

102.8℃, 温度匹配的半宽度 $\Delta t = 105.12^\circ\text{C} - 100.86^\circ\text{C} = 4.26^\circ\text{C}$. 而按照 CD*A 的温度匹配宽度公式^[4]为

$$\Delta t = \frac{\lambda_1}{2.26l} \times \frac{1}{d(n_2^i - n_1^i)/dt}, \quad (1)$$

其中 λ_1 为基波波长 $1.06\mu\text{m}$; l 为 CD*A 晶体的作用长度 12mm ; n_2^i 为二次谐波的非寻常光折射率; n_1^i 为基波的寻常光折射率; $d(n_2^i - n_1^i)/dt$ 为双折射随温度的变化量, 其值为 $(7.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[5]. 将以上数据代入 (1) 式, 计算出 $\Delta t = 5.02^\circ\text{C}$, 这表明实验结果与理论值基本相符.

T_{pm} 与 CD*A 的组分、承受的激光功率、特别与氧化程度有关. 所以 CD*A 的 T_{pm} 之取值范围, 一般为 $98-112^\circ\text{C}$, 例如氧化 80%, $T_{\text{pm}} \approx 102^\circ\text{C}$, 氧化 99%, $T_{\text{pm}} \approx 112^\circ\text{C}$. 本实验中, 当 YAG:Nd³⁺ 激光的工作重复率为 1 次/s, $T_{\text{pm}} = 102.8^\circ\text{C}$, 随着重复率上升; T_{pm} 必须相应地稍有下降, 才能保持最佳匹配状态, 这是因为随着激光平均功率的提高, CD*A 自身受热温度增加.

CD*A 的潮解值得注意, 理想的方法是浸在折射率匹配的 FC (碳氢化合物) 类型溶液中, 或者在通光面上镀防潮兼增透膜. 本实验采用恒温方法, 既能满足 90° 匹配所需的温度, 又能防潮. 因为二端窗口膜片密封恒温槽, 这样能够提高温度稳定性和防潮作用. 此外, 因为输出窗口膜片对 $1.06\mu\text{m}$ 全反, 对 $0.53\mu\text{m}$ 高透, 故有二种作用, 一是去除倍频光 $0.53\mu\text{m}$ 中

的 $1.06\mu\text{m}$ 成分; 二是被全反的 $1.06\mu\text{m}$ 激光, 再对 CD*A 进行反向泵浦, 输入窗口膜片(对 $1.06\mu\text{m}$ 高透, 对 $0.53\mu\text{m}$ 全反), 把这种反向泵浦的倍频光变成有用的正向输出, 本实验测得反向倍频能量约为正向倍频能量的三分之一.

90° 匹配无光孔效应, 允许很长的晶体作用长度, 但是国内 CD*A 尺寸有限, 所以采用“串接倍频增强”效应. 我们采用长 12mm , 9mm 二块 CD*A 串接 (按理同长度), 倍频光输出 184mJ , 比单块增加 24mJ . 串接晶体之间距离尽可能小, 注意到它们之间的匹配、方位和偏振方向的一致性.

为了 CD*A 匹配温度达到最佳工作状态, 高效率的倍频, 则恒温槽的温度稳定性和温场均匀性是很重要的. 为此, 我们对恒温槽的结构和工艺方面, 如加热筒, 加热丝, 保温材料, 感温元件, 二端加热, 控温和测温等, 都应合理的设计, 并要通过多次试验, 才能满足 CD*A 的温度匹配要求.

新疆冶金科学研究所研制并供给 CD*A 晶体.

参 考 文 献

- [1] M. L. Stitch, *Laser Handbook*, North-Holland, Vol. 3, (1979), 448—457.
- [2] Koechner Walter, *Solid state Engineering*, Springer-Verlag, (1979), 511—515.
- [3] C. Brock Hitz, *Laser Focus*, 12(1976), 32—35.
- [4] R. M. Kogan et al., *Opt. Engin.*, 17-2(1978), 122.
- [5] K. Kato, *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-10 (1974), 616.

用 X 射线衍射的驻转法测量半导体单晶片

林振金 刘玉梁 林志南 彭梦华

(北京师范大学物理系)

用 X 射线衍射仪进行多晶分析和粉末样品分析是很方便和精确的, 但是对于单晶样品的分析则有困难, 因为分析单晶样品要用四圆 X

射线衍射仪, 而目前国内尚无这种商品. 为了充分发挥多晶衍射仪的使用效率, 做到一机二用, 可以运用衍射驻转法对仪器稍加改装. 为

此,我们设计和试验了简易的单晶测角头,配合衍射仪原来附带的旋转样品架,就能进行单晶片的X射线分析,例如对已知晶系晶体的点阵常数进行测量,和对晶格缺陷进行分析等.本文介绍单晶测角头的装置和实验操作方法,并给出使用该装置的实测结果.

一、简易的四圆晶体架——单晶测角头

单晶测角头是四圆晶体衍射仪的简化装置.首先简略回顾一下单晶体产生X射线衍射的几何关系.当一束波长为 λ 的单体X射线照射到一块单晶体上,若发生衍射,则入射线与衍射线的关系可用厄瓦耳球^[1]来描述.以任意点C为球心以 $1/\lambda$ 为半径作厄瓦耳球.当晶体的倒格点与厄瓦耳球的球面相交时,由球心到该倒格点的连线即为衍射线方向.在图1中,单晶片处于O点,并设O点为倒格子原点,入射线

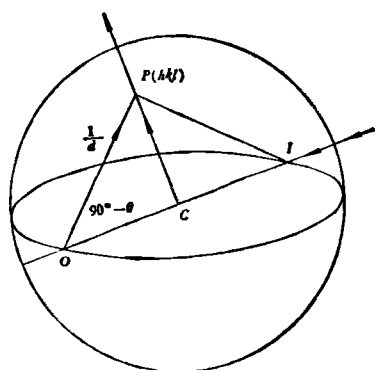


图1 厄瓦耳球

沿IC方向,衍射线即为CP方向,通常以入射线与衍射线之间的夹角为 2θ ,则有下面的关系式:

$$\cos(90^\circ - \theta) = \frac{\lambda}{2d},$$

即

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

这正是布喇格关系式.但是对于这种一般衍射情况,用X射线多晶衍射仪是无法测量的,因为多晶衍射仪要求入射线和衍射线必须共面于厄瓦耳球的赤道面上,也就是说多晶衍射仪的安

排只能使计数器(X射线检测用)在水平面上旋转,而不能接受水平面外任意方向的衍射线(这是对国产测角器而言的).我们改装了晶体架,使衍射线的方向改变到厄瓦耳球的赤道面上.

对于任一倒格点,怎样使其符合布喇格条件而发生衍射呢?在图2中,设球外有一个倒格点P(hkl),我们以倒格子原点O为中心,以

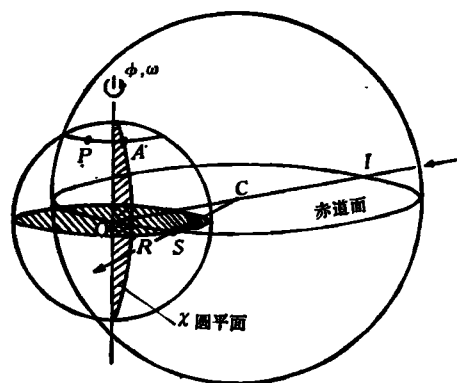


图2 倒格点的转动 P→Q→R→S

OP长为半径作倒格子球,倒格子球与厄瓦耳球套结在一起(图2).再通过以下步骤即可使倒格点符合布喇格条件:(1)使P点绕 ϕ 轴,从P转到Q点;(2)使Q点绕通过O点的水平方向的X轴,从Q转到赤道面上的R点;(3)R点虽然已落在赤道面上,但不满足布喇格条件,因此还须绕通过O点的竖直的 ω 轴,即晶体架转动 θ 角的转轴,从R转到厄瓦耳球的赤道圆上S点;(4)使计数器绕衍射仪的 2θ 轴转到CS方向上,就可以记录到预期的P(hkl)的衍射线了.注意以上四个轴共同交于一点O,而O点正是晶体的放置位置.否则这些轴不交到一点,在测角头设计技术上是很难实现的.

总之要实现单晶的衍射,一共要通过 ϕ, χ, ω 和 2θ 等四个轴,这四个轴相互之间的关系如图3所示.其中 $\phi, \omega, 2\theta$ 三个轴是竖直的,并且三者既是分离又是共处于一个轴线上.而 χ 轴是在水平方向上.这样晶体就有三个旋转自由度,这三个旋转满足晶体在实验空间的任意取向.旋转所得的三个圆(见图3)是 ω 圆、 χ

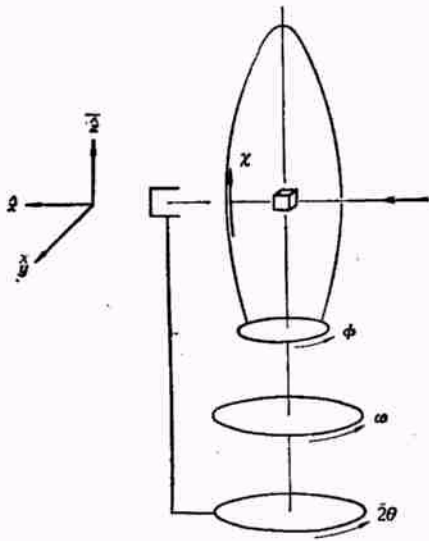


图3 四轴关系的示意图和它们的正方向

圆(它是架设在 ω 圆上而它的轴垂直于 ω 轴)和 ϕ 圆(它是架设在 χ 圆上而且在它承载着样品晶体)。图3中的箭头表示各个圆扫过的角度的方向。我们把这种晶体架称为四圆晶体架。请注意图中的 ϕ 轴与 χ 轴的关系,当转过一个 χ 角后, ϕ 轴已不在起始的竖直位置了。

在衍射仪上,我们把测角器上的计数器旋转轴称为四圆晶体架的 2θ 轴,晶体的 θ 角转轴称为四圆晶体架的 ω 轴,而 χ 轴就利用衍射仪的旋转晶体架的转轴代替。以上三轴都是多晶衍射仪已有的,问题只是缺少了一个 ϕ 轴。如果我们设法在“四爪旋转晶体架”上安装一个 ϕ 轴旋转架,那么就构成了上述的四圆晶体架。

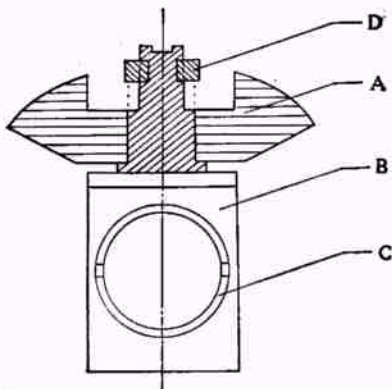


图4 ϕ 轴旋转架

我们设计的 ϕ 轴轴架如图4所示。图中A为 ϕ 轴的支承架,可以固定在“四爪旋转晶体架”上;B为样品托和转轴,当调节 ϕ 角即转动 ϕ 轴时,样品随着转动;C为样品座的中心;D为固定螺母,当 ϕ 角调到合适位置后,B通过弹簧和螺母D固定在轴架A上。

单晶测角头的整体装置见图5。图中a是固定架,它把旋转晶体架固定在衍射仪的测角器上;b是原有的旋转晶体架;f是旋转样品架的四爪的端面,它准确地通过样品的旋转轴,因此样品的表面要保持在在这个端面内,这样才能保证四个旋转轴交点位于样品的中心,由此可知,这样的装置只适合反射法的要求;c是 ϕ 轴的轴架,在安装c之前要把原来的旋转晶体

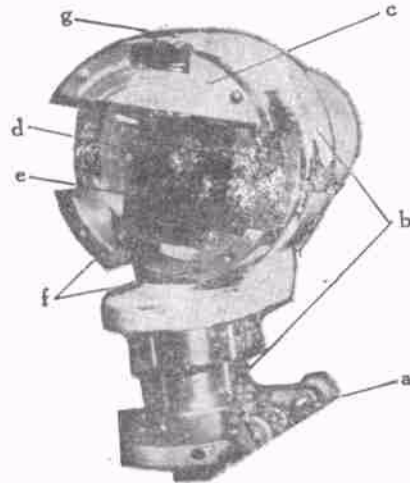


图5 单晶测角头

架上的样品托取下来,那么这个空间就够安装轴架用了;d是待测样品;e是图4中的样品托和转轴,转轴杆端有一直槽可用解锥进行调节。在转轴杆上装一指针g,用来指示 ϕ 角的角度值。注意 ϕ 轴的轴架是嵌镶在四爪之中的任意两爪间的间隙里,为了避免轴的支承架遮挡衍射射线的光路,应使支承架做得尽量小些,把不必要的稜角去掉。

二、单晶衍射驻转法寻峰

四圆单晶测角头装置在衍射仪上使用,时,

首先要确定四个轴的转角，其次要确定衍射谱的峰值位置。

1. 四个旋转角的计算

在计算这四个角 ϕ , χ , ω 和 2θ 之前,我们要约定这些角的起始点和它们的正负方向。为了确定旋转方向,则要把实验装置与实验室的三个参考坐标 x, y, z 联系起来(如图 3 所示)。 x 轴定义为人射线方向,从光源向外并假定为水平的。 z 轴为竖直向上的,而 y 轴的方向则符合右手螺旋规则。 ω 角是 χ 圆平面绕竖直径旋转的角度,而 χ 角是 ϕ 轴与这个直径间的夹角。当 ϕ 轴沿 x 方向而且处于晶体之下位置,并且当 χ 圆平面垂直 x 轴时,我们定义为 ω 和 χ 角为零。 ϕ 角的零值取决于晶体在测角头上放置的取向位置,所以是任意的,但我们一般都约定使晶体 e^* 轴沿 z 的正方向,而当晶体 a^* 轴沿 x 的正方向时 ϕ 为零。

当选定了衍射晶面 (hkl) 之后,有两个固定角 ρ 和 σ 必须首先确定。我们设 ρ 角是倒格矢 OP 和 z 的正方向间的夹角。为了简便起见,在习惯上用圆柱极坐标^[2],把测角头上的 ϕ 轴作为圆柱极坐标的极轴。圆柱极坐标是 ξ, ζ 和 τ , 其中 ξ 表示径向坐标即圆柱基面上某点离极轴的距离, ζ 表示轴向坐标即某点离圆柱基面的距离, τ 表示角坐标即某点在基面上投影点与晶体 a^* 矢的夹角。那么,

$$\tan \rho = \xi / \zeta. \quad (1)$$

对立方晶系,有

$$\left. \begin{aligned} \xi &= (h^2 + k^2)^{1/2} a^*, \\ \zeta &= l a^*, \\ \tau &= \tan^{-1}[k/h], \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 a^* 为倒格子基矢。另一个角 σ 是晶面 (hkl) 法线 S 与 χ 圆平面间夹角(见图 6)。因为在晶体架上待测晶面 (hkl) 和 χ 圆平面都是固定的,所以 σ 角也是固定的。

通过 ρ 和 σ 角,在投影图中可以推导出各角之间的关系式如下^[2]:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \theta - |\sigma|, & (0 \leq \sigma \leq -\rho) \\ \chi &= -90^\circ + \chi_0, & (0 \leq \chi_0 \leq \rho) \\ \phi &= \phi_0 - \tau. & (0 \leq \phi_0 \leq 90^\circ) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

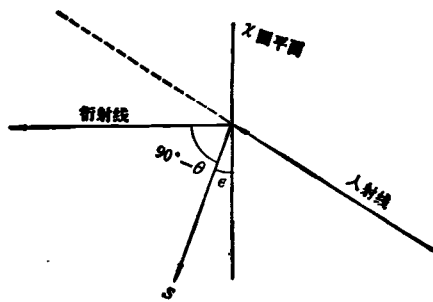


图 6 σ 角的表示

其中

$$\chi_0 = \cos^{-1} \left[\frac{\cos \rho}{\cos \sigma} \right],$$

$$\phi_0 = \tan^{-1} \left[\frac{(\cos^2 \sigma - \cos^2 \rho)^{1/2}}{\sin \sigma} \right],$$

这一组公式适用于做高角度的衍射,因为较低角度的衍射线会被晶体架本身遮挡住。所以这组公式用于测定晶格常数是较好的。在研究单晶的缺陷时,往往需要低角度的衍射线,则可将(3)式变为:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \theta - \rho, \\ \chi &= -90^\circ, \\ \phi &= -\tau, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

使用起来较为简便。

在使用(3)式或(4)式时,除 θ 角外,其它的角如 ρ, σ, τ 以及推算出的 χ, ϕ 角都可以直接求出,因为只需知道样品的晶系,而与样品的晶格无关。而 ω 角的推算则要先粗略估算,再通过实验求出准确的数值。

2. 衍射峰位值的确定

(1) 用驻转法寻峰

在操作中我们采用了驻转法^[3],使寻峰工作简便多了。驻转法是使计数器先停驻在估计的 2θ 值上,转动 ω 角,同时记录衍射谱线,以便找出衍射峰的初步位置。然后反过来使 ω 角停驻在上面找出的峰巅的位置,转动计数器,找出峰的最大值位置。最后使计数器在峰最大值的 2θ 位置,而单晶样品在相应的 ω 位置,使它们以转速比 2:1 同时转动,这时记录仪所记录下的谱线的位置就是所求的精确的 2θ 值了。

(2) 步骤

下面以半导体单晶片为例,说明操作步骤。在一般情况下要先确定单晶片的晶向^[4],但半导体晶片的表面晶向往往是已知的,例如有的晶片表面为(100)或(111)。

(i) 开始时,和多晶样品衍射的做法相同,从衍射的低角度向高角度扫出一些衍射峰,判定峰对应的晶面指数。若样品表面为(111),则必然会出现(111)的衍射峰。用这个办法可以粗略地计算出晶体的点阵常数。

(ii) 假如所求的衍射峰为(444),那么选择同一晶列的峰如(111),使 θ 和 2θ 都放在(111)出现的峰巅位置上,注意转动 χ 角,使峰强度达到最大,这个角度即为 χ 角。

(iii) 把计数器转到(444)线对应的 2θ 位置,当然这个 2θ 值不是精确的。转动 ω 角,用驻转法寻峰。若 ϵ 角在 0° 到 90° 之间,则要在计算的 ω 角设定后,调节 ϕ 角到计算值左右,使 ϕ 角在很小范围内扫描,找出衍射峰。注意把峰值调到最大,这里要很仔细,因为 ϕ 角的很小变化都会错过峰的出现位置。熟练掌握 ω , χ 和 ϕ 的关系,实验操作会是相当简单的。

(iv) 若在上一步中未寻见衍射峰,则要修改 ω 值,这是因为晶片往往切割得不正(可能与(111)面偏离若干分甚至若干度),这就要进行

ω 扫描,重复以上做法,直到衍射峰出现为止。

(v) 把出峰时的 χ 和 ϕ 角固定,令 2θ 与 ω 角在出现峰时的各自位置,以2:1的转速比同时转动,即可在记录仪上画出光滑的衍射峰谱。

三、晶格常数的测定

以半导体化合物 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 为例,对于不同 x 值的样品,求出它们的点阵常数。已知该样品是立方晶体,而又知它们的点阵常数必然在GaP和GaAs的点阵常数之间,所以粗略估计可取它们的中间值如 $a = 5.569 \text{ \AA}$ 。这样,我们就可以计算出四圆单晶架上需要的角度值:

(1) 按晶体学公式得固定角为:

$$\epsilon = 35.27^\circ; \quad \rho = 54.73^\circ.$$

(2) 估计 θ 为 73.41° ,则按(3)式得安置角为:

$$\begin{aligned} \phi_0 &= 44.98^\circ; & \tau &= 45^\circ; \\ \phi &= -0.02^\circ; & \chi &= -45.02^\circ; \\ \omega &= 38.13^\circ. \end{aligned}$$

根据前节所述,因样品表面为(100),首先可能扫出(400)峰,然后按上节步骤找出(444)峰值,最后得出表1所示的结果。

当我们作点阵常数 a 与化合物中磷含量 x

表 1

样品序号	χ 值	λK_{n1}		λK_{n2}		$\bar{d}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
		$2\theta_1(^{\circ})$	$d_1(\text{\AA})$	$2\theta_2(^{\circ})$	$d_2(\text{\AA})$		
1	28.2	144.91	0.80785	145.92	0.80765	0.80775	5.5962
2	38.0	146.22	0.80497	147.15	0.80507	0.80502	5.5773
3	38.4	146.28	0.80484	147.22	0.80490	0.80487	5.5763
4	52.4	148.26	0.80077	149.26	0.80084	0.80080	5.5481
5	58.5	149.03	0.79928	150.06	0.79932	0.79930	5.5377

值的曲线时,它们与已发表的文章^[5]中的结果符合得很好。

四、讨 论

关于精度问题,从上面求点阵常数的例子中可以看出,只有 2θ 角和 ω 角影响 2θ 值的准确度,其他角如 ϕ , χ 等都不参与衍射角的计

算,后者的作用只是保证衍射峰的出现。所以自制的四圆单晶测角头不会影响衍射仪的测量精度,而只须保证四圆测角头的四个轴位置正确即可,至于 ϕ 圆, χ 圆刻度比较粗糙也无关系。如果衍射仪的精度为 0.01° ,那么所测衍射峰值可得五位有效数字。

四圆单晶测角头是个简易装置,适于做半
(下转第94页)