

X射线三晶衍射及其应用

李超荣

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

X射线三晶衍射由于同时采用了单色器和分析器,因而能区分样品中由完美晶体部分对X射线的动力学衍射和由缺陷部分引起的运动学散射,还可把晶体中晶格常数的变化和晶格取向缺陷区别开,并可测定倒易点附近X射线散射强度的二维分布图。近来,X射线三晶衍射技术广泛应用于研究晶体的表面和界面粗糙度、表面损伤、晶体内的微缺陷以及精确确定外延膜的结构参数等。此外,还简要地介绍了X射线三晶衍射的技术、原理和应用。

随着晶体生长和薄膜技术的发展和完善,已能生长出各种功能晶体材料和制备出成分、结构复杂的各种器件材料。同时,对晶体中微缺陷的研究以及对薄膜的成分、厚度及表面、界面的研究也显得非常重要。目前对半导体多层膜的分析普遍采用双晶衍射技术,通过实验和理论模拟分析,能较精确地确定多层膜和超晶格的成分、层厚、失配、界面弛豫及弯曲等结构参数^[1-4]。但双晶衍射摇摆曲线所记录的是样品在布拉格角附近各个方向散射的积分强度与严格布拉格角的偏离之间的关系,并且光源的发散度,单色器的完美程度对结果也有影响。而三晶衍射则能克服双晶衍射的不足,排除其他因素的影响而突出样品的信息。

为解决光束的色散和平行度等问题, Renninger^[5]在1955年应用(+,+)排列的两个晶体作单色器,精确测定样品的本征摇摆曲线和固有宽度,引入了早期三晶衍射的概念。此后, Godwod^[6]等用这种技术研究晶体的弯曲和弯曲均匀性等。但是,这种方法并未解决确定散射强度与散射方向的关系问题。70年代初开始,随着对晶格中微缺陷研究的普遍开展,X射线衍射理论和技术都得到了较快的发展。例如, Larson^[7]等在研究Co在Cu中的沉淀及位错环缺陷时,在探测器之前引入了第三晶体即分析器,测定了倒易点附近的散射强度二维分布图,根据分布图的对称性变化,确定出位错环缺陷使其附近的晶格发生正畸变,而Co沉淀缺陷则相反,使其附近晶格产生负畸变。在

此之前, Eisenberger^[8]等则用此技术研究过晶体在布拉格衍射附近的热漫散射。这种由单色器、样品和分析器组成的新的三晶衍射技术,后经不断改善,现已广泛应用于相变、表面、界面、外延多层膜及晶体微缺陷的研究中。但是,这种三晶衍射技术需要较高的仪器精度、较强的X射线光源和较长的实验机时,并且仪器的结构较复杂,调节比较困难,实验的数据量大等,因此国内目前尚未开展这方面的工作。但是,随着科学技术的高速度发展,三晶衍射工作将很快在国内开展起来。

一、X射线三晶衍射技术和衍射原理

X射线双晶衍射仪使用的是开放的探测器,可以接收到样品各个方向散射的强度,也即沿厄瓦尔德球的积分强度。而X射线三晶衍射仪则在样品后、探测器之前增加了一个具有独自转轴并能与探测器一起转动的第三晶体,即分析器。所以,三晶是指单色器、样品和分析器。图1所示是三晶衍射的几何光路图。图1

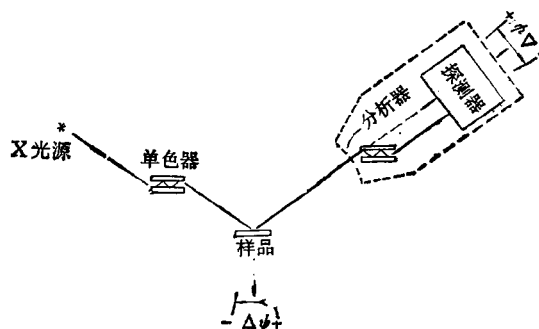


图1 X射线三晶衍射几何光路图

中 $\Delta\psi, \Delta\phi$ 分别表示样品和分析器与各自的布拉格角偏离, 偏离值的正负取值方向如图 1 中所示。单色器和分析器采用单次或多次反射完美性非常好的平晶或槽型 (channel cut) 晶体。

当单色器、样品和分析器都调到各自衍射面的布拉格衍射位置, 假定样品也是非常完美的晶体, 则样品转动后, 即偏离其布拉格衍射位置, 探测器接收到的强度将迅速下降。但是, 如果样品中存在嵌镶结构或亚晶粒等取向缺陷时, 则样品转动后, 偏离了样品中某个区域的布拉格衍射, 从而使得样品在转动过程中, 不同取向的晶格先后满足其衍射条件, 而使峰宽化。这时探测器接收到的是晶面间距相同但取向不同的衍射, 因此可以获得样品中晶格取向差的信息。而当样品和分析器以 1:2 的速度扫描时, 则探测器接收不到样品不同取向的衍射, 因为对于相同的晶面间距, 不同取向的晶格其衍射方向相同, 即入射线和衍射线的夹角不变。而分析晶体转动以后, 原衍射线不再满足分析晶体的布拉格条件, 因而接收不到原晶面间距的晶格所产生的衍射。如样品中存在不同的晶面间距 (如多层膜、成分梯度等), 则当样品从 θ_1 转动到 θ_2 时, 分别满足晶面间距为 d_1 和 d_2 的衍射条件, 此时衍射方向也变化了 $\Delta\phi = \theta_2 - \theta_1$, 分析器要满足晶面间距 d_2 的衍射束, 则需转动 $\Delta\phi = 2\Delta\phi$ 。因此, 样品和分析器以 1:2 的速度扫描时, 得到的是晶格常数变化的信息。而当样品设定在其布拉格衍射附近一定位置, 并转动分析晶体时, 则可探测到样品不同散射方向的强度分布, 即强度沿厄瓦尔德球的变化, 此时可分别探测到样品中完美晶体部分的动力学衍射和晶格遭破坏部分的运动学散射或热漫散射。

假定样品和分析器与其各自的布拉格角偏离分别为 $\Delta\psi$ 和 $\Delta\phi$, 通过设定不同的 $\Delta\psi$, 进行 $\Delta\phi$ 扫描, 或设定不同的 $\Delta\phi$, 进行 $\Delta\psi$ 扫描, 则可以获得晶体布拉格角附近散射强度与 $\Delta\psi, \Delta\phi$ 的关系, 通过一定的变换, 可以得到倒易点附近的散射强度二维分布图。图 2 是

正、倒空间的关系和倒易空间中, 倒易点附近散射强度的分布示意图。图 2 中 O 为倒易空间原点, H 为衍射面的倒易点, h 为衍射矢量, K_0, K_s 分别为入射波矢和散射波矢。分别选取沿理想的衍射矢量 h 方向和垂直于 h 方向为 y, z 坐标, 原点为 H 。设倒易点 H 附近有点 $Q[q_y, q_z]$, 与倒易点 H 的偏离矢量为 q , 则 Q 点的散射矢量为 $K = h + q$ 。由图 2 可得到 q_y, q_z 与实空间中 $\Delta\psi$ 和 $\Delta\phi$ 的关系为

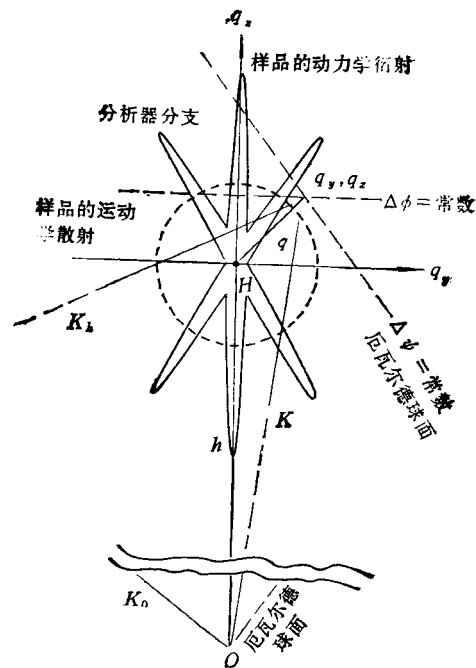


图 2 倒易空间散射强度分布图 (图中等强度线为示意性的, 厄瓦尔德球在倒易点附近以平面近似)

$$\begin{cases} q_y = (2\Delta\psi - \Delta\phi) \sin \theta_B / \lambda, \\ q_z = \Delta\phi \cos \theta_B / \lambda, \end{cases} \quad (1)$$

其中 λ 为 X 射线的波长, θ_B 为样品的布拉格角。由 (1) 式可知, 当分析晶体不动即 $\Delta\psi =$ 常数时, 样品进行 $\Delta\phi$ 扫描, 只影响 q_y , 所以称作横向扫描。当分析器扫描沿厄瓦尔德球面扫描时, 则同时影响 q_y 和 q_z 。而沿 q_z 方向即纵向扫描则要求

$$2\Delta\psi - \Delta\phi = 0, \quad (2)$$

即分析晶体以两倍于样品的速度与样品同时扫描。

在图 2 的等强度线中, 沿 q_z 方向的分支是

样品的动力学衍射,对于高度完美的晶体,此分支沿 q_x 延伸很远,而 q_y 则收缩在很小的范围。样品的运动学散射,即漫散射,则分布在倒易点周围的较大区域内。在与 q_x 成 $\pm\theta_B$ 角度方向出现的分支则分别来自单色器和分析器,产生的原因是由于它们的角度发散,采用多次反射的单色器和分析器将使这两支向中心收缩^[9]。

二、X 射线三晶衍射的应用

1. 精确测定外延多层膜的晶格常数

随着科学技术的发展,对工艺和器件结构提出了各种不同的要求,有时要求外延膜结构生长在晶格失配较大的衬底上,例如在 Si 衬底上外延 GaAs 或 GeSi, GaAs 衬底上外延

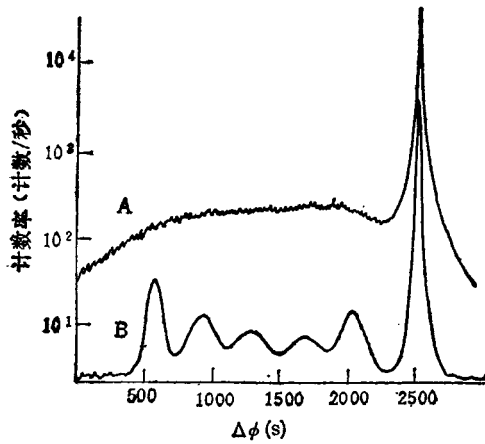


图3 Si 衬底上五层 GeSi 外延结构的双晶衍射摇摆曲线 A 及三晶 $\theta-2\theta$ 扫描曲线 B

HgMnTe 或 GaSb 等。在这些失配大的系统中,很容易在界面产生弛豫,在外延膜内出现位错等缺陷。此时如用双晶衍射,则很难获得精细结构,因为沿 q_x 方向的散射很强,掩盖了 q_y 方向的信息,而三晶衍射则能定出各层的结构。图 3 是 Si 衬底上外延五层各 100 nm 的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 多层膜的双晶和三晶衍射曲线, x 值分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5。从图 3 可以看到,双晶衍射摇摆曲线给出的是一个非常宽的外延峰,各层的精细结构不能分辨出,而样品和分析器以 1:2 速度扫描的三晶衍射曲线,则能清楚地看到五个外延峰,从而可以精确定出各层的结构参数。三晶衍射用于研究表面离子注入,

可以求出晶格畸变和 Debye-Waller 因子随深度的变化,因而可以定出注入浓度与深度的关系^[10]。

2. 测量晶体中的嵌镶结构和取向差异

晶体,尤其是大失配系统的外延膜中,存在位错或嵌镶结构等,它们会引起晶体内不同区域的取向产生差异。这种取向差异的大小,直接影响晶体结构的完美程度,并与性能密切相关,是评价晶体质量的重要参数。由图 2 可知,沿 q_x 方向的扫描可以给出晶格取向差的信息,同时又排除了晶格常数变化所带来的影响。Hallam^[11] 等研究了失配达 14% 的 HgMnTe/GaAs 系统,得出这种大失配系统中存在的主要缺陷是晶格取向的差异, X 射线形貌也证实了外延膜中存在嵌镶结构。

3. 研究表面损伤

使用 X 射线三晶衍射时,在把样品设定在偏离其布拉格角一定位置后,分析器扫描,可以记录散射强度沿厄瓦尔德球面的分布,可以分辨出样品中完美晶体的动力学衍射和缺陷引起的运动学散射或热漫散射。当样品很完美时,动力学衍射峰很强,曲线的特征是在 $\Delta\phi \approx 0$ 处是热漫散射和运动学散射,在 $\Delta\phi = \Delta\phi$ 处是单色器的赝峰,在 $\Delta\phi = 2\Delta\phi$ 处,则出现样品的动力学衍射峰。当样品表面有很多缺陷时,则运动学的衍射峰很强,动力学衍射峰则减弱。因此,这种扫描方式用来研究表面损伤和表面粗糙等非常有效。图 4^[12] 是 Si 表面经机械抛光过程损伤后,不同腐蚀深度时的 $\Delta\phi$ 扫描曲线,其中样品设定在偏离其布拉格角 $\Delta\phi = 45''$ 处。图 4 中 L-A, L-B, L-C 分别是腐蚀深度 $t = 0, 3\mu\text{m}, 50\mu\text{m}$ 时的分析器的扫描曲线。比较运动学和动力学衍射峰可知,未经腐蚀时,表面损伤严重,运动学散射很强,随腐蚀深度的增加,表面损伤层被逐渐腐蚀掉,完美晶体所占的比例也就逐渐增大,因此动力学峰逐渐增强,腐蚀深度达 $50\mu\text{m}$ 后,与完美晶体的曲线一致,即意味着完全消除了表面损伤。

4. 研究微缺陷的散射

用 X 射线三晶衍射研究晶体中的微缺陷,

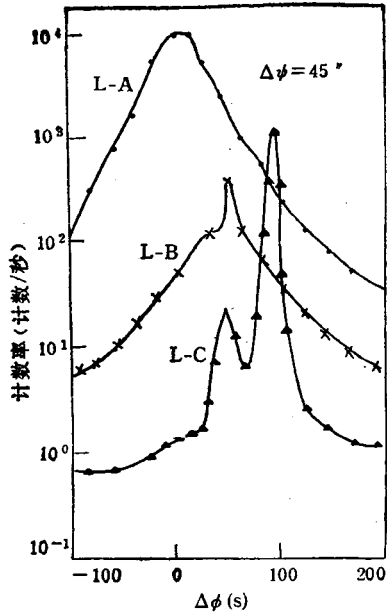


图4 被损伤的 Si 表面在腐蚀不同深度后分析器的扫描曲线(其中 L-A, L-B, L-C 的腐蚀深度分别为 0, 3 μm 和 50 μm)

可以通过测量倒易点周围 X 射线的散射强度, 并绘制散射强度的二维分布图, 从二维等强度分布图的对称性等来研究晶体中微缺陷的特征。这种缺陷对 X 射线的散射, 称作黄散射。Larson^[7] 等研究了 Co 在 Cu 中的沉淀及位错环缺陷的黄散射。Gartstein^[13] 研究了 InP 晶体内的缺陷, 样品采用劳厄透射型衍射方式, 给出了不同 InP 基片倒易点附近散射强度的二维分布图。确定出样品中存在大小为 1—2 μm 的微缺陷, 并确定出缺陷是间隙型的。

5. 在高温超导材料研究中的应用

Patterson^[14] 等通过测量 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 超导单晶(0, 0, 20)、(0, 2, 24)及(0, 0, 23)等倒易点附近的散射强度的二维分布图, 观察到了无公度调制的卫星衍射峰。Lucas^[15] 等研究了 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 在不同基片上生长的薄膜, 发现在 LaAlO_3 衬底上的膜除 c 取向, 还存在 a 取向。李超荣^[16] 等研究了 LaAlO_3 衬底上的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜。图 5 是衬底(002), 膜(006)附近的散射强度二维分布图。从图 5 中的衬底和膜的散射中心 q_z 值的不同, 确定出膜与衬底存在的取向差; 从两个散射中心在 q_x 方向

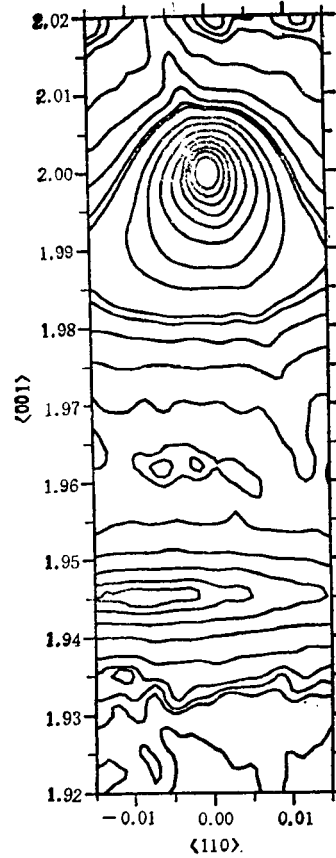


图5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 的 X 射线三晶衍射在 LaAlO_3 (002), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (006) 倒易点附近的散射强度二维分布图(图中等强度线采用半对数坐标)

的分离值, 可说明膜与衬底的失配应变几乎完全弛豫; 此外, 膜的散射在 q_x 方向延伸很长, 说明膜中存在较严重的取向差缺陷, 膜的完美性较差。

6. 三晶衍射与其它 X 射线技术相结合

三晶衍射的技术和方法还可应用到其他 X 射线衍射技术中。Lambard^[17] 在小角散射实验中, 采用了单色器和分析器, 得到了 10^7 的信噪比, 背底大幅度降低, 极大地提高了分辨率。Cowley^[18] 等在用掠入射方法测表面全反射率的实验中, 采用三晶衍射几何, 确定了表面层的厚度, 表面和界面的粗糙度等, 其测量精度达到了 0.1 nm, 与一般的反射率测量方法的结果相比, 具有分辨率高, 噪声低并可进行较大面积内的精确测量等优点。

- [1] L. Tapfer and K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **33**(1986), 5565.
- [2] Z. H. Mai et al., *Phys. Rev. B*, **41**(1990), 9930.
- [3] C. R. Li et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4172.
- [4] Z. H. Mai et al., *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 3474.
- [5] M. Renninger, *Acta Cryst.*, **8**(1955), 597.
- [6] K. Godwod et al., *Phys. Stat. Sol.(a)***34**, (1970), 705.
- [7] B. C. Larson and W. Schmatz, *Phys. Rev. B*, **10**(1974), 2307.
- [8] P. Eisenberger et al., *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 1519.
- [9] P. Zaumseil et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **70**(1982), 497; P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.*, **22**(1989), 64.
- [10] P. Zaumseil et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **100**(1987), 95.
- [11] T. D. Hallam et al., *J. Phys. D*, **26** (1993), A161.
- [12] A. Iida and K. Kohra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **51**(1979), 533.
- [13] E. L. Gartsstein, *Z. Phys. B*, **88**(1992), 327.
- [14] C. Patterson et al., *Supercond. Sci. Technol.*, **3**(1990), 297.
- [15] U. J. Cox et al., *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 4467.
- [16] 李超荣等, *物理学报*, **42**(1993), 1479.
- [17] J. Lambard and Th. Zemb, *J. Appl. Cryst.*, **24**(1991), 555.
- [18] R. A. Cowley and T. W. Ryan, *J. Phys. D*, **20**(1987), 61.

超灵敏小型回旋加速器质谱计研制通过鉴定、验收¹⁾

加速器质谱计 (AMS) 是粒子束分析的一门新技术, 是加速器应用的一个新领域。它是天文、地理和考古等一系列学科的重要研究工具, 也是城市海港建设、地下水源和盐湖研究以及地震、地基和油田资料收集等国民经济各方面应用的重要手段。

回旋加速器本身就可以作为质谱计, 其本底拖尾很小, 质量分辨率很高, 可以大大降低荷质比相近的离子干扰。中国科学院上海原子核研究所陈茂柏同志主持并完成的“超灵敏小型回旋加速器质谱计研制”项目正是利用回旋加速器的优点, 避免串列加速器昂贵的建造费和运行费用, 可以直接加速并引出负离子; 可以不改变磁场, 只改变电参数, 实现快速交替加速, 还可以安放在任何断代实验室, 因为它具有结构小、重量轻、造价低、运行费省, 又不需要专门的土建和防护设备。

该项难度大, 风险大, 属于探索课题。项目组的全体同志经 50 个月的艰苦奋斗, 圆满完成了重大项目任务书规定的任务。

1993 年 6 月 13 日至 14 日, 在上海召开了成果鉴定和项目验收会议。以学部委员方守贤同志为主任的成果鉴定委员会一致确认测试组提出的“超灵敏小型回旋加速器质谱计”测试报告, 高度评价了该项目组在这台具有独特设计思想的超灵敏小型回旋加速器质谱计的研制过程中所取得的重大进展。

鉴定委员会认为, 项目组已建成了世界上第一台用高次倍频三角波电压加速负重离子的小型回旋加速器。这台装置的设计、加工、安装和总体调试是成功的。并用这台装置成功地测定了糖碳样品的 ^{14}C 的频谱曲线, 计数率为 100 个/分, ^{13}CH 本底被抑制在 10^4 以上, 峰谷比达 3。石墨样品的测量结果表明该机器

的本底水平相当于 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的比值为 10^{-13} 。这标志着世界第一台用于 ^{14}C 断代研究的超灵敏小型回旋加速器以质谱计在我国的研制工作已经取得了重大突破, 达到国际领先的地位。项目组提出的一系列新颖的物理设计思想和创新技术路线, 如高功率高频三角波加速电压技术的采用; 磁场非垫补方法和理论等时场计算方法的改进; 以 16 次倍频运行中各种相位聚散现象为依据的加速电极形状和尺寸的设计; 两副球面型偏转板构成的注入系统均系行之有效的措施, 使得在高次倍频运行下加速区(自注入半径至引出半径)的传输率达 10%, 相当于加速器的接受相宽在 36° 以上。此外, 打拿极微通道板单粒子探测器, 以及镀镍磁轭兼真空室的磁铁结构的采用, 均是我国在这一领域内的成功尝试。

以国家自然科学基金委员会副主任陈佳洱教授为组长的项目验收组一致同意项目鉴定委员会的鉴定意见。验收组高度评价了该项目组在经费不足的情况下, 克服了一系列困难, 艰苦奋斗、无私奉献所做出的突出成绩和在项目执行过程中所培养的优秀青年学术带头人和研究生。验收组对该项目的总体评价为优秀, 同意验收。并且希望该项目的科研人员继续努力, 进一步提高和完善该质谱计的技术性能, 使其更好地投入实际应用。验收组呼吁有关领导部门对该项目的进一步实验研究继续给予支持。

(国家自然科学基金委员会数理学部
陈思育 方勤学)

1) 国家自然科学基金资助重大项目。