

之一是综合性强,因此有可能发展出用铁电材料制做的具有声、光、热、电等多方面综合性能的新型固体器件。这方面已经取得的一些进展有:研究铁电薄膜与半导体芯片直接接触情况下的相互作用的集成铁电学,和将铁电薄膜与相关功能薄膜集成在一起的铁电集成薄膜^[4]。铁电陶瓷因为它相对说来价格低廉,工艺简单,性能可靠,会在新的历史时期继续发挥它的作

用,并取得新的发展。

参 考 文 献

- [1] 许煜寰等编,铁电与压电材料,科学出版社,(1978).
- [2] E. Fatuzzo and W. J. Merz, *Ferroelectricity*, North-Holland, Amsterdam, (1967).
- [3] W. Heywang, *Electronics*, 3(1961), 51.
- [4] 刘益民、朱建国、肖定全,物理,21(1992),671.
- [5] 肖定全,物理,23(1994),577.

X 射线衍射 Φ 旋转及其应用

郝 建 民

(电子工业部第四十六研究所,天津 300192)

摘要 介绍了X射线衍射 Φ 旋转方法。结合具体实例说明了该方法在单晶片全方位定向、研究生长薄膜层与衬底的取向关系、研究生长薄膜层中缺陷、以及在该系统辅助下应用非对称 $\theta-2\theta$ 衍射技术研究生长层与衬底界面晶格失配方面的应用。从研究结果可以看出,X射线衍射 Φ 旋转技术是研究大失配生长层完整性的有效工具。

关键词 X射线衍射, Φ 旋转,薄膜

1 引言

1916年,X射线粉末照相法建立后,这门技术就成为研究材料结构的重要手段。1943年衍射仪的问世是实验技术的一次飞跃。在过去的50年里,尤其是随着计算机的发展,带计算机的衍射仪已基本取代了德拜、谢乐型照相机,但衍射仪的探测器只是一个点,随着其扫描($\theta-2\theta$ 扫描)也只得到一维信息,这对于晶粒取向无序的多晶材料已经够用了,而对于晶粒择优取向的多晶材料和单晶材料就显得很不够,于是发展了极图附件和四圆衍射仪,这两种仪器都是通过样品自身的多方位旋转,以实现多方位计数的目的,如今四圆衍射仪已成为求解未知单晶结构的重要工具,而极图附件成为多晶结构研究的专用仪器。

随着材料科学的发展,薄膜材料占有越来越重要的地位,在这类材料中大都存在织构,有些材料甚至接近于单晶;有些膜的生长对衬底

的取向有严格的要求,并且薄膜材料的织构常受衬底的制约。对于这种问题,采用上述极图附件和四圆衍射仪研究就不方便,因此进入90年代国外就发展了 Φ 扫描技术^[1-3],用来研究薄膜与衬底的织构关系和薄膜中的缺陷。 Φ 扫描

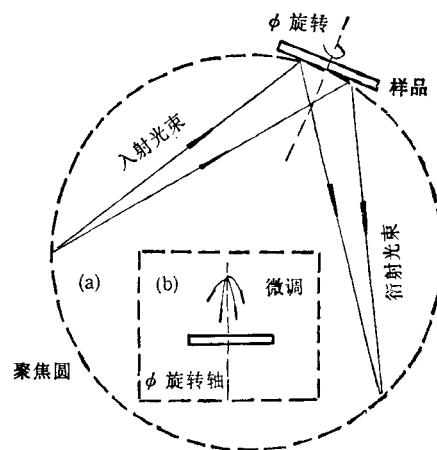


图1 Φ 扫描实验装置示意图
(通过调节图1b的微调自由度,可使 Φ 扫描旋转轴与特定晶面法向平行)

的实验装置如图 1 所示。该装置可作为一个附件装在一般的 Bragg-Brentano 聚焦衍射仪中。对粉末样品的日常分析亦可在该附件上进行。本文目的在于介绍 ϕ 旋转实验技术，并且结合自己工作实际说明该技术在材料结构分析中的应用。

2 单晶片全方位定向

在单晶材料使用之前必须弄清其晶向，现已有专门的 X 射线定向仪，也有专门的国家标准规范这一技术。随着材料科学的发展，对单晶定向的要求越来越高，不仅要知道某一特定晶向偏离样品表面法向的情况，还需要知道它是沿哪个方向偏离的。这里介绍借助 ϕ 旋转以实现快速进行单晶片全方位定向的方法。

2.1 特定晶面法线偏离样品表面法线的测定

采用 ϕ 快速旋转装置(77 转/min)，将测角仪的探测器固定在欲测晶面的衍射角 $2\theta_0$ 上，在 θ_0 附近进行 θ 的快速扫描，得到该晶面的旋转摆动曲线。若旋转速率为 r (转/min)，扫描速度为 v (度/min)，采样间隔为 s (°)，相当于样品每转过 d 度角采样一次， $d = 360 \cdot r \cdot s / v$ ，若 $r = 77$ 转/min， $v = 20$ 度/min， $s = 0.002$ 度，则 $d = 2.8$ 度。若摆动曲线宽度为 0.5 度(样品的摆动曲线通常都很窄(10s 量级)，但仪

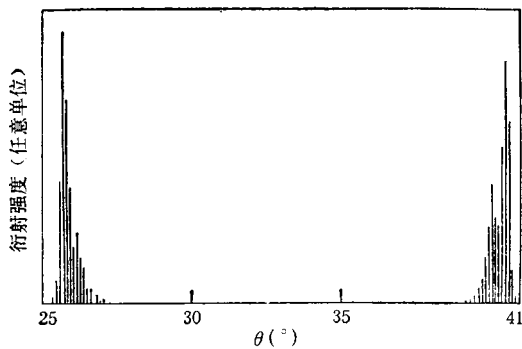


图 2 切得不正的 GaAs(001) 晶片的旋转摆动曲线 ($2\theta = 66.10^\circ$ ，旋转速度 77 转/min，扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ ，采样间隔 0.002° ，峰顶分别在 25.712° 和 40.512° ，偏角为 7.4°)

器发散性较大)，在这个角度范围内，样品已旋

转两周，得到许多衍射峰的脉冲，这些脉冲的包络基本反映了摆动曲线的情况，从而可定出偏转情况。图 2 给出了单晶片的定向情况。

2.2 单晶片全方位定向

图 3 为全方位定向的方位图。从图 3 可以看出，偏角 α 在上一步定向中已定出。一般说来，另一偏角都是相对于样品表面内某一方向(用特定的晶向指数表示)，由于存在偏角 α ，该晶向矢量就不一定严格地在样品表面内。我们认为用该晶向矢量与 OP 组成的平面与样品表面的交线为参考方向是合适的。另外，在平面内选一衍射矢量 OM ，对 OM 衍射峰进行 ϕ 扫描，当 OX 处于水平位置时(样品竖直放置)，出现 OM 衍射峰。同样做 OP 衍射矢量的 ϕ 扫描，当 OX 处于水平位置时发生衍射。二 ϕ 扫描的峰差就得到了 $\angle ZOQ$ (即 r_2)。按上述定义，真正的偏角应为 $\angle QON$ ，计算可得：

$$\angle QON = r_2 + \text{actg} \left[\frac{\sin(r_2) - Q \text{tg}(\alpha) \sin(r_2) \cos(r_2)}{Q \text{tg}(\alpha) \cos^2(r_2) + Q \text{ctg}(\alpha)} \right],$$

式中 $Q = \sqrt{\sin^2(r_1) - \sin^2(\alpha) \sin^2(r_2)} / \cos(r_1)$ ，反正切项随 r_2 的变化具有类似于正弦的形式，

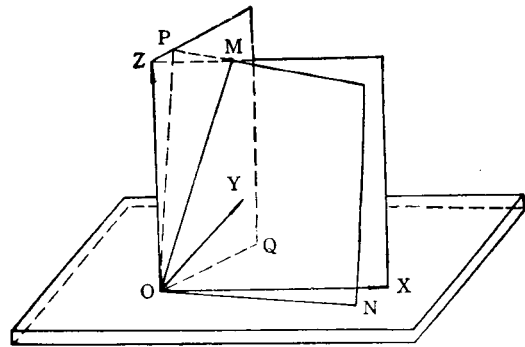


图 3 单晶片全方位定向方位图

[OX, OY, OZ 为笛卡尔坐标系， OZ 为样品表面法线， OP 为特定晶面法线， $\angle ZOP$ 为偏角 α ， OQ 为 OP 在样品表面内的投影。 OM 为另一特定晶面法线(定向参考方向)， OM, OP 决定的平面与 XY 平面的交线为 ON ， $\angle QON$ 就是 OP 在平面内偏离特定晶面在平面内投影的偏角，为表述方便， $\angle POM = r_1$ ， $\angle QOX = r_2$]

其幅度随 r_1 的增加而变小，因此定向时 r_1 选择不宜太大。

采用该技术我们对 GaAs(112) 上生长的 InSb(112) 进行定向,发现即使衬底 GaAs(112) 切得很正,膜 InSb 的 [112] 也偏离表面法线 2° , 且偏向沿 $[1\bar{1}0]$ 方向。

3 Φ 扫描技术

Φ 扫描是将通常衍射仪的 θ 角和 2θ 角都固定,而对 Φ 角进行扫描以记录衍射强度的技术。通常 Bragg-Brentano 聚焦系统 θ - 2θ 扫描得到的只是垂直于样品表面衍射矢量的衍射,因此它不含有面内分布的信息,而常常只知道垂直表面信息是不够的,表面内 Φ 扫描能给出更多的结构信息。图 4 为 LaAlO₃ 上 TBCCO

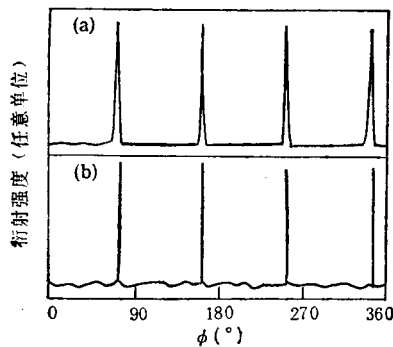


图 4 TBCCO/LaAlO₃ 的 X 射线衍射 Φ 扫描图谱 (a) 测量 TBCCO (101 $\bar{1}$ 9) 峰得到的 $2\theta = 64.90^\circ$, $\theta = 11.06^\circ$; (b) 测量 LaAlO₃ (103) 峰得到的 $2\theta = 79.95^\circ$, $\theta = 21.54^\circ$

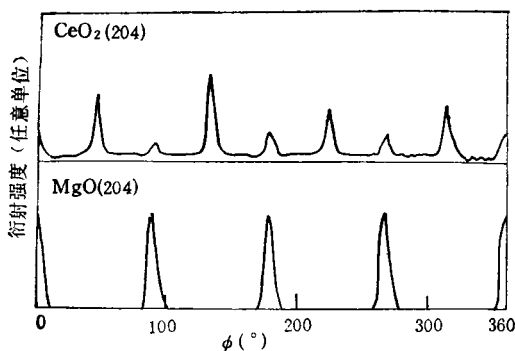


图 5 CeO₂/MgO 的 X 射线衍射 Φ 扫描图谱 (CeO₂(204) 峰和 MgO(204) 峰对应的 2θ 分别为 79.07° 和 109.73° , θ 分别为 13° 和 28.30°)

(2212) 相膜及衬底的 Φ 扫描图。该图是选择

TBCCO 的 (101 $\bar{1}$ 9) 峰和衬底的 (103) 峰测量得到的,该图谱清楚地告诉我们, TBCCO 膜的 a, b 轴与 LaAlO₃ 准立方晶系的 a 轴是完全重合的,再加上 θ - 2θ 扫描得到的 TBCCO 的 c 轴垂直于表面,就可以说明该膜是外延的。图 5 为 CeO₂/MgO 体系膜 CeO₂ 的 (204) 和衬底 MgO (204) 的 Φ 扫描结果,从图 5 可以看出一部分 CeO₂ 的 a 轴与衬底的 a 轴重合,大部分 CeO₂ 的 a 轴与衬底呈 45° 角,这就说明尽管 CeO₂ 的 c 轴与 MgO 的 c 轴重合 (θ - 2θ 扫描证实),但 CeO₂ 不是外延生长的。

早期 YBCO 膜中常含有 45° 畴,即 YBCO 膜 (001) 面的 Φ 扫描出现类似于图 5 的互成 45° 的 8 个峰。这就说明 YBCO 一部分晶畴相对于衬底已经排好,另一部分晶畴在平面内相对于衬底旋转 45° ,这种旋转使得 YBCO 膜的电流密度明显降低,因此 Φ 扫描分析就帮助人们弄清了 YBCO 膜电流密度不高的原因。

对 GaAs(001) 上生长的 CdTe(111) 层进行 Φ 扫描分析发现,在 CdTe 的 Φ 扫描图谱中除了应出现的互成 120° 的 3 个峰外,还在每 2 个峰之间出现 1 个小峰,形成互为 60° 的大小相间的 6 个峰。这 3 个小峰的出现说明在 CdTe (111) 层中存在孪晶,大峰与小峰的强度比就反应了孪晶的强弱,因此 Φ 扫描又成为研究面缺陷的有力工具。

随着薄膜材料的发展,带动了各种功能的缓冲层的发展,对大多数缓冲层的基本要求就是外延生长, Φ 扫描自然成为判断缓冲层生长是否成功的手段。除此之外,有时器件对缓冲层有更高的要求,例如超导衬底有时要求双晶结,即两部分衬底(或缓冲层)呈某一特定角度, Φ 扫描又成为判断这种角度关系的能手。

4 非对称衍射技术的应用

有了 Φ 扫描装置,使得用非对称衍射技术研究外延或高织构薄膜成为可能,利用 Φ 扫描装置可将某个特定的衍射矢量固定,然后将 θ 和 2θ 设定在某个特定的角度上再进行 θ - 2θ 联

动扫描,以得到某一特定晶面的衍射信息.图6为生长在 LaAlO_3 上的YBCO膜的(407)和(047)反射的 $\theta-2\theta$ 衍射图谱.从图6可以看出,随着初始入射角的变化,二峰均经历了一个从小到大到小的变化过程.这就充分说明,YBCO膜是正交晶系,即大约有一半膜的 a 轴

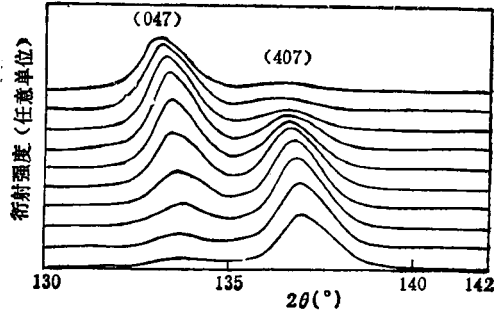


图6 生长在 LaAlO_3 衬底上的YBCO膜的非对称(407)和(047)峰 $\theta-2\theta$ X射线衍射图谱(从上到下诸图谱对应的初始入射角分别为 $11.2^\circ, 11.1^\circ, 11.0^\circ, 10.9^\circ, 10.8^\circ, 10.7^\circ, 10.6^\circ, 10.5^\circ, 10.4^\circ$ 和 10.3° . 2θ 的初始值为 142°)

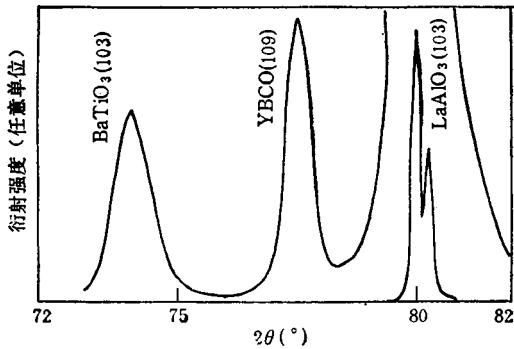


图7 $\text{BaTiO}_3(103)/\text{YBCO}(109)/\text{LaAlO}_3$ 的非对称 $\theta-2\theta$ X射线衍射图谱(初始入射角为 $21.58^\circ, 2\theta$ 的初始值为 80°)

平行于衬底准立方晶系的 a 轴,另一半膜的 b

轴与衬底 a 轴平行.从图6可得到晶胞参数 a, b 的差值,这一技术可用来测量高织构膜微小的晶胞参数差.

图7给出了 $\text{BaTiO}_3/\text{YBCO}/\text{LaAlO}_3$ 系统的非对称衍射图谱.将这一图谱测量得到的三个峰角距离之差与对称 $\theta-2\theta$ 衍射图谱测量的 c 轴晶胞参数差相结合,可以得到三层材料的 a 轴之差,从而可分析三层的晶格匹配情况,也可用来判断 BaTiO_3 的晶型.

5 结论

X射线衍射 ϕ 旋转的引入,可以发现平行于材料表面方向的结构信息,是研究材料的面缺陷,衬底与膜及缓冲层的取向关系的重要手段.同时,在 ϕ 旋转的基础上,可进行高织构或近单晶样品非对称衍射,以进行薄膜本身或薄膜与衬底的微小晶胞参数差的测量,为材料结构研究提供更多信息.

致谢 在本工作的完成过程中,冶金工业部有色金属研究总院的杨秉川、王小平高级工程师,中国科学院物理研究所的张杰博士,航空航天部的8358所的郑焕东工程师,南开大学的阎少林教授,提供了大量的样品,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] J. T. Chennng, I. Gergis, M. James et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 3180.
- [2] H. Suzuki, Y. Fujiware Y. Hirotsu et al., *Physica C*, **190**(1991), 75.
- [3] B. Christine, R. Guy and L. Frederic, *J. Appl. Cryst.*, **26**(1993), 570.