

喇曼散射光极值法定金刚石 结构薄层的晶向

吴华生 劳浦东 邬建根 屈逢源

(复旦大学物理系)

1987年11月11日收到

本文提出了一个测定任意取向的金刚石结构薄层晶向的方法——喇曼散射光极值法。文中推导了任意取向的金刚石结构薄层的喇曼散射光强与薄层晶向及入射光偏振方向间的函数关系,并利用此函数的极值定出晶向。利用本文方法所得硅单晶定向结果与X射线衍射法定向结果进行了比较。

一、引言

晶向是影响半导体工艺和器件性能的一项参数。随着半导体薄层材料制备技术和应用的发展,薄层晶向的测定日益显得重要。然而对于厚度仅微米量级的薄层,常规的晶体定向方法或由于腐蚀破坏作用(光学反射法),或由于穿透深度过大(X射线衍射法),或由于信息图案过于复杂(电子衍射法)都极难确定其晶向。Katoda^[1], Nakashima^[2]等人利用喇曼散射光反映晶格对称性和穿透深度小的特点,尝试了把喇曼散射光作为薄层晶体的定向工具。然而他们的结果只适用于鉴别几个特殊晶向或测定微小偏角。本工作则推导了任意取向的金刚石结构薄层的振动喇曼散射光强与薄层晶向及入射光偏振方向间的函数关系,并利用函数的极值确定薄层晶向(喇曼散射光极值法)。为了验证本文方法的有效性,将这一方法得到的硅单晶片的定向结果与X射线衍射法所测结果进行了比较,两者符合良好。

二、原理

1. 喇曼散射光强的表达式

由振动喇曼散射的分谱微分散射截面^[3]和一些附加推导^[4],金刚石结构晶体的光学声子的喇曼散射光强可写为

$$I = I_0 A_0 \frac{\omega_s^3}{\omega_0} \cdot \frac{(N+1)}{n_s n_l} \cdot \frac{(1-R_l)(1-R_s)}{(\alpha_l + \alpha_s)} \cdot d^2 \cdot \left\{ \sum_n |e_s^i e_l^j \xi^{ijh}|^2 \right\}. \quad (1)$$

式中 I_0 为入射光强, A_0 为常数, ω , N , n , R , α 分别为频率、声子数、折射率、反射率和吸收系数;下标有 l, s, o 的分别为入射光子、散射光子和光学声子的相应量。 d 为极化

率导数, ϵ 为入射光或散射光的单位电矢量, ξ^{ijh} 为极化率导数的张量元, 其在晶轴坐标系 (XYZ) 中的形式为^[3]

$$[\xi^{ijX}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, [\xi^{ijY}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, [\xi^{ijZ}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

选取两组同薄层相联系的坐标系: 待定坐标系 (xyz) 和实验坐标系 ($x'y'z'$).

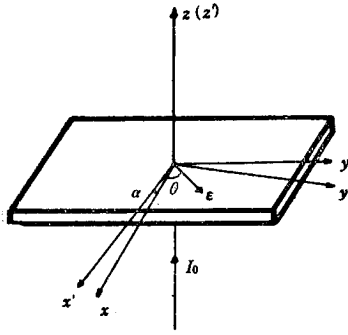


图1 样品坐标系和实验采光情况

(xyz) 中的 z 垂直于薄层表面, x 和 y 平行于薄层表面但实际方向待定; 并记 z 和 x 方向的单位矢量 z^0 和 x^0 在晶轴坐标系 (XYZ) 中的分量分别为待定的 (A, B, C) 和 $(B, -A, 0)/\sqrt{A^2 + B^2}$. ($x'y'z'$) 中 $z' \parallel z$, x' 可直接标记于薄层表面; 并记 x' 到 x 的夹角为未知角 α . 选择入射光和散射光在薄层中分别沿 z 和 $-z$ 方向传播, 它们的电矢量互相平行; 记单位电矢量为 ϵ , 并记 ϵ 与 x' 轴间的夹角为 θ , 如图1所示.

由图1可知, ϵ 在 (xyz) 中的分量为

$$(\epsilon^x, \epsilon^y, \epsilon^z) = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0). \quad (3)$$

式中

$$\varphi = \theta - \alpha. \quad (4)$$

由 z^0 和 x^0 的定义及坐标变换原理, 从 (xyz) 到晶轴坐标系 (XYZ) 的变换矩阵可写为

$$\bar{M} = \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2}} \begin{vmatrix} B & -A & 0 \\ AC & BC & -(A^2 + B^2) \\ A\sqrt{A^2 + B^2} & B\sqrt{A^2 + B^2} & C\sqrt{A^2 + B^2} \end{vmatrix}. \quad (5)$$

则 ϵ 在晶轴坐标系中的分量为

$$\begin{aligned} (\epsilon^X, \epsilon^Y, \epsilon^Z) &= (\epsilon^x, \epsilon^y, \epsilon^z) \bar{M} \\ &= \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2}} [B \cos \varphi + AC \sin \varphi, -A \cos \varphi \\ &\quad + BC \sin \varphi, -(A^2 + B^2) \sin \varphi]. \end{aligned} \quad (6)$$

将 (2) 和 (6) 式代入 (1) 式, 可得用样品法向和激光偏振方向表示的喇曼散射光强为

$$I = \frac{4H_0}{(A^2 + B^2)^2} \cdot \sum_{i=0}^4 O_i \cos^{4-i} \varphi \sin^i \varphi, \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} O_0 &= A^2 B^2, \\ O_1 &= 2AB(A^2 - B^2)C, \\ O_2 &= (A^2 - B^2)^2 C^2 - 2A^2 B^2 C^2 + (A^2 + B^2)^3, \\ O_3 &= -2AB(A^2 - B^2)C^3, \\ O_4 &= A^2 B^2 C^4 + (A^2 + B^2)^3 C^2. \end{aligned} \quad (8)$$

H_0 为 (1) 式中除 {} 以外的部分, 与晶向无关.

(8) 式中 A, B, C 的相对大小可以任意, 但为了讨论方便又不失普遍性, 由晶格对称性, 可限定它们的大小关系为 $A \geq B \geq C$. 又由单位矢量的定义, A, B, C 三者中只有两个量独立, 现选定为 $D = B/A$ 和 $E = C/A$. 这样就有

$$\begin{aligned} A &= 1/\sqrt{1 + D^2 + E^2}, \\ B &= D/\sqrt{1 + D^2 + E^2}, \\ C &= E/\sqrt{1 + D^2 + E^2} \end{aligned} \quad (9)$$

和 $1 \geq D \geq E$.

$$(10)$$

2. 喇曼散射光强的极值

由 (7) 式可知, I 是 φ 的周期函数, 周期为 180° . 在一个周期内, 除 $[111]$ 晶向对应的 I 为常数外, 其它晶向对应的 I 具有 4 个极值: 高谷(HV), 高峰(HP), 低谷(LV) 和低峰(LP). 这些极值处的光强和角度都与法向参量 D, E 密切相关. 由这 4 个极值光强定义以下两个光强比:

$$\begin{aligned} F &= I_{\text{HV}}/I_{\text{HP}}, \\ G &= I_{\text{LV}}/I_{\text{LP}}. \end{aligned} \quad (11)$$

图 2 为在 (10) 式的条件下 F, G 与 D, E 的关系图. 其中实线簇和虚线簇分别为等 D 线和等 E 线. 很明显, F 主要决定于 D 而 G 主要决定于 E . 所有等 D 线和等 E 线都落在一个曲边三角形 abc 内. 三个顶点 a, b, c 正好对应于三个主晶向 $[100], [110]$

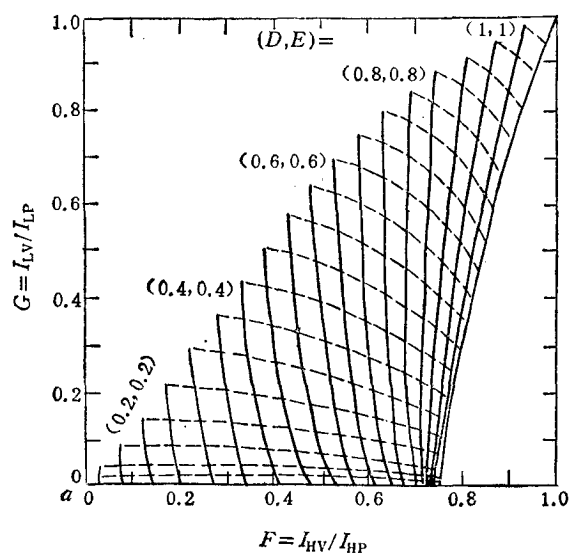


图 2 F, G 与 D, E 的关系

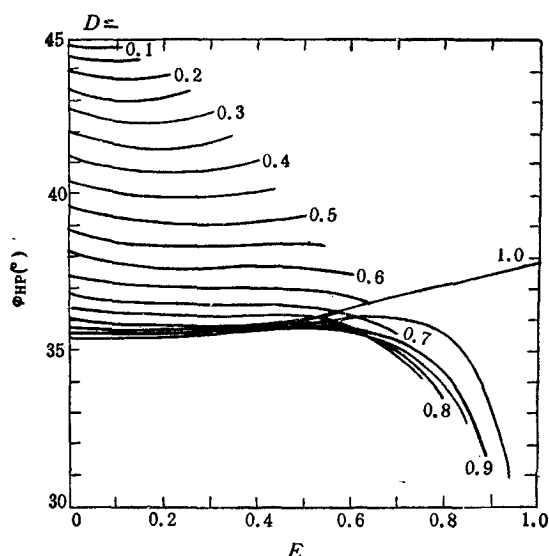
和 $[111]$. 处于 ab, bc, ac 边上的点分别对应于从 $[100]$ 到 $[110]$ 、从 $[110]$ 到 $[111]$ 和从 $[100]$ 到 $[111]$ 的晶向. 它们对应的散射光强分别具有 $I_{\text{LV}} = 0$, $I_{\text{HP}} = I_{\text{LP}}$ 和 $I_{\text{HV}} = I_{\text{LV}}$ 的特点.

图 3 为在 (10) 式的条件下 φ_{HP} 与 D, E 的关系.

3. 晶向的确定

取垂直背散射组态, 并接收与入射光有相同偏振方向的散射光. 以入射激光束为轴旋转样品得不同的 θ 角, 测出对应于每一 θ 角的光学声子峰强度 I , 得 $I-\theta$ 关系. 由测得的 F, G 从图 2 可查出 D 和 E , 进而从图 3 查出 φ_{HP} , 再由测得的 θ_{HP} 和 (4) 式算出 α . 这样再由 (9) 式就最终求出了薄层法向 (A, B, C) 和确定了 x 轴在薄层表面的实际方向. D, E, α 更精确的值可用计算机迭代求出.

有了 D, E, α 后, 由 (5) 式表示的变换矩阵 $\bar{M}$ 可以方便地得到欲知的某特殊晶向

图3 ϕ_{HP} 与 D, E 的关系

$\boldsymbol{p}$ 在 (xyz) 坐标系中的空间方位。设 $\boldsymbol{p}$ 的单位矢量在晶轴坐标系中的分量为 (A_p, B_p, C_p) , $\boldsymbol{p}$ 相对 (xyz) 坐标系的方位角和俯角分别为 β 和 γ , 则有

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{A_p AC + B_p BC - C_p (A' + B')}{A_p B - B_p A} \quad (12a)$$

和

$$\cos \gamma = A_p A + B_p B + C_p C. \quad (12b)$$

三、结 果

所用样品为不同取向的硅单晶片和外延片。实验在 SPEX 公司的喇曼光谱仪 Ramalog 5 上进行。定向样品架由自己设计制作, 从上可精确读出转角 θ 。所用激光波长为 $5145 \text{ \AA}$, 其在硅中的穿透深度小于 $1 \mu\text{m}$ 。实验时先从硅的喇曼光谱上确定光学声子峰频移 ω_0 (约为 520 cm^{-1}) 和本底, 再在 ω_0 处测量 $I-\theta$ 关系。每一 θ 处的 I 由接收到的 40 个数值取平均再减去本底而得。

图 4(a)–(d) 中以空心圆显示了实验所得 4 只典型样品的 $I-\theta$ 关系。其中 1* 样品的晶向大致在 $\langle 100 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 的连线上, 其两个光强谷值 I_{LV} 和 I_{HV} 大致相等。6* 样品的晶向大致为 $\langle 111 \rangle$, 其峰值和谷值几乎已经拉平。7* 样品的晶向大致在 $\langle 110 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 的连线上, 其两个峰值 I_{LP} 和 I_{HP} 大致相等。15* 样品是一个硅外延片, 其峰值和谷值都没有什么特殊规律, 即其晶向并不处在图 2 中任一条曲边上。

从各样品的 $I-\theta$ 关系上获得的实验值 F, G, θ_{HP} 列于表 1 第一大栏。由此计算所得法向参量 D, E 及 α 列于表 1 第二大栏。表 1 第三大栏则列出了按 (12) 式计算的薄层某特殊晶向 $\boldsymbol{p}$ 在 (xyz) 坐标系中的方位角 β 和俯角 γ 。

对本文方法, 即喇曼散射光极值法有效性的验证, 从两方面进行。一方面, 验证本文

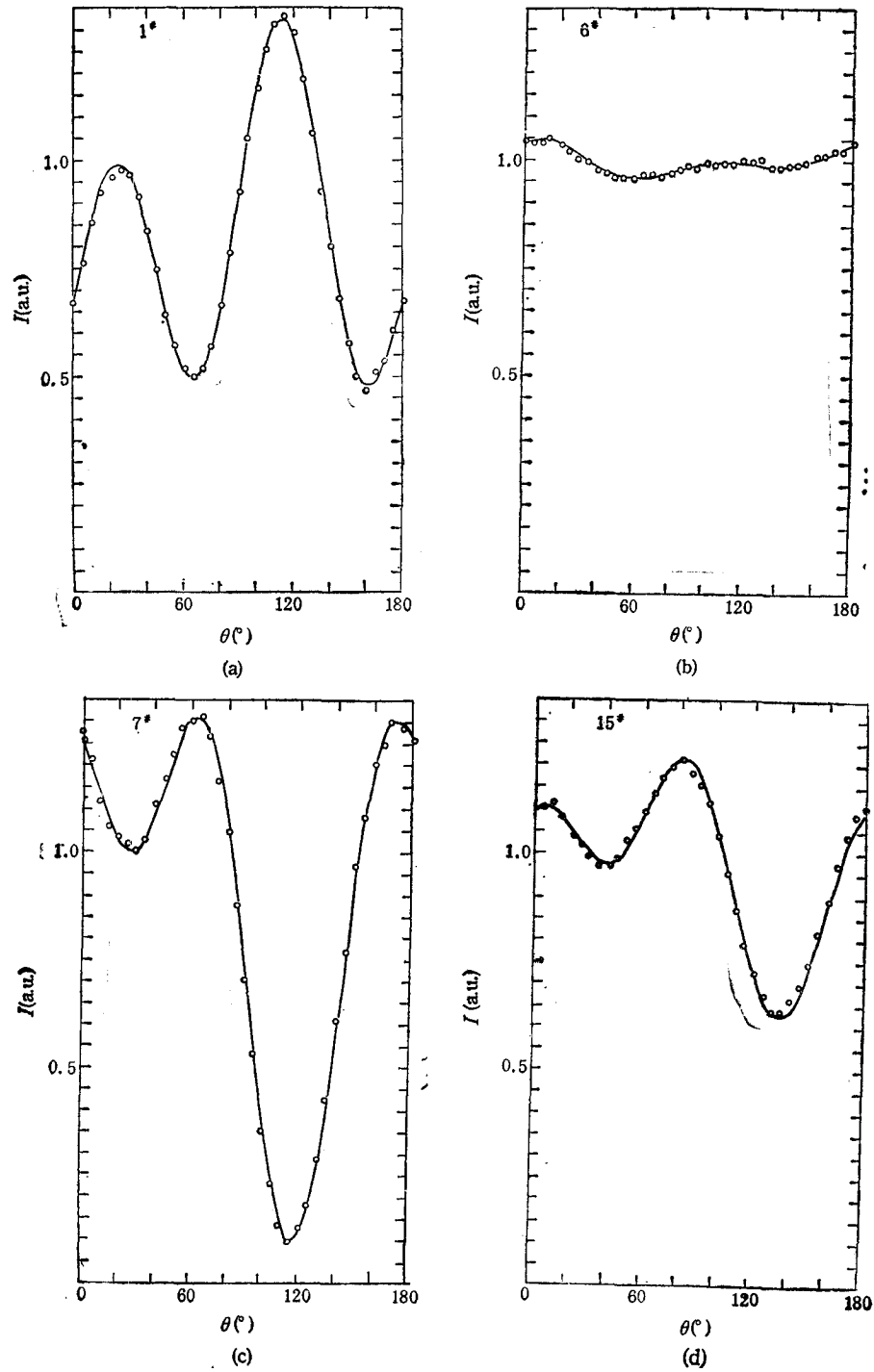


图4 实验(空心圆)和计算(实线)所得硅片的 $I-\theta$ 关系

方法的自洽性,即验证从不同组合的 (I, θ) 值得出的晶向参数是否一致。为此,用表1中由4个极值得到的各组定向值 D, E, α 按(7)–(9)式计算了各样品的整个 $I-\theta$ 关

表 1 硅样品的实验值和计算所得晶向参数

样品号	测 量 值			定 向 值			特殊晶向 p 的方位		
	F	G	$\theta_{HP}(^\circ)$	D	E	$\alpha(^\circ)$	p	$\beta(^\circ)$	$\gamma(^\circ)$
1	0.376	0.479	114	0.444	0.434	73.8	$\langle 311 \rangle$	37.3	6.6
2	0.501	0.606	144	0.568	0.536	106	$\langle 311 \rangle$	33.4	12.7
3	0.532	0.691	173	0.603	0.600	135.7	$\langle 311 \rangle$	36.9	15.1
4	0.585	0.703	20	0.652	0.620	-16.5	$\langle 311 \rangle$	33.2	16.8
5	0.870	0.933	35	0.903	0.890	2.8	$\langle 111 \rangle$	217.9	3.0
6	0.937	0.954	10	0.956	0.935	-22.5	$\langle 111 \rangle$	229.4	1.6
7	0.766	0.078	64	0.976	0.228	28.6	$\langle 110 \rangle$	94.2	9.3
8	0.760	0.200	174	0.906	0.357	138.5	$\langle 110 \rangle$	150.9	15.1
9	0.824	0.498	29	0.941	0.607	-6.8	$\langle 111 \rangle$	262.8	11.5
10	0.832	0.515	151	0.951	0.624	115.1	$\langle 111 \rangle$	263.8	11.0
11	0.891	0.787	146	0.947	0.811	110.7	$\langle 111 \rangle$	255.2	5.0
12	0.926	0.848	60	0.970	0.869	24.4	$\langle 111 \rangle$	257.9	3.4
13	0.413	0.116	44	0.430	0.196	3.9	$\langle 311 \rangle$	-58.0	8.7
14	0.459	0.164	177	0.478	0.241	137.6	$\langle 311 \rangle$	-38.4	8.7
15	0.804	0.567	82	0.889	0.631	46.5	$\langle 111 \rangle$	254.7	10.4

系,并以实线示于图 4 中。可见,无论对单晶片还是外延片,理论和实验都符合得很好,即本文方法是自洽的。另一方面,在同其他公认有效的定向方法的比较中验证本文方法的

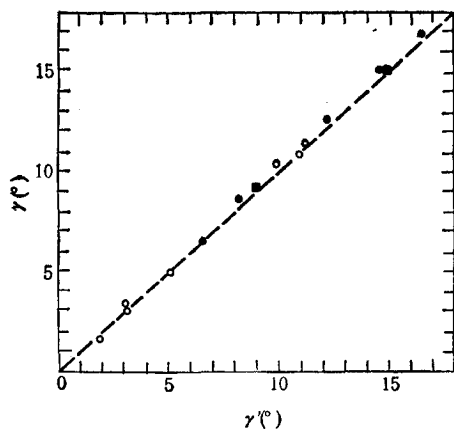


图 5 样品法向与晶向 p 间的夹角 γ' 和 γ 分别为 X 射线衍射法和本文方法所得结果; p : $\blacksquare$ —— $\langle 110 \rangle$; $\circ$ —— $\langle 111 \rangle$; $\bullet$ —— $\langle 311 \rangle$

精确性。从引言中已经知道,对于厚度为微米量级的薄层,其他方法不能提供对照。而对于单晶片,定向精度最高的当属 X 射线衍射法。但在表 1 所列的晶向参量中, X 射线衍射法既不能得到法向量 D, E , 也不能得到方位角 α, β , 唯一能得到的是晶片法向与某特殊晶向 p 间的夹角 γ (为便于区别, X 射线衍射法所测记为 γ')。为此,在图 5 中我们分别以各样品的 γ' 和 γ 作为横坐标和纵坐标,示出了两种方法测量结果的比较。其中实心方块、空心圆和实心圆分别代表样品法向与 $\langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$ 和 $\langle 311 \rangle$ 晶向间的夹角。由图 5 可见,两种方法所得结果符合良好。

四、结 论

1. 本文提出的喇曼散射光极值法能比较精确地确定任意取向的金刚石结构样品的晶向。对单晶片,该方法比 X 射线衍射法能获得较多的晶向信息。对厚度仅为微米量级的薄层晶体,该方法避免了 X 射线衍射法取样深度过大的困难而显示了独特的优点。

2. 喇曼散射光极值法定向的基本思想可推广到常用半导体中的另一种结构——闪锌矿结构,也可推广到其他晶体结构。

本校测试中心喇曼光谱室为本工作提供了良好的喇曼光谱实验条件;本系激光教研室为本工作提供了使用X射线定向仪的方便。上海电子材料一厂和上海无线电七厂的切磨抛车间为本工作制作了良好的硅样品。在此一并表示感谢。

- [1] T. Katoda, Katoda Laboratory Research Report, Institute of Interdisciplinary Research, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, p. 15, (1984).
- [2] S. Nakashima and A. Mitsuishi, *Appl. Phys.* (in Japanese), **53**(1984), 558.
- [3] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, (1978), Chap. 4.
- [4] 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,(1985),p. 7.

ORIENTATION DETERMINATION OF THIN CRYSTAL LAYER WITH DIAMOND STRUCTURE BY RAMAN SCATTERING EXTREMA TECHNIQUE

WU HUA-SHENG LAO PU-DONG WU JIAN-GEN QU FENG-YUAN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

A method for determining the orientation of thin crystal layer has been proposed, namely the Raman scattering extrema technique. The intensity of Raman scattered light from the diamond structure thin layer as a function of both the normal of the thin layer and the polarization direction of incident light is derived. The orientation of the thin layer is then determined by means of four extrema of this function. The results obtained by this method for silicon wafers are compared with that determined by the X-ray method.