

半导体应变超晶格结构与界面的 X 射线双晶衍射研究

朱南昌 李润身 许顺生

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1990 年 5 月 3 日收到

本文应用 X 射线在畸变晶体中的动力学衍射理论, 分析了超晶格衍射峰强度分布的规律, 计算了应变超晶格中界面变化, 层厚波动对双晶摇摆曲线的影响, 并初步探讨了超晶格衍射峰之间的小峰消失以及衍射峰宽化的原因. 研究表明, 衍射峰强度分布依赖于超晶格周期中层厚、成份及应变的综合效果, 界面和层厚波动将对摇摆曲线产生一定影响, 而晶格弯曲是使衍射峰宽化的主要原因.

PACC: 6110; 6155; 7340

一、引 言

X 射线双晶衍射术广泛应用于测定半导体异质结的结构、应变及其生长质量^[1-4], 这是因为 X 射线双晶衍射不需要复杂的样品制备, 不破坏样品, 而且双晶摇摆曲线对晶体结构的变化非常灵敏, 通过计算机模拟双晶摇摆曲线可以精确地得到畸变层中的结构变化信息, 诸如应变分布、界面状态及厚度等有用参数^[5-8]. 该模拟方法也应用于半导体材料中的扩散、离子注入等方面的研究. 随着超晶格材料的发展和应用, X 射线双晶衍射也被广泛应用于测定超晶格材料的结构参数. 用 Speriosu 发展的 X 射线运动学衍射理论^[9], 可以简单地从摇摆曲线上得到超晶格样品的周期厚度、周期数及应变参数.

超晶格样品的 X 射线双晶摇摆曲线有其自身的特点, 一般由一个外延衬底峰与一组强度不等, 峰之间的角间距相同的超晶格衍射峰组成, 对于高质量的超晶格样品, 则在超晶格衍射峰之间还会出现干涉的小峰. 超晶格衍射峰中“零”级峰的确定以及超晶格衍射峰强度分布的确定是比较困难. 在小应变的系统中“零”级峰往往具有最高的强度, 而在大失配系统中则会出现衍射峰消光的现象^[9], 给超晶格结构参数的精确测定带来困难. 对单层及多层外延异质结构的研究表明^[3,7], 在异质结界面上的成分与应变量并不是突变而是有一个过渡层. 界面的产生将对摇摆曲线产生影响, 表现在外延膜峰的峰位偏移和峰形变化, 并对外延膜峰两侧干涉小峰强度的分布产生明显的作用, 界面对超晶格衍射峰的影响还未见报道. 超晶格样品在生长过程中不可能保证每个周期的厚度完全一致, 层厚的波动(即周期涨落)将降低衍射峰的强度^[9], 衍射级数愈高, 衍射强度下降愈多. 异质结之间不同的点阵参数会使点阵产生畸变. 在小失配的外延系统中(如 GaAlAs/GaAs)

产生的是正方畸变^[1], 异质结基本共格, 位错极少. 而对大失配的外延系统如 $\text{GaSb}_x\text{As}/\text{GaAs}$, $\text{GaIn}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 等, 很小的成份 x 就能引起很大的点阵错配, 界面常会产生大量的失配位错^[10], 并使样品弯曲、外延层有时会产生非正方畸变, 使晶格弯曲, 外延质量下降, 摇摆曲线半峰宽变大.

本文应用畸变晶体中的 X 射线动力学衍射理论, 计算并结合实验讨论了超晶格材料双晶摇摆曲线的特点, 超晶格衍射峰强度分布的规律, 界面及周期涨落对摇摆曲线的影响, 对超晶格衍射峰之间的干涉小峰消失原因作了初步探讨, 给出 $(\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs})_{15}$ ($x = 0.14$) 超晶格样品的模拟结果.

二、摇摆曲线的计算

X 射线双晶衍射摇摆曲线是晶体内在结构的表现, 不同的晶体及不同的结构具有各不相同的摇摆曲线. Speriosu 等人发展的一种运动学衍射理论可以很好地给出超晶格材料中的结构参数^[9], 超晶格层的衍射振幅 E_N 可表示为

$$E_N = i \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} e^{i\beta F_s} \frac{\sin [N(A_a Y_a + A_b Y_b)]}{\sin (A_a Y_a + A_b Y_b)}, \quad (1)$$

式中 $A = \frac{r_e \lambda |F_h| t}{v_c \sqrt{|\gamma_0 \gamma_h|}}$, $Y = \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \frac{\pi v_c}{|F_h| r_e \lambda^2} \beta'_h$, 下标 a, b 表示一个周期中相应二层的各参量, r_e 为经典电子半径, λ 为 X 射线波长, F_h 为衍射晶面的结构因数, v_c 为晶体单胞体积, t 为厚度, N 为超晶格层的周期数, γ_0 与 γ_h 分别为入射波矢和衍射波矢与表面内法线之间的方向余弦, $\beta = (N-1)(A_a Y_a + A_b Y_b) + A_a Y_a$, $F_s = \frac{\sin A_a Y_a}{Y_a} + \exp[-i(A_a Y_a + A_b Y_b)] \cdot \frac{\sin A_b Y_b}{Y_b}$, β'_h 同应变有关^[11],

$$\begin{aligned} \beta'_h &= (\theta_B - \theta + \Delta\theta_\perp + \Delta\theta_\parallel) \sin 2\theta_B; \\ \Delta\theta_\perp &= -\varepsilon_\perp (\tan \theta_B \cos^2 \phi + \sin \phi \cos \phi); \\ \Delta\theta_\parallel &= -\varepsilon_\parallel (\tan \theta_B \sin^2 \phi - \sin \phi \cos \phi), \end{aligned} \quad (2)$$

θ_B 为 Bragg 衍射角, $\varepsilon_\perp, \varepsilon_\parallel$ 分别表示垂直和平行于表面的应变, ϕ 为衍射晶面与表面之间的夹角, 掠入射时大于零. 由(1)式可以看出, 当

$$A_a Y_a + A_b Y_b = i\pi \quad (i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3)$$

时 E_N 有极大值. $i = 0$ 时的衍射峰被称为超晶格的“零”级衍射峰, $i = \pm 1, \pm 2, \dots$ 对应于其它的次级衍射峰. 由相邻两级衍射峰之间的角距离 $\Delta\theta_p$ 可求得超晶格周期 T ,

$$T = t_a + t_b = \frac{\lambda |\gamma_h|}{\Delta\theta_p \sin 2\theta_B}, \quad (4)$$

t_a, t_b 分别为每一周期中 a, b 两层的厚度. 由(1)式等号右边分子项还可以看出, 当

$$N(A_a Y_a + A_b Y_b) = \left(i + \frac{1}{2}\right)\pi \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5)$$

时 E_N 有次极大值, 这些次极大值小峰分布于次峰之间, 测量相邻两小峰之间的角距离

$\Delta\theta_N$ 可得超晶格周期数

$$N = \Delta\theta_p / \Delta\theta_N. \quad (6)$$

由(3)式可知,当 $i = 0$ 时产生超晶格零级衍射峰,其峰位与衬底峰之间的角距离 $\Delta\theta_0$ 为

$$\Delta\theta_0 = (t_a \cdot \Delta\theta_a + t_b \cdot \Delta\theta_b) / T, \quad (7)$$

$\Delta\theta_a, \Delta\theta_b$ 为 a, b 层分别相对于衬底衍射峰的角偏离. 由(7)式通过模拟求得 t_a, t_b 以及 a, b 二层的组分, $\varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\parallel}$. 由于该运动学衍射理论作了近似,并假定衬底上的薄层足够薄,其薄层的反射率必须小于 6%,因此不宜于模拟超晶格材料的双晶摇摆曲线细节. 动力学衍射理论近年来得到发展,并在计算方法上得到大大简化^[5,11],可以用来精确地计算和模拟双晶摇摆曲线.

由 Takagi-Taupin 的畸变晶体动力学衍射理论出发^[12,13],将样品的畸变区分成 M 层,使每一层中具有几乎均匀的物理参量,则经第 i 层衍射后的衍射振幅比 X_i 可表示为

$$X_i = \frac{S_i X_{i-1} + i(B_i + Y_i X_{i-1}) \tan S_i A_i}{S_i - i(Y_i + B_i X_{i-1}) \tan S_i A_i}, \quad (8)$$

式中 $S_i = i B_i \sqrt{1 - Y_i^2 / B_i^2}$, $B_i = -(F_h / |F_h|)_i$. 在完整的无穷厚晶体中, $X_i = X_{i-1}$, 代入(8)式可得衬底的衍射振幅比:

$$X_0 = -Y_0(1 - \sqrt{1 - B_0^2 / Y_0^2}). \quad (9)$$

由(9)式的边界条件,通过(8)式不断迭代可求得晶体出射表面的衍射振幅比 $X(0)$, 则单晶衍射曲线 R 可表示为

$$R = |X(0)|^2. \quad (10)$$

通过与第一晶体(完整晶体)的 R 曲线进行卷积就可得到双晶摇摆曲线^[11].

如图 1 为由动力学方法模拟得到的 $(\text{GaIn}_x\text{As}/\text{GaAs})_{15}$ 超晶格摇摆曲线及其实验曲线,可以看出,两条曲线在峰的强度与位置上都符合得很好.

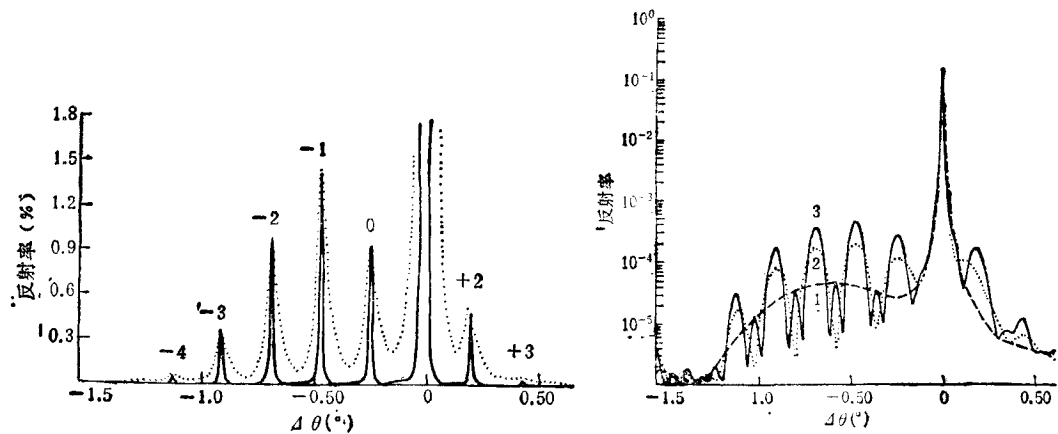


图1 $\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs}$ 超晶格样品的(400)摇摆曲线 $N = 15$, $x = 0.14$, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射,第一晶体 $\text{Ge}(400)$; —为理论曲线; ...为实验曲线

图2 $(\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs})_N$ ($x = 0.14$) 的超晶格样品理论摇摆曲线 (400)晶面, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射; 1,2,3 分别表示 $N = 1, 2, 3$ 时的摇摆曲线

三、超晶格结构与界面同摇摆曲线的关系

1. 超晶格衍射峰的强度分布

从(1)式可以看出,超晶格衍射振幅 E_N 与超晶格周期数 N 有关且成正比, 当 N 愈大时, E_N 也愈大,超晶格衍射峰的强度也愈高. 衍射峰的强度与振幅的平方成正比,由(1)式可知,振荡项 F_i 将使各衍射峰的强度分布难以确定. 对于不同的超晶格材料与结构有着不同的 F_i , 有时振荡项 $F_i = 0$ 使衍射峰消光, 给超晶格结构的确定带来困难. 为了了解超晶格衍射峰分布的一些规律,应用动力学理论,计算了 $\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs}$ 超晶格材料的双晶摇摆曲线如图 2 所示. 仅仅改变周期数 N , 图 2 中曲线 1, 2, 3 分别表示 $N = 1, 2, 3$ 时的摇摆曲线. 由图 2 可以看出 N 愈大,超晶格衍射峰愈敏锐,强度愈高,而超晶格衍射峰峰强的包络线与 $N = 1$ 时的衍射曲线变化趋势完全一致. 由于超晶格是由相同周期进行重复生长而形成的,所以超晶格衍射曲线实际上是由 $N = 1$ 的衍射曲线进行周期性调制而产生的. 调制的周期由超晶格的周期厚度 T 决定,调制的位相由零级峰的位置确定,调制的次数由周期数 N 确定. T 愈小,则调制的频率愈大,超晶格衍射峰之间的角距离愈大. 由(7)和(2)式可知,当 t_a, t_b 及应变 ε , 成份 x 确定时,零级峰的位置才能确定. 当零级峰的峰位处在 $N = 1$ 衍射曲线的峰顶时,调制后衍射峰将得到增强,反之,如果处在峰谷的位置则调制将使其强度下降甚至消失. 其它各级衍射峰也具有相同的现象. 如图 2 中的零级峰得到部分消光,而在同一样品的 $(115^R, -115^R)$ 衍射摇摆曲线上可以明显地看到这一调制所产生的消光现象,如图 3 所示. 由图 2 还可以看到,在相邻两级超晶格衍射峰之间产生的调制小峰的峰顶始终处在 $N = 1$ 时的衍射曲线上,这些小峰在一些高完整性的超晶格样品中可以看到^[2,14]. 综上所述,超晶格衍射峰的产生是由于单层外延曲线的周期性调制,衍射峰强度的分布与单层衍射曲线相同,而这一分布取决于 a, b 两层的厚度、应变及成份的综合,而不是它们中的任何单一因素. 由于调制的位相不

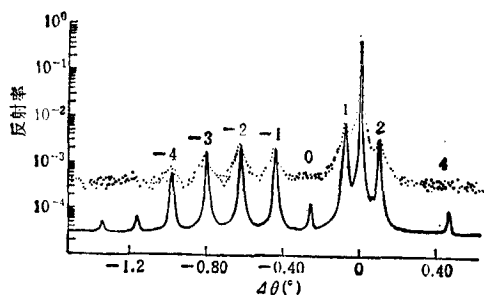


图 3 $(\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs})_{15}$ 超晶格的 $(115^R, -115^R)$ 双晶衍射摇摆曲线 0, $\pm 1, \pm 2 \dots$ 表示衍射级数, $\dots$ 为实验曲线, $-$ 为理论曲线

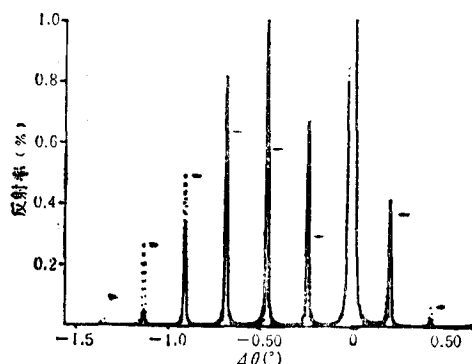


图 4 具有相同的超晶格衍射峰位,不同强度分布的 $(\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs})_{15}$ (400) 摇摆曲线 箭头所指为超晶格衍射峰强度位置(点线); $\dots$ 为 $x = 0.184, t_a/t_b = 0.362, T = 237 \text{ \AA}$; $-$ 为 $x = 0.140, t_a/t_b = 0.539, T = 237 \text{ \AA}$

同,在给定的不同应变、厚度及成份状态下,可以得到具有相同峰位,但强度分布不同的摇摆曲线,如图 4,所以要比较精确地了解超晶格中的结构参数就必须对摇摆曲线进行全谱线的模拟,而不是仅仅从峰位和峰的个数上去判断和了解超晶格结构。模拟结果表示,当应变量改变 1% 时,超晶格衍射峰的强度分布就会出现明显变化,因此模拟摇摆曲线来确定超晶格结构具有比较高的精度和灵敏度。

2. 超晶格界面对摇摆曲线的影响

摇摆曲线被用来研究半导体材料的单层及多层外延膜界面特性^[3,7],界面的产生影响了摇摆曲线两侧的干涉小峰,并使外延膜峰峰形发生变化。研究表明,界面使两侧对称的 *Peudellösung* 干涉小峰强度呈明显不对称,而外延膜峰峰位有所偏移,峰形也呈不对称。

理论上完整的超晶格材料在界面上是突变的,而实际上有一过渡层。如图 5 为理想和实际有界面过渡层时超晶格材料的垂直方向点阵常数 $a_{\perp}$ 与离衬底垂直距离 z 的关系。引起超晶格材料的界面点阵常数梯度的原因可以是扩散等引起成份变化,从而导致 $a_{\perp}$ 呈梯度变化,也可以是失配位错的产生造成局部应力的弛豫而产生应变过渡。有时可能两种状况同时存在,这在热处理过程中是常见的。

当过渡层厚度 t_g 在周期厚度 T 中所占比例较小时,界面过渡层对摇摆曲线的影响仅表现在引起超晶格衍射峰峰强分布的变化,这时因为对称形式的过渡层并不影响 $\Delta\theta_0$ 的大小而仅影响 $N=1$ 时的衍射曲线的形状,这一形状的变化在 Bensoussan 的文中已经作了比较清楚的描述^[7],如图 6 中 $(\text{In}_x\text{GaAs})/\text{GaAs}$ 超晶格样品 $N=1$ 时有、无界面的摇摆曲线,与文献[7]相似。显然,根据超晶格衍射峰峰强分布规律,超晶格衍射峰峰强分布将发生类似的变化,如图 6 所示。界面对超晶格衍射峰的峰宽、峰位没有任何明显影响。

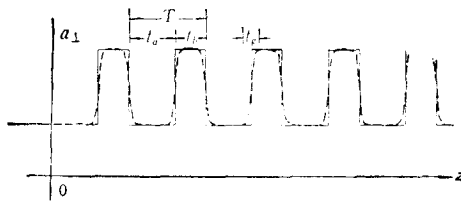


图 5 理想与实际超晶格材料中垂直于表面方向的点阵常数 $a_{\perp}$ 与离衬底界面距离 z 的关系
— 为理论状态; ... 为实际状态

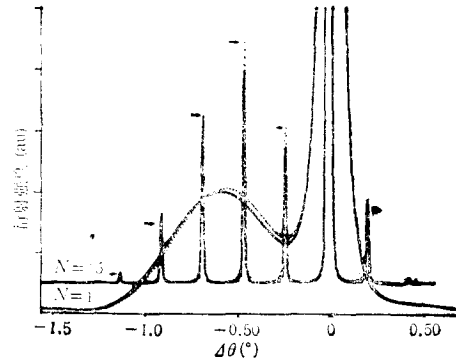


图 6 界面过渡层对超晶格摇摆曲线的影响 ... 为有界面过渡层; — 为无界面过渡层;
箭头所指为有界面过渡层时,超晶格衍射峰强度所在位置

当过渡层厚度 t_g 变大时将摇摆曲线有更明显的影响,包括峰强分布、个数以及峰的位置和宽度。这种情形在研究超晶格材料的界面热稳定性而进行退火处理时将会出现^[14],它的摇摆曲线也可以通过动力学迭代公式进行计算和模拟。因此一般而言,界面过

渡层的存在并不严重影响超晶格的质量。

3. 周期涨落对摇摆曲线的影响

超晶格材料在生长过程中,由于生长周期多,时间长,影响生长厚度的因素很多,因此各个周期的厚度会有所不同.假定超晶格有 N 个周期构成,第 m 个周期中 a, b 两层的实际厚度分别为 t_a^m, t_b^m ,而它们的理论厚度为 t_a 和 t_b .假定

$$\begin{aligned} & t_a^1, t_a^2, \dots, t_a^m, \dots, t_a^N, \\ & t_b^1, t_b^2, \dots, t_b^m, \dots, t_b^N, \\ & T^1, T^2, \dots, T^m, \dots, T^N, \end{aligned}$$

分别以 t_a, t_b 和 T 为中心构成正态分布.在模拟过程中给定 t_a, t_b 的波动范围或波动的均方偏差,其实际取值具有随机性,每次模拟时正态分布的构成均不同.对 $\text{In}_x\text{GaAs}/\text{GaAs}$ ($x = 0.14, N = 15$)超晶格的摇摆曲线计算表明,当均方偏差在4%—6%时就对摇摆曲线有明显影响,其影响表现在次级之间小峰振荡周期性的局部破坏和平滑,小峰强度分

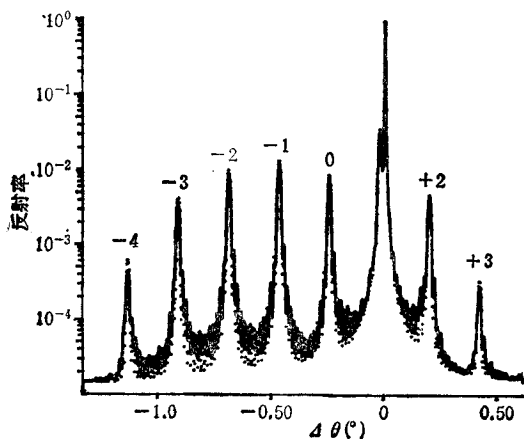


图7 周期涨落对摇摆曲线的影响
—为有周期涨落; ...为无周期涨落;
0, ±1, ±2...为衍射级数

布呈现杂乱和无规.其次也影响次级衍射峰的强度,波动愈大,强度下降愈大,衍射级数愈高,下降也愈多.如图7,如果在X射线斑的照射范围内每一个周期横向具有不均匀性,则上述各种影响将更为明显,因为实际测量到的摇摆曲线将是照射范围内各点衍射的简单加合,而各点又具有不同的厚度随机分布,各点衍射曲线的加合导致小峰振荡周期的破坏与平滑,背景相应增加.如图7中实线为有周期涨落的不同位置6点衍射曲线的加合曲线,均方偏差为5%.从图7中可以看出,衍射峰的峰宽和峰位并没有变化.在实际的超晶格生长过程

中,层厚波动是比较小的,因此不会对超晶格摇摆曲线上峰宽、峰位产生明显影响。

4. 影响超晶格衍射峰峰宽的原因初探

对完整的超晶格材料,其界面是突变、共格无位错的,周期厚度没有波动、横向均匀.表现在双晶摇摆曲线上就是衍射峰很窄,次峰之间有分布均匀的小峰振荡.在实际样品测量过程中可以发现,摇摆曲线上超晶格衍射峰往往大大宽于理论计算衍射峰,而且在质量稍差的超晶格衍射曲线上往往很难见到次峰之间的小峰振荡,有关产生这一现象的原因还缺乏深入的研究.上述研究表明,显然周期涨落和界面过渡层并不是主要原因,产生这一现象的原因之一是样品弯曲,特别在有较大应变的超晶格材料中,弯曲不仅使超晶格衍射峰宽化,也使衬底衍射峰宽化(如图1),同时使小峰被平滑.另一个原因是大应变变量在超晶格界面将产生大量失配位错,使晶格产生弯曲,其作用也是宽化衍射峰.因此影响超晶

格衍射峰峰宽的主要因素是样品弯曲与界面位错, 关于位错对衍射峰宽化的作用还有待进一步的研究。

四、结 论

X 射线双晶衍射术是研究半导体超晶格材料不可缺少的一种有效方法, 通过对双晶摇摆曲线的计算和模拟可以获得超晶格材料的结构参数, 对界面状况和超晶格材料的质量作出明确说明。研究表明, 超晶格衍射峰的强度分布有一定的规律, 其分布与 $N=1$ 时的单层衍射曲线一致, 与周期中的应变、成份及厚度均有关系。超晶格衍射峰是由 $N=1$ 时的衍射曲线进行不断调制的结果, 在大失配的外延系统中容易出现衍射峰的消光现象, 零级峰不再具有最大的峰强, 因零级峰必须经计算机模拟才能确定。超晶格中的界面过渡层将引起衍射峰强度分布的变化, 当过渡层在周期中所占比例较小时对峰宽及其个数无大的影响。超晶格周期的涨落会使超晶格衍射峰的强度下降, 衍射峰之间的小峰振荡周期被破坏, 小峰被平滑。衍射峰强度下降随衍射级数增大而增加, 衍射曲线背景抬高。引起衍射峰变宽的原因是样品弯曲和界面失配位错引起的晶格弯曲。

- [1] W. J. Bartels, W. Nijman, *J. Cryst. Growth*, **44** (1978), 518.
- [2] L. Tapfer and K. Ploog, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5565.
- [3] C. Ferrari and Franzosi, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 1544.
- [4] A. T. Macrander and K. E. Strege, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 442.
- [5] C. R. Wie, T. A. Tombrello, and T. Vreeland, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 3743.
- [6] V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 6094.
- [7] S. Bensoussan, C. Malgrange, and M. Sauvage-Simkin, *J. Appl. Cryst.*, **20**(1987), 222.
- [8] S. Bensoussan, C. Malgrange, M. Sauvage-Simkin, K. N. Guessan and P. Gibart, *J. Appl. Cryst.*, **20**(1987), 230.
- [9] V. S. Speriosu and T. Vreeland, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 1591.
- [10] S. N. G. Chu, A. T. Macrander, K. E. Strege and W. P. Johnston, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 249.
- [11] 朱南昌、李润身、许顺生, *物理学报*, **39**(1990), 770.
- [12] D. Taupin, *Bull. Fr. Miner. Crist.*, **87**(1964), 469.
- [13] S. Takagi, *Acta. Cryst.*, **15**(1962), 1311.
- [14] D. J. Lockwood, J. -M. Baribeau and P. Y. Timbrell, *J. Appl. Phys.*, **65**(1988), 3049.

INVESTIGATION OF THE SEMICONDUCTOR STRAINED SUPERLATTICE STRUCTURE AND INTERFACE BY X-RAY ROCKING-CURVE ANALYSIS

ZHU NAN-CHANG LI RUN-SHEN XU SHUN-SH ENG

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 3 May 1990)

ABSTRACT

The dynamical theory as developed by Takagi and Taupin for imperfect crystals has been applied to analyse the intensity distribution of the superlattice diffraction peaks, and to compute the rocking curves when the interface grading and the period thickness fluctuation are present. The reason why the interference fringes between the superlattice diffraction peaks disappear and the superlattice diffraction peaks broaden are discussed. It is clear that the intensity distribution of the superlattice diffraction peaks depends on the superlattice period thickness, the composition and strain in it. The interface gradient and the period thickness fluctuation may affect the double-crystal rocking curves. The main reason of the superlattice diffraction peak broadening is the bending of lattice plane.

PACC: 6110; 6155; 7340