

非晶态多层膜和单层膜的低角 X 射线衍射研究

吴志强 吕向东 黄文勇¹⁾ 刘洪图 金怀诚

(中国科学技术大学物理系)

王昌燧 周贵恩 吴自勤

(中国科学技术大学结构分析开放实验室)

1986年6月9日收到

提 要

本文对 $a\text{-Si:H}/(a\text{-SiN}_x\text{:H})$ 非晶态周期多层膜和单层膜进行了低角 X 射线衍射研究。在周期数较少的多层膜衍射的布喇格衍射峰的低角侧发现了一系列次级衍射峰；在单层膜样品的低角衍射中也发现了一系列小峰。对此，我们提出了一个用于计算非晶多层膜和单层膜衍射强度的简单公式，使实验结果得到解释，并提出了一种测量膜厚的方法。

一、引 言

近年来，随着对晶态超晶格材料研究的深入，非晶态周期多层膜（又称非晶超晶格）的研究^[1-4]也引起了许多人的兴趣。有关非晶半导体超晶格的综述见文献[5]。为确定样品是否具有周期性结构，最常用的方法就是 X 射线衍射^[3,6]。它可以方便地给出材料周期 d 的值。因此，非晶态多层膜的低角（本文指 2θ 为 0.8 至 4° ）X 射线衍射对研究工作起一定的指导作用。但是非晶态多层膜的衍射理论尚不完善，建立一个能对非晶材料的低角 X 射线衍射强度进行定量分析的模型是必要的。

另外，在薄膜物理中，膜厚测量历来是个问题，因而探索用 X 射线衍射测量非晶薄膜厚度的可行性显然是有意义的。

我们对 $a\text{-Si:H}/(a\text{-SiN}_x\text{:H})$ 多层膜和一系列单层膜进行了低角 X 射线衍射研究。实验中发现了一些新的现象，为解释这些现象，我们提出了一个简单的模型，推导出了可以定量分析非晶态多层膜衍射强度的表达式，并将其推广到单层膜。通过对该衍射强度的研究，可以得到薄膜材料平均体电荷密度方面的信息，还可以得到一种测量膜厚的方法。

1) 广东省韩山师范专科学校物理系教师。

二、实验结果

本文提及的 a-Si:H/(a-SiN_x:H) 多层膜样品是用单室射频辉光放电沉积法, 通过反应气体 SiH₄ + H₂ 和 SiH₄ + H₂ + N₂ 的交替转换生长在抛光单晶硅衬底上的. 淀积速率随气体流量不同而异. 淀积时的衬底温度为 250°C; 射频输出功率 100 W 左右, 其频率为 10 MHz; 反应室真空度在 0.1 Torr 左右. a-Si:H, a-SiN_x:H 单层样品也是用同样方法制备在单晶硅衬底上的. SiO₂ 膜是用高温干氧化法在抛光单晶硅片上制备的. 各样品的情况列于表 1 和表 2 中.

表 1 a-Si:H/(a-SiN_x:H) 多层膜样品

样品编号		1a	1b	1c	1d
a-Si:H 层	每层生长时间 (s)	10	20	10	12
	预计生长速率 (Å/s)	1.5	2.5	1.5	2.5
a-SiN _x :H 层	每层生长时间 (s)	10	10	10	12
	预计生长速率 (Å/s)	2.5	3.5	2.5	3.5
周期数		90	60	15.5	10.5

表 2 单层膜样品

编号	2a(2b)	2c	2d
样品	a-Si:H	a-SiN _x :H	SiO ₂
生长时间 (min)	6	5	68
预计厚度 (Å)	700	1000	640 (椭圆法测量)

本工作使用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪, 实验在低角区进行. 采用石墨后单色器; 分别使用了 Cu 靶的 K_α 线 (λ = 1.54 Å) 和 Fe 靶的 K_α 线 (λ = 1.94 Å); 扫描速度每分钟 3°; 仪器各狭缝及加速电压、束流随样品不同而适当改变.

表 1 中各多层膜样品的 X 射线衍射图见图 1. 各图的衍射主峰给出样品 1a, 1b, 1c 和 1d 的周期 d 的值分别为 40.3, 94.7, 46.1 和 64.7 Å, 它们与表 1 中预计生长速率基本符合. 值得注意的是, 样品 1c 和 1d 的衍射图中出现了一些次级衍射小峰, 它们等间距分布, 很有规律. 进一步分析发现相邻的次级衍射峰之间满足如下关系:

$$D \doteq \frac{\lambda/2}{\sin \theta_{k+1} - \sin \theta_k} \doteq \frac{\lambda}{2(\theta_{k+1} - \theta_k)} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}, \quad (1)$$

式中 D 为多层膜总厚度, λ 为 X 射线波长, θ_k 为第 k 个次级衍射峰对应的衍射角 (采用后两个等式时, 角度值应以弧度为单位). 为得到较精确的结果, 计算中采用若干个峰取平均的方法求出 $\overline{\Delta\theta}$, 从而求出总膜厚的值 D. 把用此方法测得的总厚度 D 与由衍射主峰确定的总厚度 Nd (N 为周期数) 比较如下:

$$\text{对样品 1c 有 } Nd = 715 \text{ \AA}, \overline{\Delta\theta} = 0.063^\circ, D = 700 \text{ \AA};$$

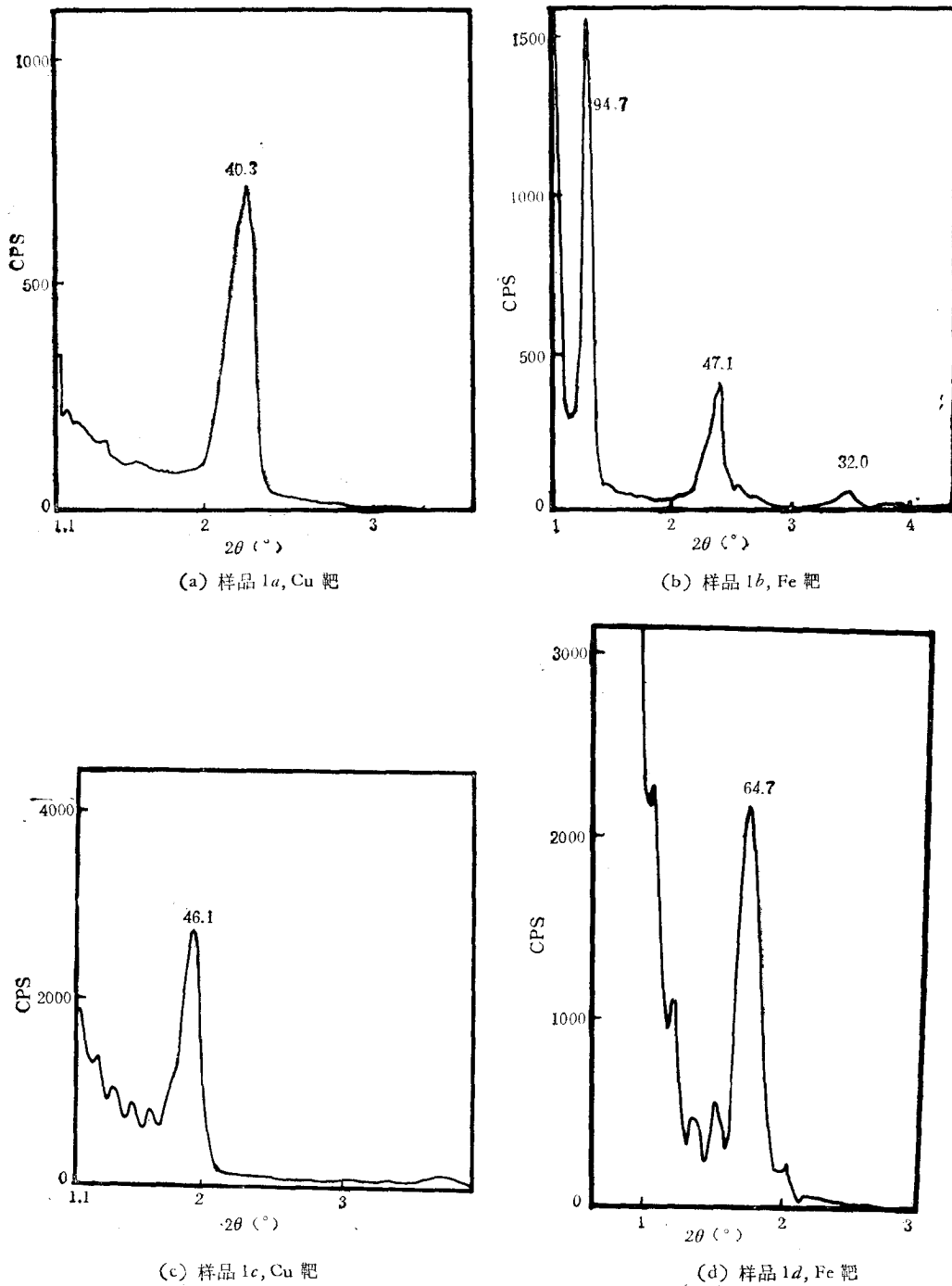


图 1

对样品 1d 有 $Nd = 679 \text{ \AA}$; $\overline{\Delta\theta} = 0.0825^\circ$, $D = 674 \text{ \AA}$.

可见二者比较接近。但对周期数较多的样品的衍射图中则看不到次级衍射峰的出现。

表 2 中各单层膜的衍射图见图 2。图 2 中也出现了一些衍射峰, 相邻两峰之间同样

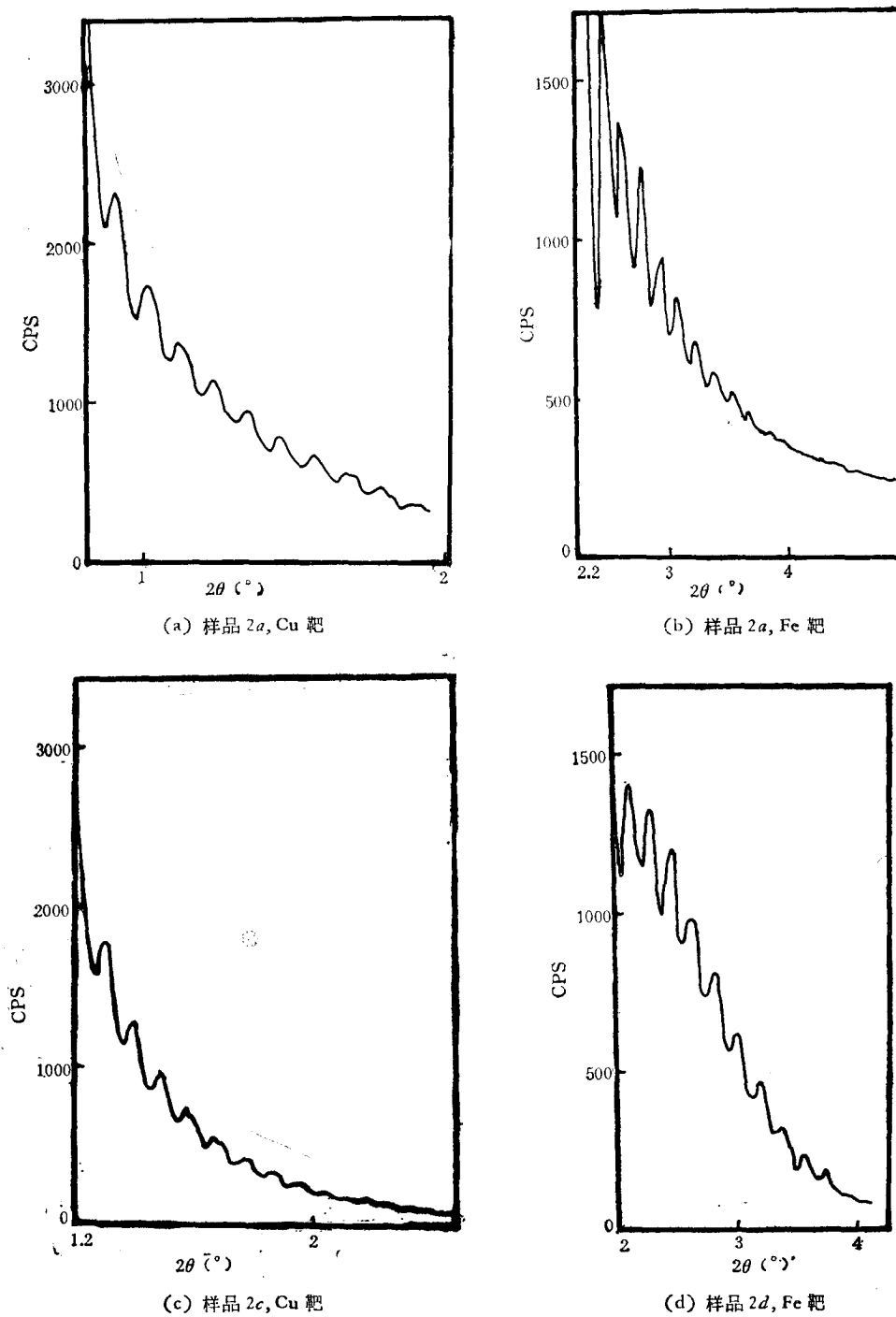


图 2

满足(1)式,因而也可以据此求出膜厚。类似于上述处理方法,得到的数据列于表3。表3中列出的结果与表2中预计的厚度相符,并且同一样品用Cu靶和Fe靶测得的值符合得很好。表4为用此法和用椭圆法测量的 SiO_2 膜的结果进行比较,不难看出二者结果

表 3 单层膜衍射的数据处理结果

样 品	2a(Cu 靶)	2a(Fe 靶)	2c(Cu 靶)	2d(Fe 靶)
$2\Delta\theta$ (°)	0.117	0.149	0.0924	0.175
D(Å)	754	746	955	636

表 4 对 SiO₂ 膜测量的结果

低角 X 射线衍射(Å)	213	459	636	835
椭圆法(Å)	230	450	640	820

非常接近。

三、理论分析

图 3 为两重周期膜的 X 射线衍射示意图。把一个周期抽象成一个大原胞，将整个多层膜看成一个一维点阵。考虑到非晶材料的长程无序，假设每层中的电子分布是均匀的，可以对大原胞中的电子系统求出一个结构因子 $F(\theta)$ ，然后用类似晶体的处理方法计算出多层膜 X 射线衍射的强度分布 $I(\theta)$ ^[7]。

$$I(\theta) = I_c |F(\theta)|^2 B(\theta), \quad (2)$$

式中 I_c 为单电子散射强度，在我们感兴趣的角度范围内变化仅 0.5%，可视为常数。 $B(\theta)$ 是干涉函数，其表达式为

$$B(\theta) = \frac{\sin^2 \frac{N\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}}, \quad (3)$$

式中 N 为周期数， $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} d \sin \theta$ ， d 为一个周期的厚度。

下面计算 $F(\theta)$ 。简单的分析表明， dz 厚度内所有电子对以掠射角 θ 入射的 X 射线在 2θ 方向的散射波是同位相的，其总散射振幅与 dz 内电子数成正比。设材料的电子密度为 ρ ，对 X 射线的线吸收系数为 α ，则 dz 薄层内单位面积上的电子数为 ρdz ；被其散射的 X 射线的位相因子为 e^{iqz} （其中 $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ）。考虑到吸收的影响，其振幅衰减因子为 $e^{-\alpha z/\sin \theta}$ 。因此， dz 层内电子对 $F(\theta)$ 的贡献为 $\rho e^{iqz} e^{-\alpha z/\sin \theta} dz$ 。对一个周期积分则得到结构因子 $F(\theta)$ 如下：

$$\begin{aligned} F(\theta) &= \int_0^{d_1} \rho_1 e^{(iq - \alpha_1/\sin \theta)z} dz + e^{-\alpha_1 d_1/\sin \theta} \int_{d_1}^d \rho_2 e^{iqz - \alpha_2(z-d_1)/\sin \theta} dz \\ &= \frac{\rho_1}{iq - \alpha_1/\sin \theta} (e^{iqd_1 - \alpha_1 d_1/\sin \theta} - 1) \end{aligned}$$

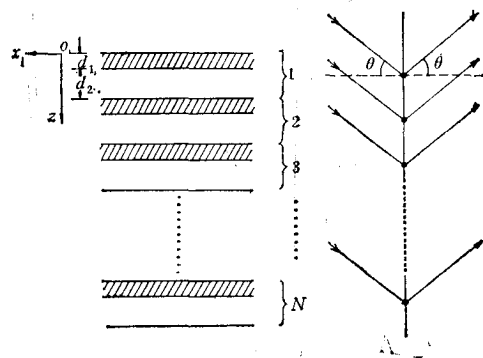


图 3

$$+ \frac{\rho_2}{iq - \alpha_2/\sin\theta} (e^{iqd - \alpha_2 d/\sin\theta} - e^{iqd_1 - \alpha_2 d_1/\sin\theta}) e^{-(\alpha_1 - \alpha_2)d_1/\sin\theta}, \quad (4)$$

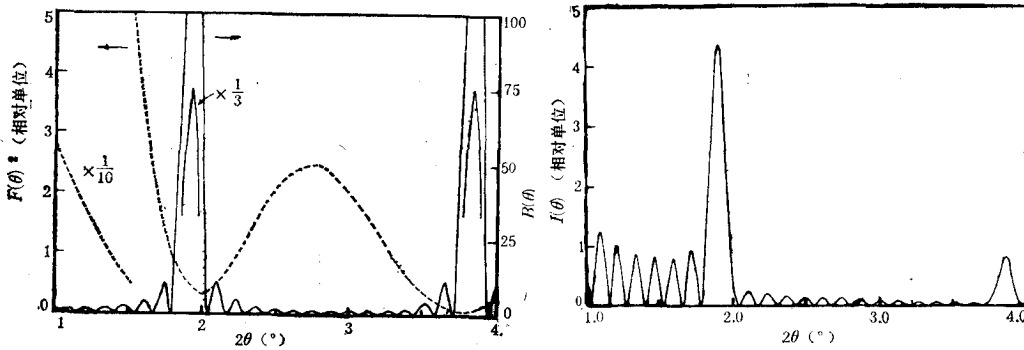
式中脚标 1 和 2 表示不同材料, d_1 和 d_2 分别为两种材料的层厚, 周期值为 $d = d_1 + d_2$. 简单的估计表明当 d 小于 100 \AA , 2θ 大于 0.4° 时略去吸收的影响是合理的. 于是有

$$|F(\theta)|^2 = \frac{2}{q^2} [\rho_1^2(1 - \cos qd_1) + \rho_2^2(1 - \cos qd_2) + \rho_1\rho_2(\cos qd_1 + \cos qd_2 - \cos qd - 1)]. \quad (5)$$

图 4(a) 为按上式给出的 $|F(\theta)|^2$ 的理论曲线. 计算中取

$$\rho_1 = 7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}, \quad \rho_2 = 9 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3},$$

它们分别为 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 的电子密度. 又取 $d_1 = 17 \text{ \AA}$, $d_2 = 29.1 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 与样品 1c 的数据相同. 从图 4 中可看出 $|F(\theta)|^2$ 随着 θ 的增加呈现衰减振荡, 极小值出现在符合关系式 $qd \approx 2m\pi$, 即 $2d \sin\theta \approx m\lambda$ 处 (m 为不等于零的整数).



(a) $|F(\theta)|^2$ 的理论曲线(虚线); $B(\theta)$ 的理论曲线(实线)

(b) $I(\theta)$ 的理论曲线

图 4

图 4(a) 还给出了由 (3) 式得到的在周期数 $N = 15$ 时的干涉函数 $B(\theta)$ 的理论曲线 (实线). 当 $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} d \sin\theta = 2m\pi$ (m 为整数) 时, $B(\theta)$ 取最大值 N^2 , 它对应于实验中的布喇格主峰, 由此可以得到多层膜一个周期的厚度 d . 当 $\delta = 2k\pi$ (k 为不等于 0, $N, 2N, \dots$ 的整数), $B(\theta)$ 取极小值, 约在两极小值中间 $B(\theta)$ 取次极大值, 在两最大值之间有 $N-2$ 个次极大. 相邻的次极大位置之间满足关系式

$$\frac{4\pi}{\lambda} d (\sin\theta_{k+1} - \sin\theta_k) \approx \frac{2\pi}{N}, \quad (6)$$

即 $Nd = D \approx \frac{\lambda}{2(\sin\theta_{k+1} - \sin\theta_k)} \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$. 上式与 (1) 式相同, 这些次极大就对应于实验中的次级衍射峰的位置, 这样就使利用 (1) 式求多层膜的总厚度得到了理论解释. 另外, 当 N 较大时, 这些小峰挤得较紧, 强度也较小, 难以分辨, 因此在图 1(a), (b) 中看不到次级衍射峰. 图 4(a) 中 $B(\theta)$ 的计算中取 $d = 46.1 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 由图 4(a) 还可看出 $|F(\theta)|^2$ 和 $B(\theta)$ 小值和 $B(\theta)$ 的最大值的位置几乎相对应, 这样二者调制的结果会使衍射强度 $I(\theta)$ 的次级衍射峰被抬高, 从而使实验中的次级衍射峰容易被观察到. 用以上

$|F(\theta)|^2$ 和 $B(\theta)$ 按照 (2) 式得到的多层膜衍射强度 $I(\theta)$ 的理论曲线见图 4(b), 将实验曲线(图 1(c)) 扣除本底与理论曲线基本相符. 另外, 对 $I(\theta)$ 的计算表明, 在各层膜厚度一定的情况下, 改变两种材料电子密度的相对值, 可以改变布喇格峰与次级衍射峰的程度比, 这样就有可能通过实验确定两种材料电子密度的比值.

对于单层膜的情况, 由 (4) 式令: $d_2 \rightarrow \infty$, 即 $d \rightarrow \infty$, 则因子 $e^{-\alpha_2 d} \rightarrow 0$, 可以得到

$$F(\theta) = \frac{\rho_1}{iq - \alpha_1/\sin\theta} (e^{iqd_1 - \alpha_1 d_1/\sin\theta} - 1) - \frac{\rho_2}{iq - \alpha_2/\sin\theta} \cdot e^{iqd_1 - \alpha_1 d_1/\sin\theta}. \quad (7)$$

当膜厚 $d_1 < 10^3 \text{ \AA}$ 时, 忽略膜的吸收, 并考虑到此时 $N = 1$, 即 $B(\theta) \equiv 1$, 由 (2) 式可得到单层膜的衍射强度表达式

$$I(\theta) = I_c |F(\theta)|^2 = I_c \frac{1}{q^2} [(\rho_1 - \rho_2)^2 - 2\rho_1(\rho_1 - \rho_2) \cos\delta_1 + \rho_1^2], \quad (8)$$

式中 $\delta_1 = \frac{4\pi}{\lambda} d_1 \sin\theta$, ρ_1 为膜的电子密度, ρ_2 为衬底的电子密度.

(8) 式表明, 当 ρ_1 大于 ρ_2 时, 衍射强度的一系列极大值出现在满足关系式

$$2d_1 \sin\theta \approx \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda$$

处; 反之则出现在满足关系式 $2d_1 \sin\theta \approx m\lambda$ 处 (m 为整数). 这与双光束分析考虑半波损失所得结果是一致的. 但不论衍射峰的位置如何, 相邻两峰的位置都满足关系式 (1), 这就是利用 X 射线低角衍射可以测量膜厚的原因. 图 5 给出了单层膜衍射强度按 (8) 式得到的理论曲线. 计算中取 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $\rho_1 = 6.5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_2 = 7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $d_1 = 780 \text{ \AA}$. 另外, (8) 式还表明, ρ_1 与 ρ_2 相差越大, 衍射峰越明显, 测厚的效果越好; 同时, $I(\theta)$ 的极大值基本上在 ρ_1 大于 ρ_2 时与 $(2\rho_1 - \rho_2)^2/\sin^2\theta$ 成正比, 极小值与 $\rho_2^2/\sin^2\theta$ 成正比. 若 ρ_1 小于 ρ_2 时则反之.

这样就有可能通过极大值与极小值之比(注意两者 θ 值是不同的)求出薄膜材料的电子密度, 因为衬底材料的电子密度总是容易知道的. 图 5 的理论曲线与图 2(a) 比较符合, 这表明 a-Si:H 材料比晶体硅的电子密度小, 两者之比为 6.5:7, 可得到 a-Si:H 材料的电子密度大约为 $6.5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

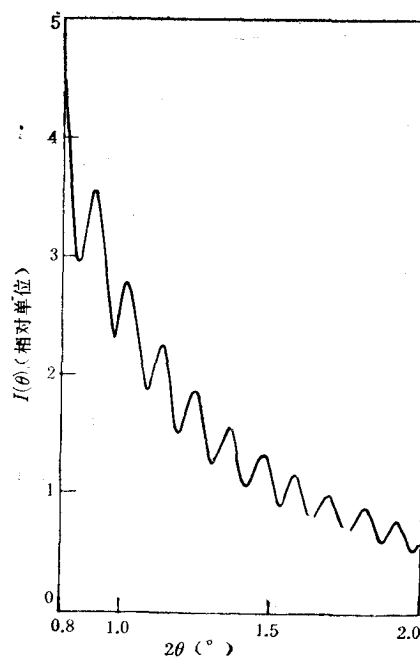


图 5

四、结 论

从以上的实验结果及理论分析不难看出, 对非晶态多层膜的低角 X 射线衍射的研究,

不但能得到周期 d 的信息,对周期数较少的样品还可得到多层膜的总厚度,以及有关材料电子密度的信息,这对此类材料的研究是有益的。对单层膜衍射强度的分析所测得的膜厚的结果,与用椭圆法所得结果的对比来看,前者精度是较高的,这对 1000 \AA 上下的膜,特别是对那些椭圆法尚无能为力的非光学介质膜的厚度测量,是一种较实用的方法。

我们在理论分析中所采用的方法,对多重材料交替生长的多层膜也是适用的,这只要在计算 $F(\theta)$ 时多加几项积分即可。对晶体颗粒小于各单层厚度的多晶材料样品,原则上也可进行同样的分析。对于单晶材料的超晶格样品, $F(\theta)$ 可以由对平行于表面的各原子层求和得到。另外,我们在理论分析中提出的模型经过简化,没有考虑材料折射率的影响,这对确定膜的厚度会带来多大的误差尚有待进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Masataka Hirose and Seiichi Miyazaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**(1984), 327.
- [2] J. Kakalios, H. Fritzsche and N. Ibaraki, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**(1984), 339.
- [3] B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2003.
- [4] H. Mune-kata and H. Kukimoto, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), L542.
- [5] B. Abeles, and T. Tiedje *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21 (Part C), 407.
- [6] B. Abeles, T. Tiedje *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **66** (1984), 351.
- [7] 黄胜涛主编, 固体X射线学, 高等教育出版社, (1985), 99页.

SMALL-ANGLE X-RAY DIFFRACTION STUDY OF AMORPHOUS MULTILAYER AND SINGLE LAYER THIN FILMS

WU ZHI-QIANG LU XIANG-DONG HUANG WEN-YONG LIU HONG-TU JIN HUAI-CHENG
(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

WANG CHANG-SUI ZHOU GUI-EN WU ZI-QIN
(Open Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Small-angle X-ray diffraction study of amorphous a-Si:H/(a-SiN_x:H) periodical multilayer thin films and some single layer films has been undertaken. A number of satellite peaks were found in the lower side of Bragg diffraction peaks of multilayer thin films with a less number of periods. A number of diffraction peaks were also found for the small-angle diffraction of single layer films. We have presented a simple formula for calculating the X-ray diffraction intensity of multilayer and single layer films. A satisfactory explanation of experimental results was obtained. Consequently, a simple method for measuring the total thickness of both multilayer and single layer thin films has been presented.