

外延层组分界面状况的 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)

摘要 本文介绍了一种用 X 射线双晶衍射仪测定外延层与衬底界面状况并同时测定外延层点阵常数及组分的方法, 只需测量三个衍射, 并考虑了晶体表面偏离对称轴的影响. 同时, 引入了表征界面状态的界面共格因子, 讨论了它的意义. 实验结果表明: 在测定大失配体系外延材料的组分时, 同时测定外延层与衬底之间以及外延层与外延层之间的界面关系是必要的.

PACC: 6110F, 6855, 8170C

1 引言

X 射线双晶衍射被广泛应用于外延层异质结 GaAlAs/GaAs、InGaAsP/InP 等体系的错配测量和成份测定^[1, 2], 通常这些材料的失配度较小, 可共格地生长在衬底上, 界面不产生位错, 可通过测量平行于表面晶面的对称衍射摇摆曲线求得垂直方向的失配($\Delta d/d$)_⊥, 加上校正因子而直接得到外延层弛豫状态下的点阵常数和成份^[2]. 但这种测定方法的条件是必须使外延层与衬底共格地生长, 界面没有位错等缺陷以及衬底表面偏离对称轴很小. 我们知道, 对大失配体系如 InGaAs/GaAs 等失配度可达 7.2%, 也可以通过组分调节使失配度降得很低, 当外延层厚度超过了特定失配度下的临界生长厚度时, 产生失配位错是必定的^[3], 但受生长条件的影响产生失配位错的程度是不确定的, 因此仅通过测定垂直应变量是不够的, 也无法知道界面是否产生了位错等缺陷, 以及有多少的应力被释放. 事实上我们可以通过多种方法测定外延层的成份和界面是否产生了位错. 就双晶而言, 对衬底是<001>方向的样品, 认为外延层晶胞畸变后为四方晶胞, 可通过测量二个入射方向相反的对称衍射和二不对称衍射来测定外延层垂直和水平方向的点阵常数 $a_{\perp}$ 和 $a_{\parallel}$, 进而求得成份和界面状况^[4], 但只能适用于<001>取向的样品. 李润身等给出了测定外延层的三个倒易矢量的方向和大小的方法^[5], 可精确测定外延层的晶胞参

* 中国科学院上海冶金研究所青年基金资助项目

1993 年 4 月 27 日收到初稿, 1993 年 7 月 20 日收到修改稿

数和外延层与衬底之间的取向关系, 但需要测九条衍射曲线. 本文将介绍一种仅测三条衍射曲线求解外延层的组分及界面状况的方法.

2 原理

我们首先假定界面的失配位错等缺陷的分布是均匀和各向同性的, 不影响外延层的弹性力学性质, 同时认为晶体表面法线为对称轴, 外延层仅产生正方畸变, 不考虑衬底的形变.

如图 1 所示为外延层与衬底之间的关系. 当我们测量某个晶面的衍射时, 衬底峰与外延层峰之间的角距离由衬底与外延层的取向关系以及外延层的应变有关, 为

$$\begin{aligned} + \text{入射方向: } \theta_L - \theta_S &= \Delta\theta^+ = \Delta\theta(\epsilon) + \Delta\theta(\delta) \\ - \text{入射方向: } \theta_L - \theta_S &= \Delta\theta^- = \Delta\theta(\epsilon) + \Delta\theta(\delta) \end{aligned} \quad (1)$$

其中+和-表示两个相反的入射方向, L 和 S 分别代表外延层和衬底. 衬底晶面和外延层晶面的夹角为 $\Delta\theta(\delta)$, 包括外延层与衬底的取向差 δ 和外延层应变引起的晶面取向差^[1]:

$$\Delta\theta(\delta) = (\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}) \sin\varphi \cos\varphi + \delta \quad (2)$$

晶面间距差引起的 $\Delta\theta(\epsilon)$ 包括弛豫状态下的 Bragg 角度差和应变引起的角度差:

$$\Delta\theta(\epsilon) = -\frac{a_L - a_S}{a_S} \tan\theta_S^0 - (\epsilon_{\perp} \cos^2\varphi + \epsilon_{//} \sin^2\varphi) \tan\theta_S^0 \quad (3)$$

其中 φ 为衍射晶面法线与表面对称轴的夹角; $\epsilon_{\perp}$ 和 $\epsilon_{//}$ 为外延层相对于其自身在垂直和平行于表面方面的应变; θ_S^0 和 θ_L^0 分别为衬底和外延层的 Bragg 衍射角; 衬底和外延层在弛豫状态下的点阵常数分别为 a_S 和 a_L . 根据弹性理论^[1],

$$\epsilon_{//} / (\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}) = K_{\nu} \quad (4)$$

K_{ν} 是与弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 以及晶体的取向有关的常量. 如果知道成份 x , 弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 是可以通过线性插值求解的^[6], 进而由晶体取向求 K_{ν} 的值. 如外延层应变后平行和垂直于表面的点阵常数分别为 $a_{//}$ 和 $a_{\perp}$, 并定义衬底和外延层之间有界面共格子因子 f_{COH} 满足

$$a_{//} = a_L + (a_{//}^0 - a_L) f_{\text{COH}} \quad (5)$$

其中 $a_{//}^0$ 为先于该外延层生长的外延层或衬底在平行方向的点阵常数. 则

$$\epsilon_{//} = \frac{a_{//} - a_L}{a_L} = \frac{a_{//}^0 - a_L}{a_L} f_{\text{COH}}$$

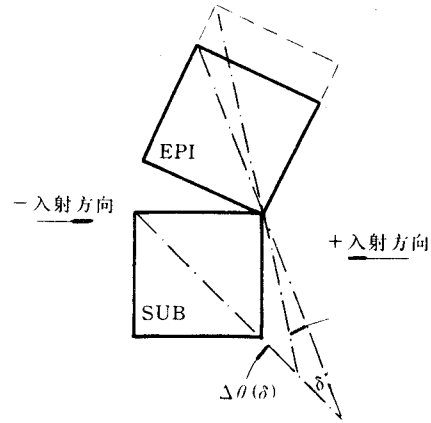


图 1 外延层与衬底之间的关系
X 光束从右侧入射时为+入射方向,
从左侧则为-入射方向.
实线为应变前, 虚线为应变后,
点划线为衍射晶面.

$$\epsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_L}{a_L} = \frac{a_{\parallel}^0 - a_L}{a_L} \left(1 - \frac{1}{K_v} \right) f_{\text{COH}} \quad (6)$$

(2)和(3)式仅适用于晶体表面为对称轴的情形,但实际上晶体表面法线往往偏离对称轴,如图2所示.这不但使外延层晶胞产生非正方畸变,而且影响弹性常数 K_v 的值^[1].

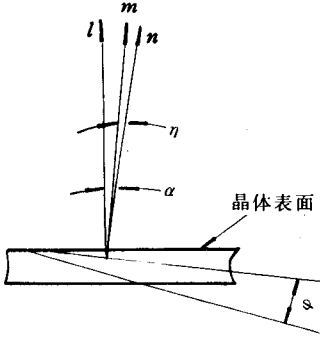


图2 晶体表面法线 $\vec{l}$ 偏离对称轴方向 $\vec{n}$ 时,外延层原子在应变中的移动方向 $\vec{m}$ 与它们的关系

α 为晶体表面的偏离角, η 为 $\vec{m}$ 与 $\vec{n}$ 的夹角, φ 为衍射晶面法线与表面对称轴法线的夹角.

我们对 $\langle 001 \rangle$ $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向的GaAs材料计算 K_v 与偏离角 α 的关系,结果表明 K_v 随偏离角度的变化较小,到偏离角 α 达 8° 时,其值才相差1%,因此可以忽略偏离角对 K_v 的影响.但切应变计算表明,外延层应变后不再是正方畸变,当偏离角增加时,切变角迅速增加,并正比于应变变量 $\epsilon_{\parallel}$.对GaAs(001)材料,在应变量为1%, α 偏角为 3° 时,切变角 δ_c 为 0.051° ,而此时应变原子的移动方向与表面对称轴的夹角 η 不再等于 0° ,约为 α 的十分之一即 0.3° ,如图2所示.对于不同的材料体系,其弹性力学常数不同,偏离情况也随之不同,此外,(3)式是通过微分Bragg方程得到的,因此当应变变量变大时微分误差增加,不适用于大失配的情形,将(3)式中分母的 a_s 换成 a_L , θ_B^0 换成 θ_B^s 可减少此误差,如对CuK α_1 ,GaAs(004)衍射及应变为1%时,此替换可将微分误差缩小4倍左右., θ_B^s 为点阵常数为 $a_{\parallel}^0$ 时相应的Bragg衍射角.考虑偏离角的影响^[1],可将(2)(3)式改

为

$$\Delta\theta(\delta) = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \sin(\varphi + \alpha) \cos(\varphi + \eta) + \delta \quad (7)$$

$$\Delta\theta(\epsilon) = -(\epsilon_{\perp} \cos(\varphi + \alpha) \cos(\varphi + \eta) + \epsilon_{\parallel} \sin(\varphi + \alpha) \sin(\varphi + \eta)) \tan\theta_B^0 - \frac{a_L - a_s}{a_L} \tan\theta_B^s \quad (8)$$

将(6)式代入(7)和(8),一般形式的 $\Delta\theta(\delta)$ 和 $\Delta\theta(\epsilon)$ 可表示为:

$$\Delta\theta(\delta) = -\frac{a_L - a_{\parallel}^0}{a_L} \frac{f_{\text{COH}}}{K_v} \sin(\varphi + \alpha) \cos(\varphi + \eta) + \delta \quad (9)$$

$$\Delta\theta(\epsilon) = -\frac{a_L - a_{\parallel}^0}{a_L} \tan\theta_B^0 f_{\text{COH}} \left(\frac{\cos(\varphi + \alpha) \cos(\varphi + \eta)}{K_v} - \cos(\alpha - \eta) \right) - \frac{a_L - a_s}{a_L} \tan\theta_B^s \quad (10)$$

考虑最简单的情形, $a_{\parallel}^0 = a_s$,以及忽略晶体表面偏角对正方畸变的影响

$$\Delta\theta(\delta) = -\frac{a_L - a_s}{a_L} \frac{f_{\text{COH}}}{K_v} \sin(\varphi + \alpha) \cos\varphi + \delta \quad (11)$$

$$\Delta\theta(\epsilon) = -\frac{a_L - a_s}{a_L} \tan\theta_B^0 \left(1 - f_{\text{COH}} + \frac{f_{\text{COH}}}{K_v} - \cos(\varphi + \alpha) \cos\varphi \right) \quad (12)$$

以上分析可以看出，引入共格因子 f_{COH} 后，外延层与衬底衍射峰的角度差取决于外延层弛豫状态下的点阵常数， f_{COH} 及外延层与衬底之间的取向差 δ 三个未知量，可以通过测量两次平行于表面晶面的对称衍射和一次非对称衍射，用(9)(10)两式计算并迭代的方法求得这三个外延层参数。

3 实验与讨论

实验在自制高精度 X 射线双晶衍射仪上进行，仪器的测角精度为 0.125 弧度秒，由计算机控制测量摇摆曲线的测角精度优于 1 弧度秒。实际的测角精度还与样品晶体的衍射峰峰形及半峰宽有关。样品均为 MBE 生长，包括几个系统，与实验及计算结果并列于表 1。半峰宽 FWHM 为两个(004)对称衍射的平均值。由(400)^S(+)、(400)^S(-)和(115)^V(+)及(400)^S(+)、(400)^S(-)和(115)^R(-)两套组合计算 f_{COH} 、 x 和 δ 的平均值，并根据两套计算结果列出了 f_{COH} 和 x 的误差。

表 1 外延材料的双晶测量及计算结果

样 品	α (°)	t μm	$\Delta\theta^+$ (s)		$\Delta\theta^-$ (s)		FWHM (s)	f_{COH}	x	δ (s)
			400 ^S	115 ^V	400 ^S	115 ^R				
Ga _{1-x} Al _x As/GaAs	0.05	1.5	-141.2	-262.9	-138.1	-142.2	26.5	0.998 ±.002	0.370 ±.002	-1.4
Ga _{1-x} Al _x As/GaAs	0.15	1.0	-6725.6	-9998.1	-5399.7	-8444.1	1218	0.000 ±.004	0.65 ±.01	-662
	-0.1	0.6	-569.1	-1003.7	-647.3	-733.8	710	0.5 ±.1	0.043 ±.003	38
	0.5	0.4	-917.6	-1.667.2	-969.8	-1022.2	271	0.84 ±.04	0.052 ±.001	37
	-0.4	0.2	-1005.7	-1840.0	-983.3	-1030.8	145	0.97 ±.03	0.055 ±.002	-22
	0.9	0.2	-1818.9	-3443.6	-2441.2	-2828.0	1442	0.59 ±.05	0.15 ±.01	349
GaAs/Si	1.3	1.7	-5366.4	-8271.2	-5335.4	-8561.2	182	-0.05 ±.03		-15
GaSb/GaAs	4.0	1.3	-9735.5	-14658	-9470.8	-14377	199	0.00 ±.03		-130
$\frac{\text{InGaAsSb}}{\text{AlGaAsSb}}/\text{GaAs}$	0.0	0.4	-1860	-2960	-1770		870	0.27	6.1711	-45
		2.0	-170	-285	-150		150	0.54	6.1013	-10

注：InGaAsSb/AlGaAsSb/GaSb 样品的 x 值一栏为 a_L 的值

从表中可以看出，失配较小的 GaAlAs/GaAs 系统，生长时界面是共格的， $f_{\text{COH}}=1$ ，而失配度较大的如 GaSb/GaAs，界面是完全非共格的；由于 Ga_{1-x}In_xAs/GaAs 材料的失配度变化范围很大，界面的共格状态与组分 x 和外延层的生长厚度有关，可以是完全共格，也可以是完全非共格，不但与厚度与成分有关，也与生长的条件好坏有关。表中 In_xGa_{1-x}As/GaAs 样品 $x=0.043$ 和 0.052 的两个样品的生长厚度并没有超过临界厚度，但共格因子已明显小于 1，因此说明生长条件不好。从表中还可以看到，界面共格状态

的变化同时也体现在外延层峰的半峰宽上,共格因子减小则半峰宽增加(相同厚度).因此对于界面状态随组分变化较大的体系,在测量外延层组分时,必须同时测定界面的状态,以免产生很大的误差.

通常,界面共格因子 f_{COH} 介于 0 与 1 之间,1 代表完全共格,0 代表完全非共格,但也有可能小于零,如 GaAs/Si 即产生这种情况,这是由于外延层与衬底之间的膨胀系数有差别和界面产生了失配位错导致的^[7]. 在生长温度 550℃,GaAs 与 Si 的失配为 4.17%,而在室温时仅为 4.08%,在生长温度形成了非共格的界面,位错密度超过了室温下形成完全非共格界面所需的量,使室温下测量的界面共格度小于零.

上述方法也可以用来逐层测定多层外延膜各层的组分和相邻各层之间的界面状态.表 1 中列出了对 InGaAsSb/AlGaAsSb/GaAs 两层结构的计算结果.同样地,也可以对超晶格及多量子阱材料进行计算,如计算缓冲层与衬底之间,缓冲层与超晶格结构之间的界面状态.

为了保证用(9)(10)式计算 α_L 、 f_{COH} 和 δ 三个参数时能够自治,必需保证测角的精度.当然影响计算结果的还有样品本身的原因如特殊的晶体取向,极大的失配度,很差的外延层晶体质量,不均匀性及外延层晶格的扭转等.在不能肯定所测样品满足(9)(10)式所需的条件时,可以多测几个衍射,如计算结果误差很大则不宜使用该方法.

4 结论

外延层组分及界面状态的测定是日常外延材料生长工艺所必不可少的,本文提出的方法能够用最少的衍射曲线确定这些参数,其精度已可满足一般的要求.实验结果表明,对大多数大失配体系来说,在测定组分的同时测定界面的共格状态是必要的,否则将引起较大的误差.文中引入的界面共格因子表征了界面的特性和衬底与外延层的关系.由于该方法考虑了晶体表面偏离对称轴的情形,可对表面为对称轴如〈001〉、〈011〉和〈111〉或略有偏离的样品进行测量和计算,同时可以计算多层外延膜和超晶格各层的成份及各层之间的界面共格状态,因此适用范围较广.但是由于所用公式是微分近似的,并且外延层在产生位错的缺陷后会影响到弹性常数,因此,如果需要精确测定,建议使用李润身等提出的测定外延层晶胞参数的方法^[5].

本文中所用的样品由上海冶金研究所李爱珍研究员和南京 55 所分子束外延室提供,在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] J. Hornstra and W. J. Bartels, J. Cryst. Growth, 1978, **44**: 513.
- [2] W. J. Bartels and W. Nijman, J. Cryst. Growth, 1978, **44**: 518.
- [3] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth, 1974, **27**: 118.
- [4] K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima and I. Sakuma, Phys. Stat. Sol. (A), 1975, **31**: 255.
- [5] 李润身,朱南昌,半导体学报,1990, **11**: 759.
- [6] D. A. Neumann, H. Zabel and H. Morkoc, J. Appl. Phys., 1988, **64**: 3024.
- [7] 胡福义,李爱珍,王建新,半导体学报,1991, **12**: 587.

Determination of Composition and Interface Condition of Epitaxial Layer by X-Ray Double-Crystal Diffraction

Zhu Nanchang, Li Runshen, Chen Jingyi and Xu Shunsheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Received 27 April 1993, revised manuscript received 20 July 1993

Abstract The composition measurement of epitaxial layers, accompanying the determination of interfacial condition between epilayer and substrate or epilayers by X-ray double-crystal diffraction is studied. The deviation of the surface normal from the axis of symmetry is considered and only three diffractions are needed in this measurement. In addition, a factor of interfacial coherency, f_{COH} is introduced to explain the relation between epilayer and substrate or epilayers. The results show that the interface condition determination is necessary for those epitaxial materials which contain large lattice mismatch components while measuring the composition by lattice constant.

PACC: 6110F, 6855, 8170C