

掠入射 X 射线衍射和散射实验技术及其应用*

姜 晓 明

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

摘 要 对掠入射 X 射线衍射和散射实验技术的原理、设备和近年的发展和应用进行了介绍。

关键词 掠入射,衍射,表面结构

1895 年,伦琴发现了 X 射线,成为上世纪末轰动物理学界的一件大事,也标志着现代物理学的开始,1912 年,劳厄等人第一次实现了铜晶体的 X 射线衍射实验,这一实验同时证明了 X 射线的电磁波性质和晶体的微观结构——原子的三维周期性排列。从此,X 射线衍射成为晶体结构测定的主要工具^[1]。人们普遍认为,晶体材料结构最可靠的数据来自于 X 射线衍射研究。国际粉末衍射标准联合会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)发行的 JCPDS 卡片中,收集了不同晶体结构的粉末 X 射线衍射数据,成为物相测定的标准工具书。

由于 X 射线在材料中的穿透深度为十几微米量级,所以在一般情况下,X 射线方法探测的是材料的体结构,对材料的表面和表层结构(10—5000 Å)不敏感。除了 X 射线光电子能谱(XPS)等少数几种方法之外,在其他用 X 射线作探针的实验技术过程中,来自表面或表层的微弱信息都掩埋在体结构的巨大信号之中。而在 XPS 实验技术中,表面测量是由光电子的逃逸深度来实现的。

70 年代末到 80 年代初,随着同步辐射这种强光源的出现和应用,人们开始利用 X 射线在材料表面的全反射现象来研究材料的表层结构和成分分布。当单色 X 射线以小于材料全反射临界角的掠入射角入射到材料的表面时,X 射线在材料表面产生全反射现象。此时材料内部的 X 射线电场分布随深度急剧衰减,其指数衰减深度随入射角而改变,范围从几十埃到几千埃^[2,3]。于是,只有表层中的原子参与 X 射线的相互作用,这样大大抑制了一般方法中存在

的强的衬底信号。与别的研究表面结构的实验方法相比,X 射线掠入射衍射(grazing incident diffraction, GID)或散射方法的最大优点在于可以通过调节 X 射线的掠入射角来调整 X 射线的穿透深度,从而用来研究表面或表层不同深度处的结构分布,如表面的单原子吸附层,清洁表面的重构,表面下约 1000 Å 深度的界面结构以及表面非晶层的结构等等。

波长为 λ 的 X 射线在材料中的折射率为

$$N_x = 1 - \delta - i\beta, \quad (1a)$$

其中

$$\delta = \frac{r_e}{2} N_A \rho \frac{f_0}{\lambda^2}, \quad (1b)$$

$$\beta = \mu \lambda / 4, \quad (1c)$$

式中 r_e 是经典电子半径, N_A 是材料中电子的平均密度, μ 是 X 射线的线吸收系数。

上面的(1)式表明,X 射线在一般介质材料中的折射率均比 1 略小(δ, β 值的大小为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$)。这与可见光在介质中的折射率总大于 1 是不同的,于是在可见光领域出现的内全反射现象,在 X 射线领域就表现为外全反射现象,即当 X 射线相对于介质表面的掠入射角小于某个临界值之后,X 射线不再进入介质,而是全部反射出来(吸收会使 X 射线有一定损失)。而在全反射临界角之上,X 射线的反射率迅速下降,很快降到接近 0。根据折射定律,容易得到这个全反射临界角为

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

* 1995 年 4 月 12 日收到初稿,1995 年 6 月 16 日收到修改稿。

在掠入射情况下,可用平面波的简单情形来说明介质材料中的 X 射线波场分布.在 X 射线的掠入射角小于介质材料的全反射角(θ_c)时,如果我们忽略材料的吸收(即 $\mu = 0$),则介质材料中垂直于表面方向上的波矢分量成为^[14]

$$k_z = -i2(2 - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (3)$$

是一个随入射角变化的虚数,这个虚数使得介质材料中的电场分布在沿 Z 方向上急速衰减.需要指出的是,这种衰减不是由于吸收造成的.

这样我们得到介质材料中的 X 射线电场分布是一个在 Z 方向急速衰减的瞬逝波(evanescent wave),其指数衰减长度(也就是 X 射线的穿透深度)为

$$l^* = 1/|\text{Im}(k_z)| = 1/[2(2 - \sin^2 \theta)^{1/2}]. \quad (4)$$

这个穿透深度是随着掠入射角的不同而变化的,对一般的介质材料而言, l^* 介于几十到几千埃左右的范围.

Fresnel 反射和透射公式给出了表面处 X 射线电场的反射率 r 和透射率 T 分别为^[3]

$$r = [\sin \theta_i - (2 - \sin^2 \theta)^{1/2}] / [\sin \theta_i + (2 - \sin^2 \theta)^{1/2}], \quad (5a)$$

$$T = 2\sin \theta_i / [\sin \theta_i + (2 - \sin^2 \theta)^{1/2}]. \quad (5b)$$

图 1 给出了不同掠入射角下对 W 层薄膜 X 射线的穿透深度以及表面处 X 射线电场的反射和透射.

图 1 在真实材料 W 表面处 X 射线电场的反射和透射以及 X 射线的穿透深度随掠入射角的变化

在小于全反射临界角的区域内,透射的 X

射线电场只分布在由(4)式决定的穿透深度内.这些分布在材料表层内的 X 射线电场与材料内的原子相互作用,产生的次级辐射或粒子就带有材料的结构或成分信息,探测这些不同的次级辐射或粒子,就形成了不同的实验方法和手段.X 射线弹性散射是一个相干散射过程,如果我们在掠出射角 θ_f 处探测这些信号,则散射信号的强度可以写成

$$I_{\text{信号}} \sim |T_i|^2 \cdot |S(Q)|^2 \cdot |T_f|^2, \quad (6)$$

其中 T_i 为穿入函数,代表着入射 X 射线在材料中的分布情况;其中 $S(Q)$ 是样品的散射振幅,散射波矢为 $Q = k_f - k_i$,撇号表示材料内部的参量; T_f 为作用后的信号从材料内部向外部传输的出射函数,它是一个与出射角有关的量.根据倒易原理,X 射线的出射函数 T_f 与 T_i 应有相同的函数形式,即

$$T_i = T(\theta_i), \quad (7a)$$

$$T_f = T(\theta_f), \quad (7b)$$

其中的 $T(\theta)$ 函数即为菲涅耳公式给出的透射函数(5b)式.倒易原理在全反射过程中的有效性已被 Becker 等人对 Ge 单晶表面所进行的实验证明^[5],随后 Dietrich 和 Wagner 进行了理论上的说明^[6].

对瞬逝波散射过程已经分别发展了畸变波玻恩近似的准运动学^[7]和动力学^[8,9]散射理论.由于瞬逝波的穿透深度十分有限,表面层产生的散射强度比体结构的散射有 $10^{-4} - 10^{-8}$ 的下降,X 射线散射的运动学理论可以很好地解释实验结果.下面我们介绍基于 X 射线运动学散射理论的考虑,有关动力学理论的处理读者可以参考有关文献的描述^[8,9].

根据运动学散射过程描述,对原子呈三维周期排列的晶体材料,得到的散射强度为

$$|S(Q)|^2 \sim FF^* \quad (N_j, a_j), \quad (8a)$$

$$(N_j, a_j) = \sin^2(N_j Q a_j) / \sin^2(Q a_j), \quad (8b)$$

$$F = \sum_f f_s e^{iQr_s} \quad (8c)$$

其中 a_j 和 N_j 分别为晶体单胞在 j 方向上的长度和样品在 j 方向上拥有的单胞个数, r_s 和 f_s

是 s 原子在单胞中的位置和原子散射因子。

(8)式表明,在 Q 空间中,沿 j 方向衍射强度的极大值分布宽度 $\sim 1/N_j a_j$ 。由于在瞬逝波情况下,X射线的穿透深度决定了只有表面薄层内的原子参与散射过程,于是在倒易空间中散射强度的分布形成垂直于晶体表面的倒易杆^[10],测量沿倒易杆上的散射强度分布,就可探知表层结构在沿表面方向上的变化,特别对多层周期结构,这种测量具有很大的优越性,这促使近年来出射角分辨的 GIXD 方法得到了迅速发展^[4,11],此时(4)式中的穿透深度不仅与入射束的波矢有关,而且还与出射束的波矢有关。

对晶体表面结构的测量方式如图 2(b)所示,散射测量在入射束和反射束决定的平面内进行,这时的衍射面与样品表面有一夹角,满足掠入射条件的单色光波长 $\lambda = 2d \sin \theta$ 可以从同步辐射的连续谱中获得。

由全反射实验技术的特点,我们得到两个与这种实验方法相关的基本条件:

- (a) 光束的宽度小于样品表面的投影;
- (b) 样品的表面平整光滑,粗糙度 $< 1\mu\text{m}$ 。

对全反射过程的理解虽然在许多年以前就已经获得,但只是到了近年,随着强 X 光源特别是同步辐射光源的出现和广泛应用^[12],与全反射技术有关的 GID 实验技术才逐步得到应用和飞速发展。早期是在一般的四圆衍射仪上附加特制的超高真空样品室来完成 GID 的实验测量,后来 Brennen 等人^[13]在美国斯坦福同步辐射实验室(SSRL)专门设计制造了一台基于“Z轴”型四圆衍射仪的 GID 实验装置,如图 3 所示,整个设备(包括真空系统、溅射系统及低能电子衍射和俄歇分析等表面分析手段)放置在一个绕垂直轴的大测角台上,掠入射角即由此台的转动来设定,这种专门设计制造的实验装置的优点是可以在样品制备的原位进行表面分析和 X 射线的 GID 分析。同期 Fuoss 等人^[14]在美国 Brookhaven 国家实验室也发展了一套类似的实验设备,以后在世界各同步辐射实验室相继出现了一些改进型的 GID 实验装置^[15]。在三台大型第三代同步辐射光源(ESRF,APS 和 SPRING-8)上,均建有或计划建造以 GID 实验设备为基础的表面衍射实验站。

作为一种新的研究表面结构的方法,人们首先想到的是用全反射技术来降低基底材料的信号,而只激发表层原子的散射,所以最初的 GIXD 方法较多应用于表面单原子层的结构或表面重构研究。这方面的工作在 Fuoss 等人的综述中有详细的介绍^[15]。已在以下几方面开展了大量的工作:

- (1) 固体表面和界面结构——晶体、超晶格、非晶;
- (2) 表面相变过程——重构、溶解;

图 2 两种 GIXD 实验测量方式^[4]

根据探测方式不同,可以有两种不同的 GID 散射测量方式^[4],一种如图 2(a)所示,在样品平面衍射角 $2\theta_B$ 处测量由材料中这层原子产生的弹性散射 X 射线,此时测到的掠出射光的散射波矢 $k = k_f - k_o$ 主要沿平行材料表面的方向,即衍射和散射强度主要由材料表层平面结构决定,如表面为晶体结构,则布拉格衍射时的衍射面是基本上垂直于样品表面的;另一种

- (3) 液体和液晶表面结构;
- (4) 固体 - 液体界面结构;
- (5) 晶体生长过程;
- (6) 表面、界面原子的运动;等等.

层开始出现,并随温度的升高而增厚,到 - 0.3 时,无序层的厚度达到 500 Å. 根据生长规律的分析还得到,这种超冷熔化形成的表面层并非简单的液体,而是比水的相关性要大得多的一种液体.



图3 “z轴”型 GID 实验装置^[13]

最近几年,随着半导体超晶格、多层膜等人造材料的出现和广泛应用,GIXD 方法逐渐偏重于材料表层和表面下一定深度内界面结构及其随深度的变化等方面的研究.这方面的研究工作可以在大气环境下进行,大大降低了所需设备的费用及难度,从而开始得到广泛的应用.下面我们对近年来出现在《Phys. Rev. Lett.》上的应用 GID 方法开展的研究工作进行介绍.

Ikarashi 等人^[16]利用 GID 和高分辨电子显微术研究了 Si/ Ge 有序界面的原子组态,并观察到了由于界面的有序造成的 Si 和 Ge 原子层附近原子的位移.他们的分析表明,生长过程中 Ge 表面的分凝(segregation)和原子尺度的表面应力在有序界面的形成中起着不同的作用:Ge 表面的分凝造成原子位移,而生长表面在 2 × 1 重构时产生的张力是有序化的原因.

Lied 等人^[17]利用出射角分辨的 GID 实验技术,观察了冰的表面衍射峰在温度从 - 13.48 变化到 - 1.15 时其强度和宽度的变化,如图 4 所示,表明冰表面平面内的平移对称性受到急剧破坏,从 - 13.5 开始,无序表面

图4 出射角 θ_f 分辨 GID 测量的冰表面(100)反射
[实验分别在 - 13.48 (○)、- 9.27 (◇)、
- 6.27 (□)、- 4.46 (△)和 - 1.15 (×)进行.
实线是畸变波玻恩近似理论拟合结果^[17]]

Salditt 等人^[18]将出射角 θ_f 分辨 GID 测量和 X 射线非镜面散射测量相结合,从实验上将 W/ Si 多层膜界面产生的散射和非晶态产生的散射区别开来,如图 5 所示.并根据出射角 θ_f 分辨 GID 测量得到的散射的宽度分布,分析了生长表面动力学粗糙过程中相关函数的变化.

图5 非镜面散射强度随平行平面方向
衍射波矢 Q 的分布
(图中对界面散射的区域给出了不同
相关函数拟合的结果^[18])

Reichert 等人^[19]用 GID 方法研究了在有序-无序转变温度 ($T_c = 663\text{ K}$) 附近 Cu_2Au (001) 表面分凝的动力学过程. 通过对 (20L) 截断杆 (truncation rod) 衍射强度的测量 (见图 6), 表明了 Au 原子在表面分凝的存在以及分凝剖面的振荡行为, 根据振荡指数衰减长度随温度的变化, 证明 Cu_3Au (001) 表面分凝的动力学过程与平均场理论十分符合.

图 6 (20L)截断杆上散射的结构因子随温度的变化 (实线是拟合的结果^[19])

另外, Cai 等人^[20]利用掠入射的实验装置, 观察到了 Au 膜的 X 射线相干散射产生的斑纹 (speckle).

由此可见, X 射线 GID 实验方法已经与隧道扫描显微镜和原子力显微镜一起, 成为近年得到迅速发展和广泛应用的新的表面结构分析方法.

参 考 文 献

- [1] B. E. Warren, X-ray Diffraction, Addison - Wesley Publ. Co., Reading (Mass.) (1969); 黄胜涛, 固体 X 射线学 (一), 高等教育出版社, (1984).
- [2] W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **18**(1979), 6927.
- [3] L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**(1954), 359.
- [4] H. Dosch, *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 2137.
- [5] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and J. R. Patel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 153.
- [6] S. Dietrich and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1469.
- [7] G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 4146.
- [8] A. M. Afanas ev and M. K. Melkonyan, *Acta Crystallogr.*, **A39**(1983), 207.
- [9] P. L. Cowan, *Phys. Rev. B*, **32**(1985), 5437.
- [10] I. K. Robinson, *Phys. Rev. B*, **33**(1986), 3830.
- [11] H. Rhan, U. Peitsch, S. Rugel et al., *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 146.
- [12] H. Winick and S. Doniach (eds.), *Synchrotron Radiation Research*, Plenum Press, New York, (1980); R. Z. Bachrach (ed.), *Synchrotron Radiation Research — Advances in Surface and Interface Science*, Plenum Press, New York, (1992).
- [13] S. Brennan and P. Eisenberger, *Nucl. Instrum. Methods*, **222**(1984), 164.
- [14] P. H. Fuoss and I. K. Robinson, *Nucl. Instrum. Methods*, **222**(1984), 171.
- [15] P. H. Fuoss, K. S. Liang and P. Eisenberger, in *Synchrotron Radiation Research — Advances in Surface and Interface Science*, Vol. 1, ed. R. Z. Bachrach, Plenum Press, New York, (1992), p385.
- [16] A. Lied, H. Dosch and J. H. Bilgram, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3554.
- [17] N. Ikarashi, K. Akimoto, T. Tatsumi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3198.
- [18] T. Salditt, T. H. Metzger and J. Peisl, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2228.
- [19] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosh et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 2006.
- [20] Z. H. Cai, B. Lai, W. B. Yun et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 82.