

# Application of X-Ray Dual Crystal Diffraction in Semiconductor Materials and Structure Analysis

Zhiqiang Guan, Jilong Tang\*, Zhipeng Wei, Shouzhu Niu, Xuan Fang, Dan Fang, Dengkui Wang, Huimin Jia, Xiaohua Wang

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jinlin

Email: 272204315@qq.com, \*jl\_tangcust@163.com

Received: Dec. 23<sup>rd</sup>, 2017; accepted: Jan. 9<sup>th</sup>, 2018; published: Jan. 30<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

X-ray Dual crystal diffraction is an important analytical tool for semiconductor materials and structures. It is widely used in the characterization of materials and devices such as semiconductor thin films, superlattices and quantum wells. The article reviews the application of X-ray dual crystal diffraction in the analysis of film quality, alloy composition, superlattice film thickness and strain. For semiconductor lasers, the accurate measurement of these parameters is of great importance to the development and research of high-quality devices.

## Keywords

X-Ray Dual Crystal Diffraction, Crystal Quality, Super Lattice, Strain

---

# X射线双晶衍射在半导体材料及结构分析中的应用

关志强, 唐吉龙\*, 魏志鹏, 牛守柱, 方 铤, 房 丹, 王登魁, 贾慧民, 王晓华

长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春

Email: 272204315@qq.com, \*jl\_tangcust@163.com

收稿日期: 2017年12月23日; 录用日期: 2018年1月9日; 发布日期: 2018年1月30日

---

\*通讯作者。

**文章引用:** 关志强, 唐吉龙, 魏志鹏, 牛守柱, 方铤, 房丹, 王登魁, 贾慧民, 王晓华. X 射线双晶衍射在半导体材料及结构分析中的应用[J]. 材料科学, 2018, 8(1): 37-44. DOI: 10.12677/ms.2018.81005

## 摘要

X射线双晶衍射是半导体材料及结构的重要分析手段,广泛应用于半导体薄膜,超晶格及量子阱等材料和器件的性能表征方面。文章综述了X射线双晶衍射在分析薄膜晶体质量,合金组分,超晶格膜厚,应变中的应用,对于半导体激光器而言,这些参数的精确测定,对指导高质量器件的开发与研制具有重要意义。

## 关键词

X射线双晶衍射, 晶体质量, 超晶格, 应变

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

20世纪90年代,微电子工业的发展对快速无损地检测高度完整的半导体晶体中的缺陷提出了十分迫切的要求,这种要求对于在此之前的低分辨率X射线衍射技术来说是不可能实现的;另一方面,高强度的X射线的实现,使得许多关于X射线衍射分析的理论构想得以快速地得到验证,从而使得高分辨率X射线衍射技术获得非常快速的发展[1]。在X射线衍射很早就被应用到材料的结构分析和物相分析中,而且已经拥有了不可取代的地位[2][3]。

X射线衍射(XRD)的基本原理:以一定角度入射到样品表面的X射线,由于晶体中内部有呈周期性排列的原子,其不同位置与深度的反射光线具有固定的相位关系[4]。反射光线在某些角度呈现相干加强,而在某些角度发生消光现象而相互抵消。从而可以通过观察装置得到其衍射花样。当X射线入射到被检测的样品上,如果满足布拉格定律(公式1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

即当两束衍射光的光程差大小为X射线波长大小的整数倍时,出现相干加强,而呈现光斑;当公式中的 $\lambda$ 为定值时,通过确定 $\theta$ 可以得到晶面间距 $d$ 的大小。

X射线双晶衍射方法是研究外延材料组分和晶体结构的重要实验方法,是研究超晶格及多量子阱结构性质的有效手段。双晶衍射不同于普通的X射线衍射技术,X射线双晶衍射用一束X射线照射一个参考晶体的表面,使符合布拉格条件的某一波长的X射线在很小角度范围内被反射,这样便得到接近单色并受到偏振化的窄反射线,再用适当的光阑作为限制,就得到近乎准值的X射线束。把此X射线作为第二晶体的入射线,第二晶体和计数管在衍射位置附近分别以 $\Delta\theta$ 及 $\Delta(2\theta)$ 角度摆动,就形成双晶衍射。图1为双晶X射线衍射仪的原理图。

随着双晶XRD技术的不断突破发展,近年来,主要应用于半导体多层结构分析,对于多层异质结构半导体材料,由于其各外延层摇摆曲线中各干涉峰相互叠加,弄清每个衍射峰代表的信息,则可以有效的获得多层膜的结构特性。用X射线动力学理论处理衬底衍射,用X射线运动学理论处理外延层的衍射,同时针对薄层衍射峰移动效应、仪器效应等引起的理论与测量数据的偏离,适当引进修正策略,对异质外延材料进行分析,并将其与动力学理论的结果进行对比,可以获得外延层的成分、质量以及衬底与界面间应变的状况[5]。

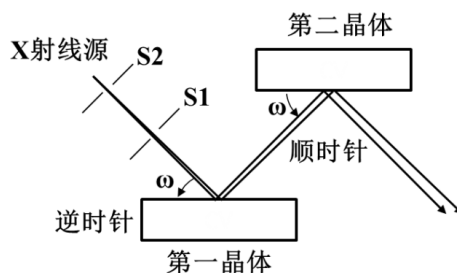


Figure 1. The schematic of X-ray dual-crystal diffraction [5]

图 1. X 射线双晶衍射仪的原理图[5]

## 2. 双晶 XRD 对半导体材料结构的分析

### 2.1. 双晶 XRD 对单层膜的分析

2000 年,北海道大学电子科学研究所的 ABMA Ashrafi 等人[6],在 GaAs(001)衬底上首先生长了 ZnS 缓冲层,在缓冲层上生长闪锌矿结构的 ZnO 薄膜。通过双晶 XRD 对所生长的 ZnO 薄膜进行分析,发现 ZnO 薄膜在其生长方向上的晶格常数约为 4.37 Å,与理论计算得到的闪锌矿结构的 ZnO 薄膜晶格常数 4.6 Å 很接近,证明在 GaAs(001)衬底上成功生长出了具有闪锌矿结构的 ZnO 薄膜。2003 年, E. S.Shim 等人[7]在 InP(100)衬底上生长了 ZnO 薄膜,对样品进行热退火处理,通过双晶 XRD 等测试方法来研究热退火对 ZnO 薄膜结构的影响。

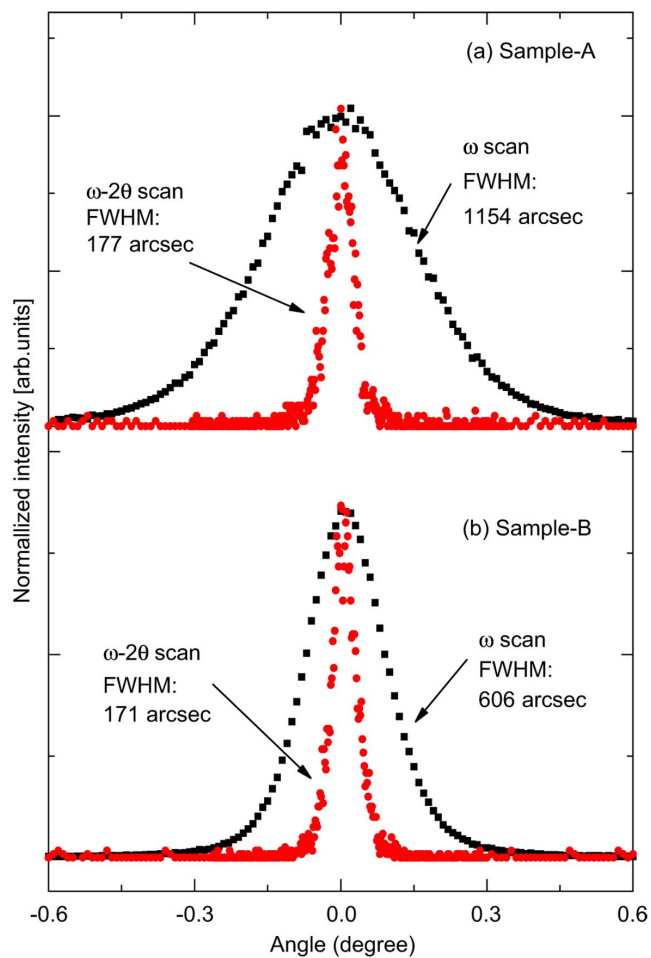
2007 年, W. Lee 等人[8],在 GaAs(001)衬底上首先生长了 ZnTe 缓冲层,并在缓冲层上生长出了 GaSb 薄膜,对样品进行双晶 X 射线衍射测试,如图 2 所示。图中样品 A 代表在 GaAs(001)衬底上直接外延生长 GaSb 薄膜,样品 B 代表在 GaAs(001)衬底上生长 ZnTe 缓冲层的 GaSb 薄膜。根据 XRD 测量结果可以看出,在  $\omega$ -2 $\theta$  扫描情况下,样品 A 与 B 的半峰宽(FWHM)线宽由 177 减小到 171 arcsec。而在  $\omega$  扫描情况下,样品 A 与 B 的半峰宽线宽发生了剧烈的变化,由 1154 减小到 606 arcsec。考虑到 GaAs 与 GaSb 之间具有较大的晶格失配,所以在 GaAs 衬底上生长 GaSb 薄膜时,引入 ZnTe 缓冲层,可以生长出晶体质量较好的 GaSb 薄膜。

2016 年,郭伟成等人[9]在 Si 衬底上生长 100 nm Ge 缓冲层,然后生长高质量的 GaAs 外延层。由于 Ge 缓冲层是 III-V/Si 串联电池性能的关键,因此,Ge 缓冲层的质量对开发低成本,高效率的 III-V/Si 串联太阳能电池具有重要的影响[10]。

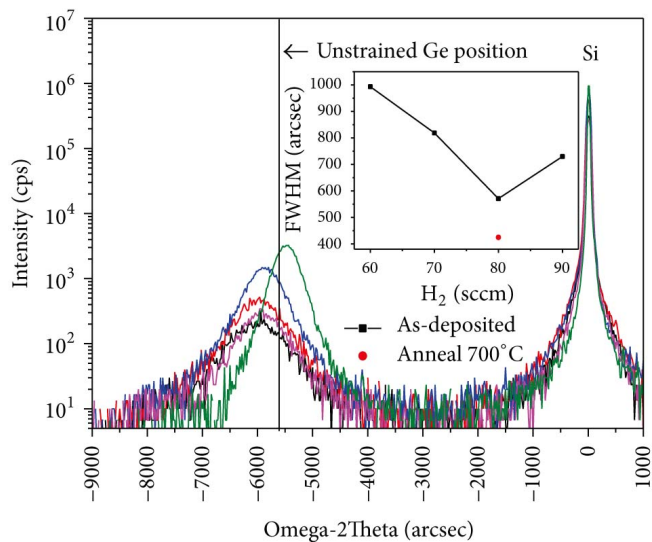
如图 3 所示, Si 衬底上生长的 Ge 外延层在不同的 H<sub>2</sub> 束流比下的 XRD 摇摆曲线,并获得 Ge(004) 峰的半峰宽。随着 H<sub>2</sub> 束流比从 60 sccm 增加到 80 sccm, Ge(004) 峰的 FWHM 从 993 arcsec 减少到 571 arcsec; H<sub>2</sub> 束流比从 80 sccm 增加到 90 sccm, Ge(004) 峰的 FWHM 从 571 arcsec 增加到 730 arcsec。与此同时, XRD 的强度趋势与 Ge(004) 峰值的 FWHM 变化趋势相似。根据双晶 XRD 测试性质可以得出, Ge(004) 外延层的晶体质量随 FWHM 的减小而提高。因此,我们可以得出在 Si 衬底上生长晶相为 Ge(004) 的外延层在 H<sub>2</sub> 束流比等于 80 sccm 时晶体质量最好。在 700°C 退火后, Ge 的 FWHM 从 571 arcsec 降低到 406 arcsec,说明 Ge 外延层在热退火后的晶体质量进一步得到了提高,为开发低成本,高效率的 III-V/Si 串联太阳能电池提供了新的途径。

### 2.2. 双晶 XRD 对超晶格周期厚度的分析

由于构成超晶格结构的两种材料原子序数不同,其对 X 射线的反射能力也不同。因此在超晶格中,两种材料的界面层会对 X 射线有较强的反射,当界面层的间距即超晶格的周期厚度满足布拉格衍射条件



**Figure 2.** XRD measurement of  $\omega/\omega-2\theta$  of samples A and B [8]  
**图 2.** 样品 A 与 B 的  $\omega/\omega-2\theta$  的 XRD 测量结果[8]



**Figure 3.** XRD rocking curve of Ge (004) peak at different  $H_2$  beam current ratios [9]  
**图 3.** 不同  $H_2$  束流比下 Ge(004)峰的双晶 XRD 摇摆曲线[9]

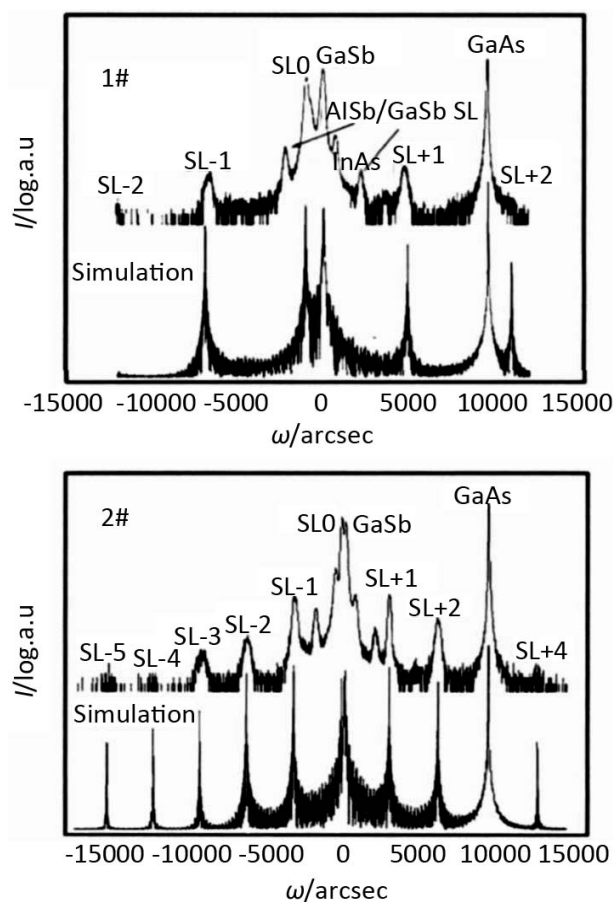
时, 会形成一个强度较高的衍射峰, 不同的界面参与反射便形成了衍射谱上一系列间距相同但强度不同的卫星峰。因此由卫星峰的间距可以计算出超晶格的周期厚度  $D$ , 超晶格周期厚度的计算公式:

$$D = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta_B} \quad (2)$$

其中,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\Delta\theta$  为超晶格衍射峰的角间距,  $\theta_B$  为衬底的 bragg 衍射角。

2007 年, J.B. Rodriguez 等人[11], 在 n 型 GaSb 衬底上生长了 II 型 InAs/GaSb 超晶格。生长的超晶格周期为 100, 超晶格的每个周期中, InAs 和 GaSb 都生长了 10 ML, 并且在 InAs-GaSb 界面引入了 1 ML 的 InSb, 目的是使生长的超晶格与 GaSb 衬底达到准晶格匹配, 形成应变补偿的超晶格。通过双晶 XRD 对所生长的 InAs/GaSb 超晶格进行分析, 计算得到超晶格的周期厚度为 63.4Å 与设计的结构相吻合, 并且从 XRD 谱中得到超晶格的一阶卫星峰半峰宽为 28.5 arcsec, 如此窄的峰宽说明生长得到了晶体质量较好的 InAs/GaSb 超晶格。

2009 年, 中科院半导体研究所的牛智川等人[12]报道了在 GaAs 衬底上外延生长短周期 II 型超晶格材料: InAs/GaSb(2 ML/8 ML)和 InAs/GaSb(8 ML/8 ML), 并制备了基于该两种超晶格的短波和中波探测器, 首次报道了响应截止波长在 2.1  $\mu\text{m}$  的 InAs(6Å)/GaSb(24Å)红外探测器[13]。从图 4 中可以观察到 InAs/GaSb (2 ML/8 ML)超晶格出现两级卫星峰, 将测量得到的超晶格衍射峰的角间距与衬底的 bragg 衍



**Figure 4.** XRD patterns of InAs/GaSb superlattices (1#: 2 ML/8 ML, 2#: 8 ML/8 ML) [12]

**图 4.** InAs/GaSb 超晶格双晶 XRD 图谱(1#: 2 ML/8 ML, 2#: 8 ML/8 ML) [12]

射角代入公式 2 中, 计算得到拟合周期为  $31.2\text{\AA}$ , 与设计的  $31.5\text{\AA}$  基本吻合。对于 InAs(8 ML)/GaSb(8 ML) 超晶格, 计算出周期为  $57.3\text{\AA}$ , 相比设计  $50\text{\AA}$  要大些, 这是由于 Sb、As 为非裂解源, 关闭快门时仍有残留气体分子继续生长造成周期厚度大于设计值。

通过对测试得到的 XRD 图进行分析, 可以获得超晶格各层晶体质量, 周期数, 周期厚度等参数, 与生长设计的参数进行对比, 可以指导生长条件的调节, 对于生长高质量超晶格结构具有重要的意义。

### 2.3. 双晶 XRD 对超晶格及量子阱应变的分析

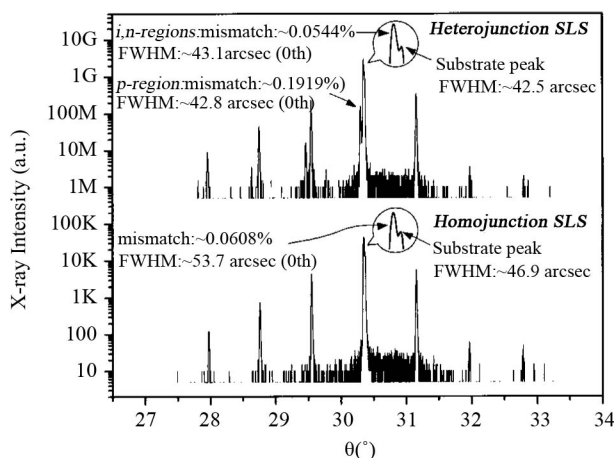
由于外延层和衬底晶格常数不同, 导致同一衍射指数的 X 射线衍射分裂成两个峰, 根据这两个峰的角度  $\Delta\theta$ , 可以计算出超晶格的应变。超晶格应变的计算公式:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \cot \theta_B \quad (3)$$

其中,  $\varepsilon$  为应变,  $\Delta\theta$  为 0 级衍射峰和衬底的角度间距,  $\theta_B$  为衬底的 bragg 衍射角。根据 Vegard 定律, 可以计算出外延层的组分及应变。如果外延层的厚度超过了临界值, 就会通过形成失配位错和外延层的错向角来缓解应变。

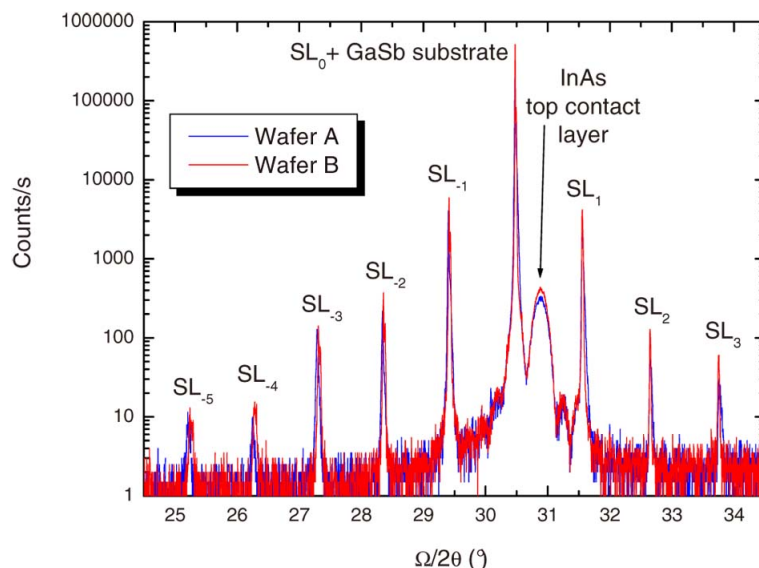
2002 年, Y. Wei 等人[14]报道了 II 型 InAs/GaSb 超晶格在光伏探测器领域的最新进展。从图 5 可以看出, 除了异质结超晶格的卫星峰强度较弱外, 两个超晶格的 XRD 图像基本一致。为获得  $[(\text{InAs})_{16}\text{-InSb-(GaSb)}_4]_n$  [15]超晶格与 GaSb 衬底之间平均晶格失配率(应变), 将 0 级衍射峰和衬底的角度间距  $\Delta\theta$ , 衬底的 bragg 衍射角  $\theta_B$  代入公式 3, 对于同质结超晶格结构而言应变约为 0.0608%, 对于异质结超晶格结构约为 0.0544%, 对于同质结超晶格和异质结超晶格结构, 零阶峰的半峰宽(FWHM)分别为 53.7 和 43.1 arcsec。对于 p 区域的  $[(\text{InAs})_{16}\text{-InSb-(GaSb)}_4]_n$  超晶格, 它的平均晶格失配率(应变)同理代入公式 3 约为 0.1919%, 零阶峰的 FWHM 约为 42.8 arcsec。

通过对  $[(\text{InAs})_{16}\text{-InSb-(GaSb)}_4]_n$  超晶格 XRD 图的分析, 可以得出生长完成的两同质结超晶格和异质结超晶格与 GaSb 衬底之间的平均晶格失配率都非常小, 且它们的零阶峰的半峰宽(FWHM)也很小, 说明超晶格内部的应变较小, 生长得到的超晶格晶体质量较好, 为接下来 II 型 InAs/GaSb 超晶格光伏探测器的研制提供了良好的基础。



**Figure 5.** X-ray dual crystal diffraction pattern of high-quality InAs/GaSb superlattice (004) crystal plane [14]

**图 5.** 高质量 InAs/GaSb 超晶格(004)晶面的 X 射线双晶衍射图[14]



**Figure 6.** High-resolution X-ray diffraction patterns of 220-cycle InAs(8 ML)/GaSb(8 ML) superlattice samples A and B grown on different growth dates [17]

**图6.** 不同生长日期生长的220周期InAs(8 ML)/GaSb(8 ML)超晶格样品A和B的高分辨率X射线衍射图[17]

2008年,美国海军实验室的B. R. Bennett等人[16]在GaAs衬底上生长了GaSb/AlAsSb量子阱。因为GaSb阱层与GaAs衬底具有将近7%的晶格失配度,因此,实验中通过调整垒层AlAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>的As和Sb的组分来降低GaSb阱层中应变。通过双晶XRD对所生长的GaSb/AlAsSb量子阱进行分析,发现在垒层AlAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>组分为AlAs<sub>0.238</sub>Sb<sub>0.762</sub>的情况下,GaSb阱层中的应变减小到1.21%,且零级半峰宽为690 arcsec。说明生长得到了所需的GaSb/AlAsSb量子阱结构。

2009年,C.Cervera等人[17]在GaSb(100)衬底上外延生长了II型InAs/GaSb超晶格。超晶格的生长周期为220,超晶格的每个周期中,InAs和GaSb都生长了8 ML。如图6所示,样品A与B是不同时间生长的InAs/GaSb超晶格,根据XRD图可以得到0级衍射峰和衬底的角间距 $\Delta\theta$ ,衬底的bragg衍射角 $\theta_B$ ,将它们代入公式3可以计算出InAs/GaSb超晶格的应变为-0.05%,并且从图中可以看到清晰的高阶卫星峰,且卫星峰的半峰宽都很窄,说明生长的InAs/GaSb超晶格具有较高的质量。

### 3. 展望

当前,随着应用领域对半导体器件性能越来越苛刻的要求,使得器件的结构变得日趋复杂,用于分析的手段也越来越多样化和复杂化,种类繁多的商业化分析仪器也越来越精细而且渐趋易用。对于X射线衍射来说,高分辨率X射线双晶衍射仪目前已经在生产领域获得了广泛的应用。在科研领域,为了得到更精细更确切的信息以实现科研工作的指导,先进而复杂的三轴晶衍射、四轴衍射[18]也正在不断地被采用。

### 4. 结论

本文介绍了双晶XRD在分析半导体材料单层膜、周期厚度以及多层膜应变方面的应用。利用双晶X射线衍射方法可以精确测定半导体材料中各个分子层的厚度、分子层数目、组分以及应变等晶体参数,这些参数的精确测定,对于生长质量较好的半导体材料至关重要,对于高质量器件的开发与研制具有重要意义。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金(61574022, 61504012, 61674021, 11674038, 61704011);吉林省科技发展计划(20160519007JH, 20160101255JC, 20160204074GX, 20170520117JH);长春理工大学科技创新基金(XJLJG-2016-14)对本研究工作的支持。感谢王登魁老师对论文的帮助。

## 参考文献 (References)

- [1] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射: 实验技术与数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 符贵山. X 射线运动学理论及其在半导体外延材料分析中的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.
- [3] 黄胜涛. 固体 X 射线学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [4] Bartels, W.J., Hornstra, J. and Lobeek, D.J.W. (1986) X-Ray Diffraction of Multilayers and Superlattices. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **42**, 539-545. <https://doi.org/10.1107/S0108767386098768>
- [5] 许振嘉, 等. 半导体的检测与分析(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [6] Ashrafi, A.B.M.A., Ueta, A., Avramescu, A., *et al.* (2000) Growth and Characterization of Hypothetical Zinc-Blende ZnO Films on GaAs (001) Substrates with ZnS Buffer Layers. *Applied Physics Letters*, **76**, 550-552. <https://doi.org/10.1063/1.125851>
- [7] Shim, E.S., Kang, H.S., Pang, S.S., *et al.* (2003) Annealing Effect on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Film on InP. *Materials Science and Engineering: B*, **102**, 366-369. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00622-0)
- [8] Lee, W., Kim, S., Choi, S., *et al.* (2007) Molecular Beam Epitaxy of GaSb Layers on GaAs (001) Substrates by Using Three-Step ZnTe Buffer Layers. *Journal of Crystal Growth*, **305**, 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.04.015>
- [9] Kuo, W.C., Hsieh, H.C., Chih-Hung, W., *et al.* (2016) High Quality GaAsEpilayers Grown on Si Substrate Using 100 nm Ge Buffer Layer. *International Journal of Photoenergy*, 2016.
- [10] Diaz, M., Wang, L., Li, D., *et al.* (2015) Tandem GaAsP/SiGe on Si Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **143**, 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.033>
- [11] Satpati, B., Rodriguez, J.B., Trampert, A., *et al.* (2007) Interface Analysis of InAs/GaSb Superlattice Grown by MBE. *Journal of Crystal Growth*, **301**, 889-892. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.284>
- [12] 郭杰, 彭震宇, 鲁正雄, 等. GaAs 基短周期 InAs/GaSb 超晶格红外探测器研究[J]. 红外与毫米波学报, 2009, 28(3): 165-167.
- [13] 徐向晏, 叶振华, 李志锋, 等. 中波双色光伏型 HgCdTe 红外探测器模拟研究[J]. 红外与毫米波学报, 2007, 26(3): 164-169.
- [14] Wei, Y., Gin, A., Razeghi, M., *et al.* (2002) Type II InAs/ GaSb Superlattice Photovoltaic Detectors with Cutoff Wavelength Approaching 32  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics Letters*, **81**, 3675-3677. <https://doi.org/10.1063/1.1520699>
- [15] Wei, Y., Gin, A., Razeghi, M., *et al.* (2002) Advanced InAs/ GaSb Superlattice Photovoltaic Detectors for Very Long Wavelength Infrared Applications. *Applied Physics Letters*, **80**, 3262-3264. <https://doi.org/10.1063/1.1476395>
- [16] Bennett, B.R., Ancona, M.G., Boos, J.B., *et al.* (2008) Strained GaSb/AlAsSb Quantum Wells Forp-Channel Field-Effect Transistors. *Journal of Crystal Growth*, **311**, 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.10.025>
- [17] Cervera, C., Rodriguez, J.B., Chaghi, R., *et al.* (2009) Characterization of Midwave Infrared InAs/GaSb Superlattice Photodiodes. *Journal of Applied Physics*, **106**, Article ID: 024501. <https://doi.org/10.1063/1.3174439>
- [18] 马通达, 屠海令, 胡广勇, 等. Si/SiGe/Si2SOI 异质结构的同步辐射双晶貌相术和高分辨三轴晶 X 射线衍射[J]. 半导体学报, 2005, 26(7): 1359-1363.



**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)