

X 射线双晶衍射技术

徐景阳 谭滋生 许顺生

(中国科学院上海冶金研究所)

一、双晶衍射仪的原理

当一束入射 X 射线射入第一晶体 A 后,从 A 晶体出来的衍射线,又作为第二晶体 B 的入射线,从 B 晶体出来的衍射线用计数管或底片接收进行分析。双晶衍射仪中两个晶体通常处于 $(n, -n)$ 平行衍射位置,仪器工作时,第二晶体的转角 θ 稍微转动,用来记录它的摆动曲线(积分曲线),以测量试样表面层的微量应变或点阵常数的微小变化。

二、仪器的理论精度

分析了 W. L. Bond^[1] 设计的多用途双晶 X 射线测角仪,就可绘出双晶衍射仪的衍射几何。

测量双晶衍射仪精度的方法,是用铜 K_{α_1} 辐射作硅(111)面的摆动曲线,测量半峰高宽度(简称半峰宽),再和理论计算值进行比较。根据文献[2,3],对于完整单晶体,半峰宽 β 为

$$\beta = \frac{2N\lambda^2}{\pi \sin 2\theta} |F| \cdot K \cdot \frac{e^2}{mc^2},$$

式中 N 是单位体积 (1cm^3) 内晶胞数, λ 是所用 X 射线波长, θ 是布喇格角, F 是结构因子, K 是偏振因子, e 为电子电荷, m 为电子静止质量, c 为光速,这里均采用 C. G. S. 单位制的量纲。硅晶体的点阵常数

$$a = 5.4304 \times 10^{-8} \text{cm}, V = a^3, N = \frac{1}{V},$$

铜 K_{α_1} 的波长 $\lambda = 1.5405 \times 10^{-8} \text{cm}$, 布喇格角 $\theta = 14.221^\circ$, $|F| = |\sqrt{f^2}| = \sqrt{32}f_i (f_i = 10.8)$, 电矢量垂直于入射平面, $K = 1$ 。

$$\frac{e^2}{mc^2} = 2.82 \times 10^{-13}.$$

$\beta = 3.38 \times 10^{-3} \text{rad} = 6.97\text{s}$ 。这是单晶衍射的理论半峰宽。对双晶衍射仪, X 射线是经过两个晶体反射的,假定每个晶体的反射曲线都是按照高斯分布,则第二晶体的衍射半峰宽^[2,4]应该是

$$\beta' = \sqrt{2} \beta = 9.85\text{s}.$$

J. R. Patel 等人从理论上计算半峰宽为 9.75s , 实际上测得最好数据为 9.4s ^[2]。B. G. Cohen 认为理论上

计算半峰宽为 12s , 西泽润^[5]等人测得实际半峰宽是 12s ^[6,7]。我们的双晶衍射仪测得的半峰宽小于 11.5s 。为了达到上述精度,在设计中注意了三个关键问题^[8]: K_{α_1} 和 K_{α_2} 射线的分离;入射线以及第一和第二晶体衍射线都调到同一水平面上;晶片固定不变形。

需要说明,试样的位错密度^[9]和表面损伤^[10]对半峰宽值均有影响,此外晶片背面研磨造成晶片弯曲也影响晶片正面测得的半峰宽值。

三、应用举例

1. 由衍射卫星求应变

工作时,光阑 I, II, III 处分别插入 $0.1, 0.1, 0.5$ mm 的狭缝(见图 1),使从 A 晶体表面只有 K_{α_1} 射线产生衍射。二晶面采取 $(n, -n)$ 平行排列, A 晶体是无位错的硅片, B 晶体是经过磷扩散的硅片。作摆动曲线时,在硅衍射峰旁边出现一个扩散层的衍射峰,即衍射卫星,测量二峰间距 $\Delta\theta$ 可以求得点阵应变 ε 。

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = -\cot \theta_B \cdot \Delta\theta.$$

θ_B 是布喇格角, a 是基体材料点阵常数。当用 $\text{Cu}K_{\alpha_1}$ 射线时,对于(111)衍射, $\varepsilon = -1.91 \times 10^{-3} \times \Delta\theta_{111}$, 从摆动曲线上测得 $\Delta\theta = 48\text{s}$, 点阵应变

$$\varepsilon = -91.6 \times 10^{-3}.$$

相应点阵收缩 $\Delta a = 4.98 \times 10^{-3} \text{\AA}$ 。这是在穿透深度范围内点阵收缩的平均值。若从纯吸收考虑^[11], 这时穿透深度约 $20\mu\text{m}$ 。

由应变值可以计算掺杂组分。

再举一例说明。在 GaAs 晶片上外延 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 薄膜,测量它们之间由于点阵常数差所引起的应变 ε 。再根据韦加定律计算铝含量 x 值:

$$x = \frac{a_c}{a_i - a_0} \cdot k \cdot \varepsilon,$$

其中 $a_0 = 5.6528 \text{\AA}$, $a_i = 5.6612 \text{\AA}$, 分别为 GaAs 和 AlAs 点阵常数, k 值可根据 Horstra 等^[10]推导的公式,由弹性常数各向异性值算出。对于(100),(110)和(111)晶片, k 值分别为 0.525 , 0.644 和 0.683 。实验中 A 晶体为 GaAs 晶片, B 晶体用上述试样和 $\text{Cu}K_{\alpha_1}$ 射线,对(100)晶片作(400)衍射, $\theta = 33^\circ$,

$\epsilon = -7.5 \times 10^{-4} \Delta\theta$. 从摆动曲线上测得

$$\Delta\theta = 313.6s,$$

点阵应变

$$\epsilon = \frac{\Delta a}{a} = 2.35 \times 10^{-3},$$

铝含量值 $x = 0.83$. 我们已用这种测量结果作为改变外延工艺的依据, 以获得所需铝组分的外延层. 这一技术在 $\text{Si}^{[6-8]}$, $\text{GaAs}^{[11]}$, $\text{GaP}^{[12]}$, 磁泡^[13]和离子注入^[14,15]中都有应用.

2. 用 K_{α_1} - K_{α_2} 双峰的分离测量弯曲

在双晶衍射仪中, 对于一对完整晶片在 $(1, -1)$ 平行位置, K_{α_1} 和 K_{α_2} 两束有一定发散度的入射线是同时分别满足布喇格衍射位置, 同时衍射, 出现一个单衍射峰. 当第二晶片有一定的弯曲度时, K_{α_1} 和 K_{α_2} 两束衍射线将分解成为二个衍射峰. 测量晶片弯曲度时的衍射几何见图 1, 图中 R 为曲率半径, $\Delta\phi$ 为双线

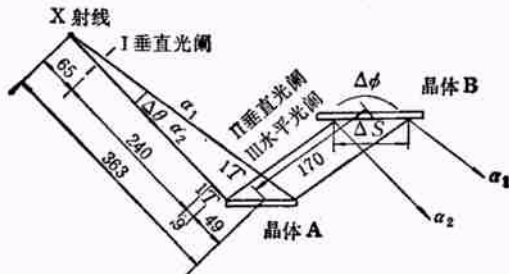


图 1 双晶衍射仪测量晶片弯曲度时的衍射几何^[16]
($L = 363\text{mm} + 170\text{mm} = 533\text{mm}$)

的分解角, ΔS 为两束射线在第二晶体上空间分离, 布喇格角为 θ , K_{α_1} 和 K_{α_2} 的分离角为 $\Delta\theta$, 其关系为 $R = \Delta S / \Delta\phi$, $\Delta S = L \cdot \Delta\theta / \sin\theta$. L 是从 X 射线焦点到第二晶片的几何长度, 微分的布喇格方程

$$\Delta\theta = \tan\theta \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

代入以上二式得

$$R = \frac{1}{\cos\theta} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot \frac{L}{\Delta\phi}.$$

对于硅(111)衍射, 用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, $R = 281.4(n) / \Delta\phi$. 工作时, 光栏 I, III 处分别插入 0.05, 0.5mm 狭缝, II 处不放狭缝. 将硅片二面抛光, 分别作为 A 和 B 晶片. 作 B 片的摆动曲线, 出现一个单衍射峰, 说明片子是平的. 将 B 片用金刚砂单面研磨, 从抛光面上测得

$$R = 281.4 / 96 \approx 3\text{m}.$$

对于片厚为 t 的球形弯曲, 最大应变

$$\epsilon_{\max} = \frac{t}{2R} = \frac{0.32}{2 \times 300} = 5.3 \times 10^{-4}.$$

从 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射峰出现的位置, 可以判断弯曲方向: 这一技术在 $\text{Si}^{[17]}$, $\text{GaAs}^{[18]}$ 和离子注入^[14,15]中都有应用. 关于同时测量晶片上一点 (0.2×0.5

物理

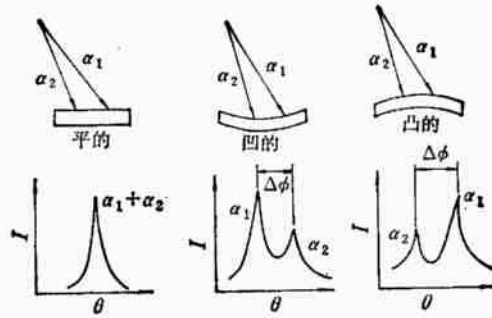


图 2 晶片弯曲方向与摆动曲线之间的关系^[19]

mm^2) 的应变、弯曲和外延掺杂组分技术, 可参阅文献 [17].

3. 拍摄显示氧化层错干涉条纹的双晶貌相

硅片氧化时引入的氧化层错, 可以通过离子注入并退火使层错消除, 原层错边界 $b = \frac{1}{3}[111]$ 的 Frank 位错转化为

$$b = \frac{1}{2}[110]$$

全位错^[20]. 消除层错中原子错排的直接证据是层错干涉条纹, 它在形貌图上通常是观察不到的^[21], 这是由于从层错处产生的衍射线束, 其衍射角的偏离大于衍射晶面(220)半峰宽值 $3.1s^{[20]}$. 这与晶片高温氧化引起的弯曲有关. 如垂直方向长度为 7mm 的主光束, 经试样衍射后降为 1mm. 如何在这 1mm 的光束

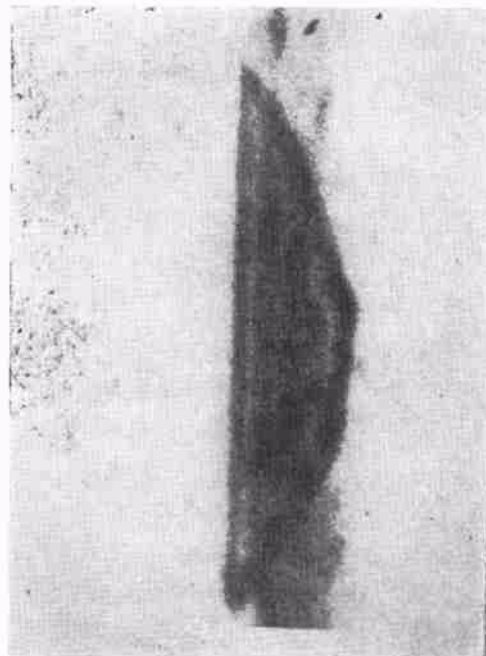


图 3 硅中氧化层错干涉条纹的双晶貌相($\times 135$)

中包括有被选用的长为 ~ 0.5 mm 的层错参与衍射。我们在记数管前安放可以上下平移宽度为 1 mm 的水平狭缝,经过几次调试与拍照后,使得从层错处产生的衍射线束通过该狭缝进入计数器,再将样品转角微调至衍射强度最高处,固定转角拍摄照相。采用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线, $\{001\}$ 硅片,第一晶体作 (004) 衍射,第二晶体(试样)作 (220) 衍射。拍照时样品不平移扫描。长度为 $540\mu\text{m}$ 层错处于 (111) 面上,形貌照片见图 3。图中条纹间距与从 (220) 衍射面算得的消光距离 $35.6\mu\text{m}$ 一致^[20]。

双晶衍射仪由史朝荣、汤德余设计,祁明维参加了仪器设计思想的讨论和调试,吴自良教授修改过部分原稿并提出过宝贵建议,在此一并致谢。

- [1] W. L. Bond, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**(1968), 1434.
- [2] R. W. JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, G. Bell, London (1954), 65, 317.
- [3] 许顺生、徐景阳、谭儒环, *半导体学报*, **3**(1982), 95.
- [4] M. C. Wittels et al., *Advances in X-ray Analysis*, **7** (1964), 268.

- [5] J. R. Patel et al., *Acta Met.*, **10**(1962), 759.
- [6] B. G. Cohen, *Sol. State Electronics*, **10**(1967), 33.
- [7] K. Yagi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 246.
- [8] 许顺生、冯端主编, *X 射线衍射衬相学*, 科学出版社, (1987), 158.
- [9] A. P. L. Turner et al., *J. Appl. Cryst.*, **A24**(1968), 452.
- [10] J. Hornstra, W. J. Bartels, *J. Cryst. Growth*, **44**(1976), 513, 518.
- [11] Jun-ichi Nichizawa et al., *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 1638.
- [12] S. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 587.
- [13] H. L. Glass, *Materials Research Bulletin*, **7**(1972), 385.
- [14] 王渭源等, *物理学报*, **28**(1979), 684.
- [15] S. Kishino, A. Noda, *Proceedings of 4th Conference on Solid State Devices, Tokyo*, (1970), 118.
- [16] B. G. Cohen, M. W. Focht, *Sol. State. Electronics*, **13** (1970), 105.
- [17] 徐景阳、谭儒环、许顺生, *物理*, **16**(1987), 161.
- [18] J. Y. Xu (徐景阳) et al., *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 3485.
- [19] K. Ishido et al., *Phil. Mag.*, **A43**(1981), 935.
- [20] 徐景阳等, *稀有金属*, No. 6 (1987), 15.

新型的半导体器件激光加工技术

由于激光的高亮度以及良好的单色性和方向性等特点,利用简单的光学聚焦系统就能把激光束很容易地会聚成 $1\mu\text{m}$ 的光斑,在这一光斑尺寸范围内聚集了大量的能量,可以引起化学物质的热解过程或使被照射半导体表面产生熔融的过程。基于以上两种激光产生的化学和物理过程,一种崭新的半导体器件制造工艺的激光加工技术已经形成并得到迅速的发展。

利用化学物质的热解过程可以在半导体表面按照各种设计要求沉积金属图案,并可用微机控制。该过程的基本原理是采用金属的有机化合物,例如含镍原子和一氧化碳根的有机化合物——镍的羰基化合物,当激光作用的强度达到化合物热解的阈值时,有机化合物很快分解出自由的镍原子,并沉积在光斑照射的局部表面上。随着激光束的扫描,在半导体表面上即可描绘出设计的金属图案或连线。金属层的厚度和沉积速度依赖于激光的功率密度、气相有机化合物的分压强和激光的波长等因素,采用 Ar 离子激光器(波长为 514.5nm)时,可获得宽度为 $1\mu\text{m}$ 金属线的沉积速度为 5mm/s 。此外,若用 HCl 气体替代有机化合物时,还可以进行半导体表面金属层的刻蚀,由于这一工艺技术简单和灵活,特别适用于薄膜器件的制作。

由激光照射半导体表面产生的熔融过程而发展起来的激光掺杂技术,有可能逐步替代传统的扩散、离子注入或外延生长工艺。采用近紫外波段的 XeCl 准分子激光器(波长为 $156\text{—}350\text{nm}$)或可见光波段的可调谐固体激光器(波长为 $720\text{—}780\text{nm}$),激光脉冲的宽度

为 $10\text{—}100\text{ns}$,在脉冲能量为 2J/cm^2 时足以使半导体表面熔融,其熔融的深度等于半导体对该激光波长的吸收长度。引入乙硼烷后,在再结晶过程中掺入硼杂质而形成 p 型层。由于整个的熔融和再结晶过程在微秒的时间内完成,所以形成的 p-n 结很陡,晶体的缺陷也很少,激光的局部加热和熔融并不会引起其他各部分已掺杂的再分布。因此,利用这一工艺技术尚可在大规模集成电路制作中添加、修补或变更电路的设计。

半导体器件激光加工技术的装置主要包括以下六个基本单元:

- (1) 加工室。在其顶部有可以透过激光光束的石英窗片,在侧面有化合物气体的入口。
- (2) 化合物气体的贮存和分压强的控制单元。
- (3) 激光器、激光脉冲宽度和功率的控制单元。
- (4) 包括激光光束偏置和聚焦的光学系统。
- (5) 半导体样品在 X-Y 平面移动的工作台。
- (6) 控制以上各单元的微机。

无疑地,激光技术在半导体器件工艺设备的应用和推广将会对一些传统的工艺生产方式产生巨大的冲击。目前一些美国的实验室和大学(如 MIT 的林肯实验室、哥伦比亚大学和南加州大学)都致力于发展以激光技术为基础的新颖半导体工艺技术,预计在 1990 年将会陆续出现商品化的激光加工设备,在 1990—1995 年期间,激光加工设备销售量的年增长率将超过 40%。

(王威礼 编译)