i-1)}}$	T_i	$-\frac{\sin\theta}{2\mu}$	$t(\mu\text{m})$	解理-扫描电镜法的结果 $t_i(\mu\text{m})$	解理-腐蚀法的结果 $t_i(\mu\text{m})$
1	1	0.45	7.23	0.105	0.89	0.82	0.481	5.00×10^{-4}	3.7	3.0	
2	1	0.14	2.26	0.032	0.33	0.93	0.736	5.25×10^{-4}	1.6	6.0	5.6
	2	0.27	2.10	0.061	4.05	0.97	0.474	5.35×10^{-4}	4.0		
3	1	0.20	3.09	0.047	0.64	0.90	0.583	5.45×10^{-4}	2.9		6
	2	0.34	2.18	0.079	3.46	0.96	0.400	5.20×10^{-4}	4.7		
4	1	0.38	5.87	0.090	4.55	0.85	0.157	5.10×10^{-4}	9.4		9.1
5	1	1.36	21.01	0.318	24.2	0.64	0.026	3.82×10^{-4}	13.9		11.9
6	1	0.58	8.96	0.135	15.7	0.79	0.048	4.72×10^{-4}	14.3		14.0

5.1 近似处理引入的误差

在推导(14)式时,使用了 $e^{-2\mu_i t_i / \sin\theta_{(i-1)}} \approx e^{-2\mu_i t_i / \sin\theta_i}$, 即 $\sin\theta_{(i-1)} \approx \sin\theta_i$ 的近似式, 其近似程度与测量的三元系的晶面间距离差、实验条件和相邻两外延层的组分差有关. 这里仅对极端情况作简要讨论.

对于 Ga_{1-x}In_xAs 系统, $(a_0 - a_1) / \frac{1}{2}(a_0 + a_1) = -6.26\%$, 这已接近能形成连续固溶体所允许的点阵参数差的极限值. 如果使用 CuK β 辐射, {400} 衍射, x 从 0 到 1, 半衍射角差 $\Delta\theta = 2.14^\circ$, $\sin\theta_0 - \sin\theta_1 = 0.033$, 可见即使在极端情况下所取近似仍可成立, 近似处理所引入的误差可以忽略.

5.2 组分的影响

$K_{i/(i-1)}$ 和 $\frac{\sin\theta}{-2\mu}$ 都是组分 x 的函数. 组分测量的精度与 $\Delta\theta_x$ 和 $\Delta\theta_{0-1}$ 有关. 在我们所给出的例子中, $\Delta\theta_x$ 的精度达 0.01° , $\Delta\theta_{0-1} = 2.14^\circ$, 故 $\Delta x \approx 0.005$. 此外, 由于试样偏心和外延层厚度所造成的衍射峰向低角度方向位移, 其位移量为

$$\Delta(2\theta)_i = -\frac{2t}{r} \cos\theta$$

其中 r 是衍射仪半径, 设 $t = 10\mu\text{m}$, $r = 180\text{mm}$, 对于 Ga_{1-x}In_xAs 系统, CuK β 辐射, $\cos\theta = 0.8705 \sim 0.8883$, 则 $\Delta(2\theta)_i = 0.0055 \sim 0.0057$, 相应的 $\Delta x = 0.0013$, 因此可见, 组分测量误差对 K 和 $\frac{\sin\theta}{-2\mu}$ 的影响甚微, 可以忽略.

5.3 比强度的影响

图 4 给出在单层外延情况下, 比强度 $I_{x/0} = 0.1 \sim 1.0$ 范围内, t 与 $I_{x/0}$ 间的关系曲线, 可见在整个成分范围内, 比强度对测量结果有明显影响. 影响强度测量结果有如下主要

因素.

(1) 探测器和记录系统

除 X 射线源有较高的稳定度外,一般应使用线性关系好的闪烁计数管和记录系统.由于是单晶衍射,还要注意记数率的选择和限制.

(2) 衍射峰的重迭

测量比强度的两衍射峰是否重迭是很重要的,因此对层与层之间组分相差不大或点阵参数差太小的外延系统,应尽量采用角分辨率高、入射线单色化和平行度好的仪器,如像带有单色器系统的多晶衍射仪、双晶衍射仪等,使衍射峰完全分离最好,否则会产生较大的误差,如像表 1 中 3 号和 5 号试样那样.

(3) 晶体完整性的影响

晶体的完整性对积分衍射强度有明显影响,但由于仅测量比强度,只要求各外延层的完整性大致相同即可,这正是用于器件制造的情况.如果衬底是近完整的,而外延层有严重的亚结构(这可观察衍射峰的半高宽作出判断),比强度法不再适用.

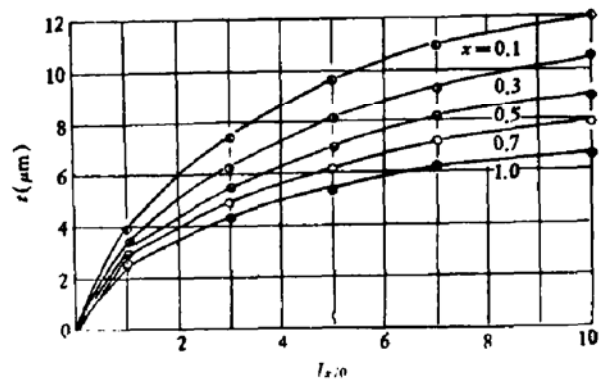


图 4 比强度对外延厚度测量结果的影响

5.4 几何学的影响

方程推导是基于对称 Bragg 反射几何,然而在实际工作中,晶片表面往往偏离衍射面,以及外延层与衬底晶面的倾斜效应^[1],会出现衍射几何的非对称性,这影响 X 射线对试样的穿透深度和衍射强度,进而影响厚度测量.为了克服这种影响,需将试样绕表面旋转一定角度,如像 30、60、90……180°,进行多次测量然后求其平均值.

六、结 论

基于对称 Bragg 反射的动力学衍射强度和运动学吸收效应推导建立了外延层与衬底衍射强度比和外延层厚度的关系方程组.实验结果表明测量结果与解理法符合尚好,并同时测量外延层的组分和相对应变.还讨论了影响厚度测量的诸因素,其中衍射峰的分离尤为重要.

本文初稿经许顺生研究员审阅,感谢在完善本方法原理方面许顺生、姜小龙、李润身等同志给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] 杨传铮、姜小龙,金属学报, 17, 196 (1981).
- [2] H. Friedman et al., Rev. Sci. Instrum., 17, 99 (1946).
- [3] D. T. Keating et al., Rev. Sci. Instrum., 29, 34 (1958).

- [4] B. Borie, *Acta Cryst.*, **13**, 542 (1962).
- [5] B. Borie and C. J. Sparks, *Acta Cryst.*, **14**, 569 (1961).
- [6] H. A. Liebhafsky et al., "X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry" John Wiley & sons New York, 1960, p. 154.
- [7] E. F. Keable "Handbook of X-ray for Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy" McGraw-Hill Book Company, 1967, p. 44.
- [8] R. W. James "The Optical Principles of the Diffraction of X-ray", G. Bell, 1948, 1954, p. 59.
- [9] E. W. Williams, R. H. Cox, R. D. Dabroff and C. E. Jones, *Electrochem. Tech.*, **4**, 479 (1966).
- [10] J. Hornstra and W. J. Bartels, *J. Cryst. Growth*, **44**, 513, 518 (1978).
- [11] H. Nagai, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3789 (1974).

X-Ray Diffraction Intensity Ratio Method for the Thickness Measurement of Ternary Heterogeneous Epitaxial Layers on GaAs Substrate

Yang Chuanzheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

On the basis of symmetric Bragg reflection and dynamic diffraction and kinematic absorption, equations of each layer's thickness connected with the intensity ratios of certain X-ray diffraction lines have been derived for system with multi-epitaxial layers on GaAs substrate. The values of intensity ratio are measured experimentally by X-ray diffraction. Consequently, the thickness of various epitaxial layers can be determined. The measured results considered kinematic absorption agree fairly well with the cleavage method. Finally, the effect of various factors on the measured results is discussed briefly.