

掠入射 X 射线衍射在表面、界面和薄膜材料结构研究中的应用

崔 树 范

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

掠入射 X 射线衍射是 80 年代以来发展的一种新的结构分析技术。其贯穿深度小,信噪比高,分析深度可以控制,因而适用于对表面或界面重构、多层膜和超晶格结构分析。简要介绍掠入射 X 射线衍射有关理论和方法及其应用。

Abstract

Grazing incidence x-ray diffraction is a novel technique for structural analysis, which was developed in 1980s. Because of its small scattering depth, high ratio of signal to noise, and controllable analysed depth, this technique is applicable to the structural analysis of surface or interface reconstruction, multilayers and superlattices. In the present paper theories, methods and applications concerning grazing incidence x-ray diffraction are briefly reviewed.

当今电子器件越来越向小型化、薄膜化发展。由于分子束外延 (MBE) 等各类沉积技术的出现,已制备出纳米尺度的、成分和结构复杂的单晶、多晶、非晶和准晶等人工薄膜。这类纳米材料固然是因其光学(反射镜、光电子学)、磁学(磁记录)、电学(微电子)和高温超导等特殊物理性质为器件应用而开发的,但在基础研究中关于新现象的探索方面,人们对二维和准一维材料也相当关注,所谓介观物理即应运而生。但是,常规的 X 射线结构分析技术是建立在较大穿透深度下材料统计平均基础上的,因而对表面和界面的观测面临一定困难。在通常的对称布拉格反射几何条件下,表面或近表面原子散射贡献很小,不能给出可观散射强度。80 年代,为了适应表面和界面观测的需要,一种新的掠入射衍射 (GID) 技术迅速发展^[1-4]。在 GID 中,入射 X 射线同材料表面夹角在全反射临界角附近,消光距离显著降低,其贯穿深度仅为纳米量级,使得表面信号增大几个量级。这种二维 X 射线散射技术为表面和界面结构分析开辟

了很好的前景。

一、掠入射衍射技术

由于固体折射系数在 X 射线频率范围略小于 1,当掠射角小于某一临界角 ϕ_c (一般为零点几度),从表面发生全反射(镜反射)。此时如果伴随布拉格衍射,其散射深度依赖于材料和 X 射线波长,典型的散射深度为几个 nm。这种掠入射衍射测定表面原子排列,称为二维 X 射线散射。

图 1(a) 为非共面几何 (NCG) 或布拉格-劳厄几何,其反射面同样品表面接近垂直,入射光、反射光同衍射光不共面,但都同表面成一小的角度 ($\sim \phi_c$)。图 1(b) 中衍射光同入射光共面,因此称为共面几何 (CG) 或极端非对称布拉格反射几何。

GID 技术的特点是:

1. 布拉格反射和全反射伴随。在 NCG 几何中,动量传输绝大部分沿表面或界面进行;在

二、掠入射衍射理论

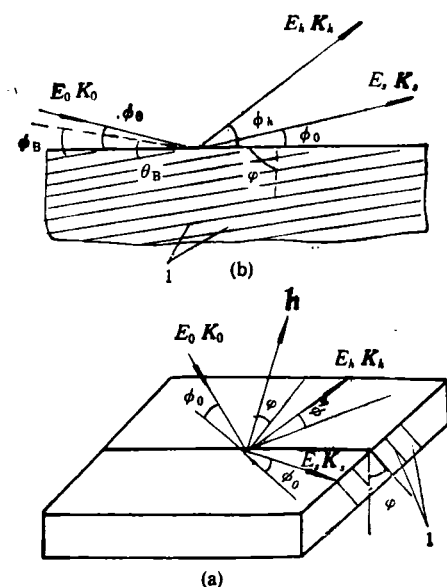


图1 GID 技术原理图^[1]

(a) 非共面几何 (NCG); (b) 共面几何 (CG)

(1——反射衍射面; φ ——错取向角; h ——倒易点阵矢量; θ_0 ——精确布拉格角; ϕ_0 ——满足精确布拉格条件的掠射角; E_0, k_0 和 ϕ_0 分别为入射波的振幅、波矢和掠射角; E_1, k_1 和 ϕ_1 分别表示衍射波的上述量; E_r, k_r 和 $-\phi_0$ 分别表示全反射波的上述量)

CG 几何中, 动量传输沿表面也有较大分量。因此, GID 技术对沿着表面和界面内的原子位移敏感。

2. 全反射现象的直接后果是使布拉格衍射偏离倒易阵点, 极大值发生在掠射角为 ϕ_0 附近^[4]。

3. 实验和理论都已指出, GID 技术也可以在稍大于 ϕ_0 时使用。因此, 借助改变 X 射线掠射角(贯穿深度), 能够通过荧光或衍射实验探测不同深度的化学成分或晶体结构, 因而很适合研究表面、界面和外延膜。

GID 技术在表面科学中用于研究有序层晶体学、清洁表面重构和二维生长动力学; 在材料和器件科学中用于薄膜和界面的分析。

GID 技术一般采用位敏探测器收集散射强度或使用复杂的装置。作者做出了一种不必采用位敏探测器、结构比较简单的装置, 适合于一般实验室使用^[5]。

在 GID 技术中, 随着所研究的对象不同, 使用不同的理论。在研究表面单层原子结构时应当采用 X 射线运动学理论^[5,6], 还可以使用半运动学理论的畸变波近似^[7]。这里主要介绍适用于近完整晶体的衍射动力学理论方法。在 GID 条件下入射波的全反射效应变得重要, 也使理论分析复杂化。值得注意的是, 尽管衍射波实际上不影响全反射波, 但后者却影响衍射过程。在数学上, 图 1 所示的 CG 和 NCG 几何之间有许多类似之处, 可以用修正的二波理论 (MDT) 统一处理^[2], 所不同的是关于偏离精确布拉格条件的角偏离参数表达式不同。事实上, 在 CG 几何下摇摆曲线可以通过晶体绕共面法线旋转(改变 ϕ_0) 作出; 而在 NCG 几何中摇摆曲线可以在固定 ϕ_0 下, 晶体绕其表面法线旋转作出。

掠入射衍射强度是指入射 X 射线在样品一定贯穿深度下的衍射强度。通常由于光电吸收等效效应, 入射 X 射线在样品中不断衰减。入射 X 射线衰减为 $1/e$ 所到达的深度称为贯穿深度。X 射线贯穿深度, 对确定的材料和 X 射线波长主要取决于掠射角, 并在掠射角接近全反射临界角时急剧变化。因此, 定量的工作需要衍射波强度和贯穿深度的表达式。

衍射强度通常用其相对于入射线强度的百分比乘以一个与衍射几何有关的因子——反射率表示。MDT 给出的反射率表达式为

$$P_h = \frac{1}{|\beta|} |E_h/E_0|^2 = \frac{4}{|\beta|} |f(\phi_0)|^2 \times \frac{|\chi_h|^2}{|(\alpha - \alpha') \pm \sqrt{(\alpha - \alpha')^2 + 4\beta^{-1}\chi_h\chi_h}|^2} \quad (1)$$

$$f(\phi_0) = \frac{2\phi_0}{\phi_0 + \tilde{\phi}_0} \frac{\tilde{\phi}_0 + \phi - \tilde{\phi}_h}{\phi_h + \tilde{\phi}_h} \quad (2)$$

式中 $\alpha' = 2\phi(\phi_0 - \tilde{\phi}_0)$, $\tilde{\phi}_0 = (\gamma_0^2 + \chi_0)^{1/2}$, $\tilde{\phi}_h = (\gamma_h^2 + \chi_h)^{1/2}$, χ_0, χ_h 和 χ_h 是极化率的傅里叶分量, $\gamma_0 = \sin \phi_0 \approx \phi_0, \gamma_h = -\sin \phi_h < 0, \tilde{\beta} = \tilde{\phi}_0/(\phi + \phi_0), \beta = \gamma_0/\gamma_h$ 。对于 NCG

几何, 角偏离参数表示为

$$\psi \approx 2\varphi \sin \theta_B, \quad \alpha = -2 \sin(2\theta_B) \Delta\theta. \quad (3)$$

对于 CG 几何, 角偏离参数为

$$\begin{aligned} \psi &\approx -\sin 2\theta_B, \\ \alpha &= -2 \sin(2\theta_B)(\phi_0 - \phi_B). \end{aligned} \quad (4)$$

(2) 式中方根的符号由 P_k 值极小决定.

在作近表面层深度轮廓分析时, 需要知道 X 射线的贯穿深度. 下面将给出适用于 GID 情形的 X 射线贯穿深度的一般表达式. X 射线折射系数可表示为

$$n = 1 - \delta - in_i, \quad (5)$$

$$\delta = (e^2/2\pi m_e c^2) \lambda^2 N f_{0r,0}, \quad (6)$$

$$n_i = (e^2/2\pi m_e c^2) \lambda^2 N f_{0i,0}, \quad (7)$$

式中 N 为单位体积的原子数, $f_{0,0}$ 表示入射波方向的原子散射振幅, 下标 r 和 i 分别表示其实部和虚部. λ 为 X 射线波长.

$$(e^2/2\pi m_e c^2) = 4.48 \times 10^{-14} \text{cm}.$$

全反射临界角由下式计算:

$$\phi_c = (2\delta)^{1/2}. \quad (8)$$

$1/e$ 贯穿深度可表示为

$$D(\phi_0) = (\lambda/4\pi) \{ [\sqrt{(\phi_0^2 - \phi_c^2)^2 + 4n_i^2} + \phi_0^2 - \phi_c^2] / 2 \}^{-1/2}. \quad (9)$$

当 $\phi_0 \gg \phi_c$ 时,

$$D(\phi_0) = \sin \phi_0 / \mu_0, \quad (10)$$

式中 μ_0 为 X 射线的线吸收系数.

三、掠入射衍射技术的应用

1. 深度轮廓分析

一般文献认为掠入射衍射技术始于 Marra 等人开创性的工作^[1]. 这一新技术是将常规的 X 射线衍射同全反射相结合, 为研究有序界面和表面现象提供了有力工具. Marra 等研究了 MBE 生长的 Al 外延层, 其衬底为 MBE 生长的 GaAs 薄膜. 由于实验装置所限, 掠入射角不能改变, 因而不能通过掠入射角来控制 X 射线散射深度. 为了进行深度轮廓分析, 制备了 70—2000 Å 一系列不同厚度的 Al 膜. 散射矢量 ($[hko]$ 平行于表面) 相对于 GaAs 旋转了 45° 角. 该装置相当于前面讲过的 NCG 模式.

Al(220) 反射如图 2 所示. 该图将散射强度作为动量传输 Q 的函数. 衬底峰已去掉, 不同膜厚的结果作了归一化处理. 对于 1000 原子层 (每层 $\sim 2.02 \text{Å}$), 恰好是纯 Al 所观察到的 (220) 曲线, 具有正确的动量传输 (Q) 和合适的宽度.

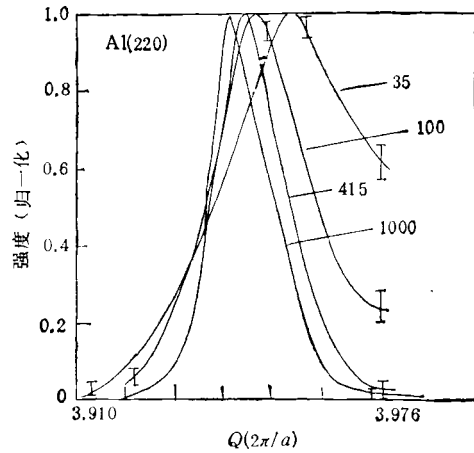


图 2 Al(220) 摇摆曲线 (表明峰位移动, 曲线标明的数字为 Al 膜原子层数)

但是, 随着 Al 厚度减小, 我们看到摇摆曲线变宽并朝着 GaAs 衬底峰位置移动. 摇摆曲线变宽是衍射动力学理论的结果^[6]. 峰位移动是由于在生长最初阶段, 基面上的第一层 Al 同 GaAs 原子是有公度的, 随着 Al 原子层数增加, 点阵将变得同块状 Al 一样. 如果掠射角能够改变, 上述实验结果可以仅用一个样品取得.

T. C. Huang 用 X 射线和同步辐射研究了铁氧化磁性膜^[1]. GID 技术和常规的 θ - 2θ 扫描技术探测到膜表面是反铁磁的六方 α - Fe_2O_3 , 而膜内部是铁磁的四方 γ - Fe_2O_3 . 由于同步辐射发散度小, 掠入射角 (贯穿深度) 可以精确地加以控制, 层厚测定能够达到较高精度. 图 3 为该样品的几种不同掠射角的散射曲线. 从图 3 可以看到: 当 $\phi_0 = 0.312^\circ$ 时, 40° 的 $\alpha(014)$ 峰比 46° 的 $\gamma(313)$ 峰显著高; 当 ϕ_0 为 0.319° 时, γ - Fe_2O_3 衍射强度增大, 使得 36° 的第三弱峰 $\gamma(220)$ 能被探测到; ϕ_0 再增到 0.325° 时, γ - Fe_2O_3 衍射强度进一步增加,

1) T. C. Huang, Research Report of Materials Science, RJ6977 (66514), (1989).

致使其 39° 的第四弱峰 $\gamma(300)$ 出现。相反地，随着 ϕ_0 的增大， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射强度减小，以致 49° 的 $\alpha(113)$ 弱峰消失。两种相的相对强度的反转，清楚地揭示了从膜的表面到其内部所发生的从 α 到 β 的相变。

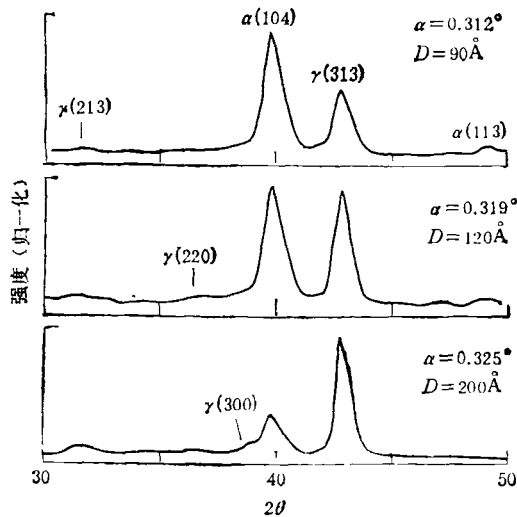


图3 铁氧化磁性膜的掠入射衍射图 (CG 模式, $\lambda = 1.83 \text{ \AA}$, $\phi_0 \ll \phi_c$, 样品固定, 移动探测器做出衍射曲线)

2. 表面重构、二维生长动力学

用二维 X 射线散射技术可以研究表面单层原子重构现象和表面生长动力学。这类研究需要极高真空实验技术。限于本文篇幅，本文不作深入讨论。作为一个例子，Brennan^[6] 对 Pb 在 Cu(110) 表面的掠入射衍射研究中，发现 $p(5 \times 1)$ 公度相和非公度相。公度相晶胞包含四个 Pb 原子；非公度相晶胞包含两个 Pb 原子，其近邻原子间的距离有所拉长。同时还发现两种相沿垂直于 $[1\bar{1}0]$ 沟槽有较大静态位移。这可以解释这些系统中的某些二维熔化现象。

3. 界面重构

尽管表面重构现象已被许多技术证实了，但人们对界面有序问题尚未很好地研究。这方面原先是由于技术上的限制，最近有人采用 GID 技术予以解决。Mizuki 等^[9] 用同步辐射 GID 技术研究了几种类型的半导体系统（即金属-半导体、绝缘体-半导体和半导体-半导体）界面的重构超结构 ($m \times n$ 重构)。界面重构现象是一个值得深入探讨的新领域。

4. 界面弛豫(失配)

半导体异质外延多层膜和应力超晶格具有极其重要的器件应用价值，因而被广泛地研究。X 射线双晶衍射已成功地用于研究外延结构尺寸和成分的变化。按照通常的理解，界面上的原子是相互共格排列的，因而如果两侧材料的自由点阵常数存在失配时，它们的点阵将发生四方畸变。当人们模拟摇摆曲线时接受上述观点。但对于非共格界面，这样做是错误的。非共格界面由点阵弛豫所引起，所以使得平行的和垂直的点阵常数都发生变化。这导致一种效应，似乎没有发生弛豫，而是超晶格组元的成分发生了变化。这使得用计算机模拟确定超晶格参数时得出错误结果。因此，最好是用不同的分析工具得出关于界面性质的更多信息。

作用利用 GID 技术和常规 X 射线双晶衍射技术研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱超晶格阱垒之间结构参数的相关性。GID 技术揭示了由于界面弯曲引起的部分界面弛豫。GID 技术能给出多层膜或超晶格界面弛豫的定量结果。这是其他分析工具不能给出的^[3,10]。

5. 界面粗糙度、层厚漂移和界面扩散

掠入射 X 射线衍射是分析纳米尺度结构的有效工具。纳米结构是指单层为纳米厚度的多层膜，可以是晶态的，也可以是非晶态的。纳米结构在稍大于 ϕ_c 的角范围给出一系列衍射峰，因此适合用 CG 模式掠入射衍射技术进行分析。Boher 等^[11] 用此方法研究了 WN_x 多层膜和 C/W 多层膜，精确测定了 WN_x 的层厚，同时还给出了其自然氧化顶层和反应底层的相对厚度。在 C/W 多层膜中存在厚度漂移，由于互扩散形成了 W 和 C 之间的界面层，并使界面粗糙。由于实验是以 X 射线干涉效应为基础的，层厚测定非常精确。在多层堆积的情形下，其双周期 $2d$ 、轻重材料厚度比和层厚漂移可分别由布拉格峰位置 ϕ_n 、全反射角 ϕ_c 和布拉格峰的展宽测出。双周期 $2d$ 可表示为

$$2d = \lambda / \sqrt{\phi_1^2 - \phi_c^2}, \quad (11)$$

式中 ϕ_1 为第一级峰的角位置。

界面粗糙对掠入射反射率的效应很复杂。

Boher 等简单地用德拜-瓦勒因子处理界面粗糙度问题。引入 σ_R 作为表征界面粗糙度的参数, 则粗糙界面的反射系数 X 等于完整界面的反射系数 X_0 乘以一个衰减因子:

$$X = X_0[-8\pi^2\sigma_R^2(\sin^2\theta/\lambda^2)]. \quad (12)$$

Boher 等人的研究工作发现, 除了考虑上述物理粗糙以外, 还必须同时考虑互扩散界面的存在和 C 层厚度沿堆垛方向的漂移, 才能正确地对待射曲线进行模拟(图 4)。

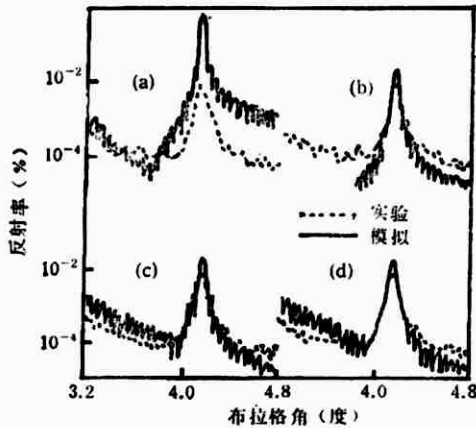


图 4 C/W 纳米多层膜第三布拉格峰附近的实验和模拟曲线[其模拟参数为: (a) 无漂移、无扩散、无粗糙 ($d_w = 12.3 \text{ \AA}$, $d_c = 19.7 \text{ \AA}$), (b) 无漂移、无扩散, $\sigma_R = 3.1 \text{ \AA}$ ($d_w = 12.3 \text{ \AA}$, $d_c = 19.7 \text{ \AA}$), (c) 无漂移, 4 \AA 扩散层, $\sigma_R = 3.1 \text{ \AA}$ ($d_w = 10.3 \text{ \AA}$, $d_c = 17.7 \text{ \AA}$), (d) 完全模拟: $d_w = 10.3 \text{ \AA}$, 4 \AA 扩散层, $d_c = 17.7 \text{ \AA} \pm 0.35 \text{ \AA}$, $\sigma_R = 3.1 \text{ \AA}$]

6. 界面缺陷的掠入射反射图像分析

界面缺陷除了前面所述的界面粗糙、扩散外, 还可能其他类型的缺陷。例如, 界面弛豫有时伴随着位错的出现。各种缺陷能引起晶格

畸变, 因而能够利用 X 射线形貌术^[12]的衍射衬度予以揭示。但是, 常规的对称反射形貌难以给出薄膜和界面的可观衬度。如果利用掠入射双晶反射形貌技术, 则有时能拍摄到薄膜和界面的衍射衬度, 同时由于分辨率的提高, 甚至于可能分层拍摄形貌照片。掠入射形貌应采用 CG 模式。实验技术上的困难之一是有时会找不到某一波长下合适的反射面, 以便形成掠入射条件。同步辐射的波长可调, 使得样品的某种非对称反射而满足掠入射条件(入射 X 射线同样品表面的夹角接近 ϕ_0), 从而给出增强的表面或界面的衍射图像。

Green 等^[13]利用掠入射同步辐射单色光形貌术和双晶衍射, 观察了 InGaAs/GaAs 薄膜中失配位错的成核问题。发现薄膜厚度从 17 nm 增加到 18 nm 时, 失配位错显著增加, 从而确定 17 nm 是该应力外延膜的临界厚度。

[1] W. C. Marra et al., *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 6927.
 [2] A. M. Afanasev and O. G. Mclikyan, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 122(1990), 459.
 [3] S. F. Cui, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 62(1991), 2419.
 [4] H. Dosch et al., *Phys. Rev. Lett.*, 56(1986), 1144
 [5] S. Brennan, *Surf. Sci.*, 152/153(1985), 1.
 [6] S. Brennan et al., *Phys. Rev. B*, 33(1986), 3678.
 [7] G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B*, 26(1982), 4146.
 [8] Z. H. Mai et al., *Phys. Rev. B*, 41(1990), 9930.
 [9] J. Mizuki et al., *NEC Res. Devel.*, 32(1991), 8.
 [10] S. F. Cui et al., *Modern Phys. Lett. B*, 5(1991), 1591.
 [11] P. Boher et al., *J. Appl. Phys.*, 68(1990), 6133.
 [12] 许顺生、冯端编著, X 射线形貌学, 科学出版社, (1987) 138.
 [13] G. S. Green et al., *Philos. Mag. Lett.*, 62(1990), 131.

逾渗现象——一种随机分形

杨 进

(四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066)

回顾了逾渗现象研究的一些主要工作, 叙述了该领域的一些研究进展, 着重介绍了逾渗现象中的分形、分维与分形子的一些基本概念, 物理思想和研究方法。

逾渗 (percolation) 概念是由布罗德本特 (S. K. Broadbent) 和哈梅斯利 (J. M. Ham-

mersley) 于 1957 年首先提出的。它是描述流体在随机介质(多孔介质)中运动的一个数学模