

薄膜物理及其应用讲座

第十讲 低维材料的 X 射线衍射(I) *

麦振洪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 综合介绍了高分辨 X 射线双晶衍射技术、三轴晶衍射技术及掠入射衍射和全反射技术。着重介绍了这些技术应用于低维材料微结构探测所取得的新进展。

关键词 低维材料, X 射线衍射, 低维材料结构

Abstract High resolution X-ray double-crystal diffraction, triple-axes crystal diffraction, grazing incidence diffraction and specular reflection techniques are summarized. Applications of these techniques to investigate microstructures of low dimensional materials are reviewed.

Key words low-dimensional materials, X-ray diffraction, structure of low-dimensional materials

1 前言

由于单原子层的晶体生长技术的出现和发展,人们可以利用超短周期超晶格进行能带结构的剪裁,把半导体微型化工艺推进到原子、分子的尺度;也可以利用超短周期中不同组元的层间相互作用所产生的新效应,发展新的理论,设计新一代的器件。因此,人工低维材料的出现是 20 世纪材料科学发展的重要标志,它所表现出的生命力不仅是因为它不断揭示出深刻的物理内涵,而且更重要的是所发现的新效应不断地被用来开发新的固态器件,对高技术产业产生深远的影响。

随着器件的小型化、薄膜化和集成化,器件的尺度越来越小,结构越来越复杂。由此,低维材料中的微结构对材料和器件的影响也越来越大。材料各层的成分、厚度、应力分布以及表面和界面状态等都会直接影响材料和器件的性能,需要在原子尺度上对材料微结构品质进行

评估。目前这些检测技术有高分辨 X 射线衍射、高分辨电子显微术、扫描隧道显微技术以及由其衍生的其他显微技术。利用衍射技术检测材料的微结构,要求入射波长为所探测部分的几分之一。高能电子和 X 射线都能满足这一要求,不过,电子与材料的相互作用强,因此被检测的样品只能很薄。相比之下, X 射线与材料的相互作用较弱,从而对样品的要求不很苛刻。电子与 X 射线的另一个重要差别是,电子可以聚焦然后成像,而 X 射线却很难聚焦。X 射线衍射原则上仅给出强度分布。电子和 X 射线从材料中衍射都遵从布拉格定律:

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

这里 d 是衍射面间距, θ_B 为布拉格角, n 是衍射级数, λ 为波长。电子的波长(当加速电压为 200 kV 时,其 $\lambda=0.0026$ nm)远小于 X 射线波长(对铜靶, $\lambda=0.154$ nm),从而决定了两

* 国家自然科学基金资助项目。

1995 年 8 月 9 日收到初稿, 1995 年 11 月 8 日收到修改稿。

者所能探测的尺度的差别。对电子情况,只能测定在很小角度内的应变变化,而对 X 射线情况则相对较大。例如,在最佳条件下,会聚束电子衍射所能探测的最小应变为 10^{-3} — 10^{-4} ,而 X 射线衍射一般为 10^{-5} — 10^{-6} ,甚至可到 10^{-8} 。可以看到, X 射线衍射提供了一种无损、高应变敏感的低维材料微结构的分析方法。

本文扼要介绍几种有关的 X 射线衍射技术,着重对几种重要的低维材料的微结构分析作综合性介绍。

2 X 射线衍射技术概述

下面提及的几种 X 射线衍射技术本刊已作过介绍^[1-3],这里只作概述,以使读者对这些技术有概念性的认识。

2.1 双晶衍射技术^[1]

双晶衍射的原理如图 1 所示,一束特征 X 射线经准直后入射到高度完美的参考晶体 A 上,经晶体 A 反射后, X 射线的单色性和发散

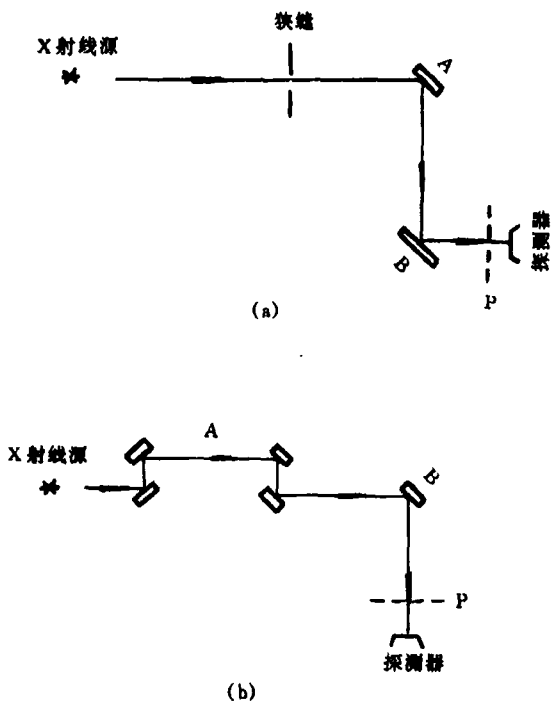


图 1 X 射线双晶衍射示意图
(a) 单晶单色器; (b) 四晶单色器

度都得到明显的改善,然后入射到样品 B 上。如果在探测器前面放置照相底片 P,即可得到样品的双晶形貌图,获得样品表层缺陷的信息。如果样品在选定衍射的布拉格角附近绕垂直入射平面的轴转动,就可获得样品反射强度随角度的变化,即摇摆曲线。为了提高入射 X 射线的平行度和单色性,可用多块晶体代替参考晶体。图 1(b)所示是四晶单色器,可以保证出射的 X 射线角发散度小于 $12''$ 和 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \leq 2 \times 10^{-3}$ 。

双晶衍射摇摆曲线是衍射强度的“一维分布图”,结合理论模拟计算,可以得到低维材料外延膜的成分、厚度、晶格失配、应变以及外延膜相对衬底的倾角等信息。但是,由于双晶衍射摇摆曲线是“一维强度分布图”,因此,很难把样品完美性与应变分开,也很难把样品弯曲与镶嵌结构分开。

2.2 三轴晶衍射技术^[2]

从图 1 可知, X 射线双晶衍射仪是使用开放的探测器,它接收到样品各个方向散射的强度,即沿厄瓦尔德球的积分强度。如果在样品与探测器之间安放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),就成为三轴晶衍射仪,如图 2 所示。单色器和分析器都是高度完美的单晶体,可以是平晶或槽型晶体。

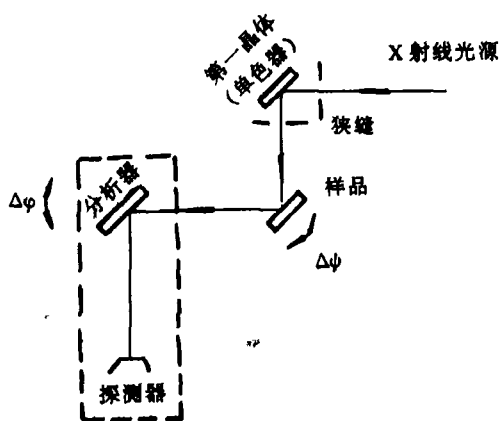


图 2 X 射线三轴晶衍射示意图

从图 2 可知,当单色器、样品和分析器都调

到各自衍射面的布拉格角位置时,三轴晶衍射仪有三种操作方式:(1)固定分析器和探测器,样品在其布拉格角附近转动.可以获得样品中点阵取向差的信息;(2)样品和分析器(连探测器)以1:2的速度扫描.这时探测器接收不到样品不同取向的衍射,但可以接收到不同晶面间距的晶面衍射,得到点阵常数变化的信息;(3)样品设定在其布拉格角附近一定位置,转动分析晶体,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,可分别探测样品中完美部分的动力学衍射和点阵不完美区域的运动学散射或漫散射.

三轴晶衍射可以把样品完美性与应变以及样品弯曲与嵌镶结构等信息分开.

2.3 掠入射衍射和全反射技术^[3]

在 X 射线频率范围内,固体的折射率均略小于 1,当入射 X 射线的入射角小于该固体的临界角 ϕ_c (一般为零点几度)时, X 射线将发生全反射(镜面反射).如果此时伴随布拉格衍射,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.图 3 是掠入射衍射的原理图.图 3(a) 所示衍射束与入射束共面,称为共面几何,即极端非对称布拉格反射几何.图 3(b) 为非共面几何,其反射面与样品表面接近垂直,入射束、反射束与衍射束不共面,但都同表面成一小的角度 ($\sim \phi_c$).

掠入射衍射和全反射对表面和界面内原子位移十分敏感.而且,改变 X 射线的掠入射角,可得到样品不同深度的结构或化学成分的信息.掠入射衍射和全反射可以测定低维材料的层厚、周期和表面、界面粗糙度等信息.

3 低维材料微结构的检测

3.1 单层外延薄膜

最简单的外延结构是均匀单层结构,即在衬底上外延生长一层薄膜,例如在 GaAs 衬底上外延生长一层 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 形成单异质结.当外延层厚度超过临界厚度时,均匀单层异质结构所对应的双晶摇摆曲线比较简单.图 4 是

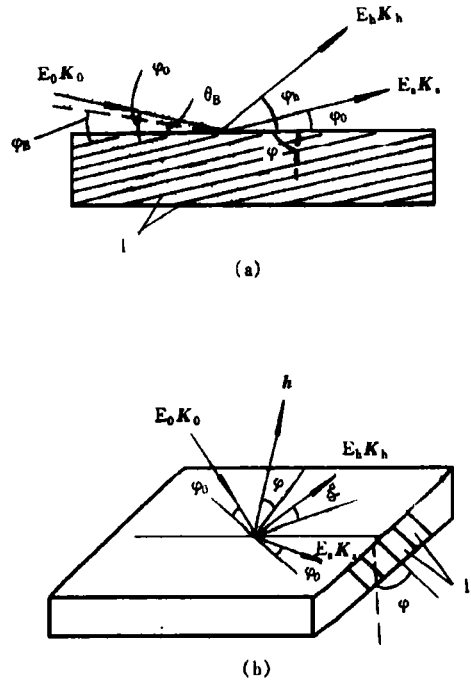


图 3 掠入射衍射原理图

(a) 共面几何; (b) 非共面几何

(l —反射衍射面; φ —衍射面与表面内法线夹角; h —倒易点阵矢量; θ_B —布拉格角; ϕ_B —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 分别为衍射波的振幅、波矢和掠射角; E_r, K_r 和 ϕ_r 分别为全反射波的振幅、波矢和掠射角)

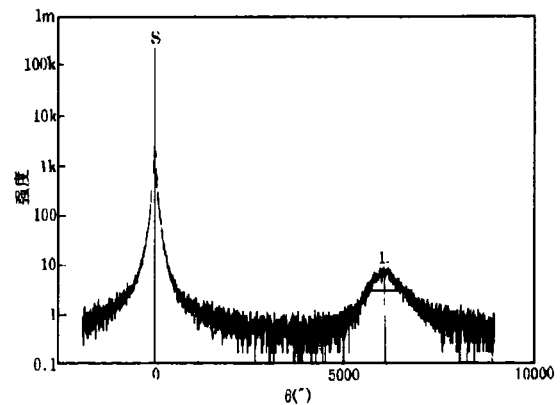


图 4 ZnSTe/GaAs 单层结构 X 射线双晶衍射图

ZnSTe/GaAs 均匀单层结构的 X 射线双晶衍射摇摆曲线.它只包含两个反射峰,分别对应于衬底和处延膜的反射.从两峰的相对位置可

判断其点阵是正失配还是负失配. 对于这种简单结构可以用 X 射线衍射运动学理论直接求解. 从两峰的分角角度差可得到有效点阵失配

$$M^* = \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta_B \cdot \Delta\theta, \quad (2)$$

式中 $\Delta\theta$ 为两峰的分角. 对一元单晶或二元化合物的体材料点阵常数, 可查有关的物理常数资料. 对三元半导体异质膜, 可应用 Vegard 定律从失配参数计算出组分. 例如化合物 $A_xB_{1-x}C$ 的点阵常数为

$$\begin{aligned} a_0 &= xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \\ &= a_{BC} + (a_{AC} - a_{BC})x. \end{aligned} \quad (3)$$

四元材料比较复杂, 化合物 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 的点阵常数为

$$\begin{aligned} a_0 &= xy a_{AC} + x(1-y)a_{AD} + (1-x)ya_{BC} \\ &\quad + (1-x)(1-y)a_{BD}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 a_{ij} ($i, j = A, B, C, D$) 为二元化合物的点阵常数. 要计算其成分必须有其他信息. 例如对 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ 多层膜, 经验指出, 光荧光谱测出的能带宽度只是 y 的函数. 这样, 结合光荧光谱和 X 射线双晶衍射摇摆曲线的分析, 就可给出组分的评价.

近年, 有研究指出, 点阵参数与其组分的关系略微偏离线性. 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 系统, 这种偏离可能对 0.3 Al 含量引起的误差为 2—4%^[4].

当外延膜厚度小于临界厚度时, 由于从外延膜表面和界面反射的 X 射线相互干涉, 摇摆曲线出现干涉条纹. 图 5 为 $\text{ZnSe}(110\text{nm})/\text{GaAs}$

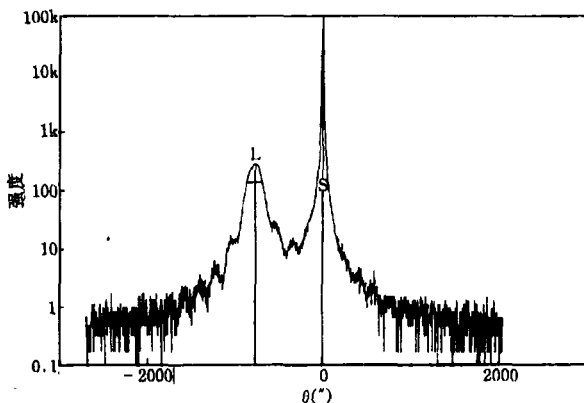


图 5 ZnSe/GaAs X 射线双晶衍射摇摆曲线

GaAs 的 X 射线双晶衍射摇摆曲线, 由图 5 可以清楚地看到干涉条纹. 膜峰与衬底峰的角度差与外延膜 ZnSe 厚度的关系示于图 6^[5]. 从图 6 我们可以看到, 当膜厚小于 160 nm 时, 两峰角度差基本不变, 说明外延膜处于四方晶变. 当膜厚大于 160 nm, 两峰角度差随膜厚增大而减少, 说明外延膜发生部分弛豫. 当外延膜厚度达一定值后, 其点阵参数接近体材料.

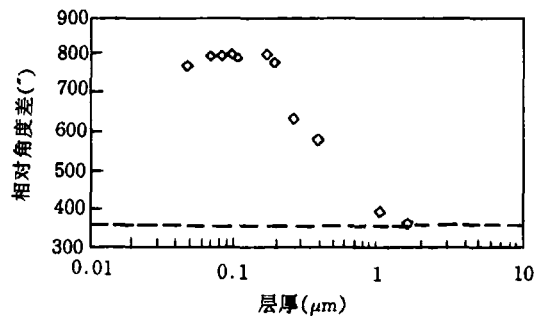


图 6 膜峰与衬底峰的角度差随外延膜 ZnSe 厚度的变化

值得提出, 双晶衍射提供一种精确测定表面取向的方法. 假设样品表面偏离真实的 (001) 面为 ϕ , 那么, 当样品绕表面法线转动时, 在两个不同的角度位置衬底将产生反射, 其对应最大的角度差为 2ϕ . 同理, 若外延膜与衬底有取向差, 旋转样品, 衬底峰与膜峰的角度差将改变, 从而可测出外延膜与衬底的取向差.

应用掠入射衍射技术, 改变掠入射角, 可以得到样品不同深度的结构信息. 图 7 为不同掠入射角氧化铁磁性膜的衍射曲线^[6], 可以看到, 当入射角从 0.312° 增加到 0.325° 时, 四方 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (313) 峰与六方 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (014) 峰的相对强度反转, 揭示了从膜的表面到内部其结构从 α 相到 γ 相.

3.2 多层膜

多层膜材料在实际应用中非常普遍, 多层膜的 X 射线衍射摇摆曲线随膜的结构不同而异, 比较复杂.

ABA 结构是在两层成分相同的限制层中间夹一层成分不同的活性层 B . 由于 B 层的存

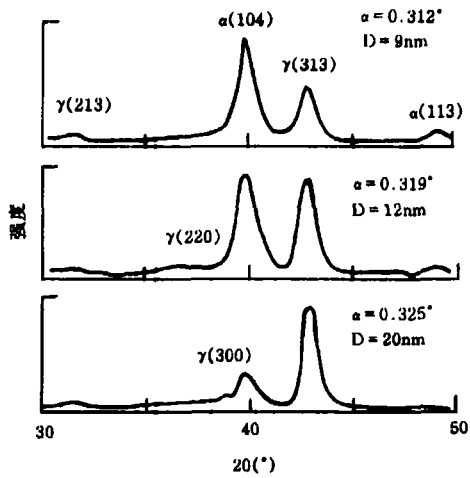


图7 氧化铁磁性膜的掠入射衍射图
(共面几何, $\lambda = 1.83 \text{ \AA}$)

在,从上下 A 层反射的 X 射线将产生一个位相差,从而相互干涉.表现在摇摆曲线上是引起 A 峰劈裂、拐肩或峰位移动. A 峰的精细结构对 B 层的成分和厚度的变化非常敏感.麦振洪等人研究 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 激光异质结构,发现 B 层引起 A 峰不对称劈裂,通过模拟计算得到样品的真实结构参数以及 B 层成分的不均匀^[7].图 8 是 $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnSe}/\text{GaAs}$ ABA 结构的双晶摇摆曲线.对复杂结构的摇

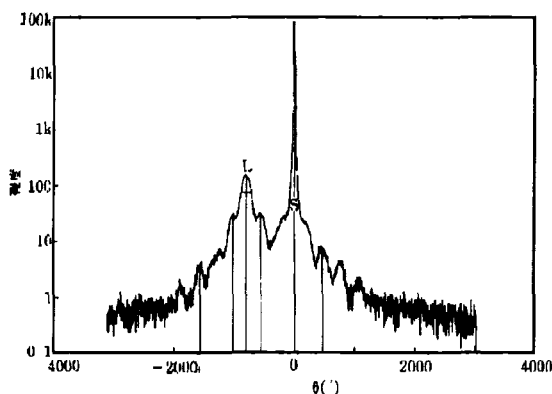


图8 $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnSe}/\text{GaAs}$ 样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线
($\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射, 004 衍射)

摆曲线的模拟,需要用 X 射线衍射动力学理论.理论计算结果表明, B 层成分的变化影响膜峰的位移,而厚度变化影响膜峰的强度.

如前所述,双晶衍射不能把样品的结构完美与弛豫分开,因此很难确定外延膜的精细结构.图 9 是 Si 衬底上外延五层各 100 nm 厚的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 多层膜的双晶和三轴晶衍射曲线, x 值分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 和 0.5.从图 9 可以看到,双晶衍射摇摆曲线中,外延膜峰非常宽,不能分辨出各层的精细结构,而三轴晶衍射曲线则能清楚地分辨五个外延峰,从而可精确确定各层的结构参数.

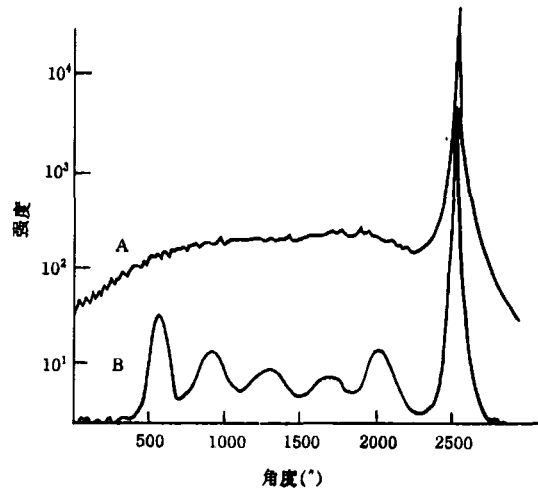


图9 Si 衬底外延五层不同成分的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 多层膜的 X 射线衍射曲线

(a) 双晶衍射摇摆曲线; (b) 三轴晶衍射 $\theta - 2\theta$ 扫描曲线

3.3 周期结构

很多薄膜器件具有周期结构,如超晶格和多量子阱结构等.超晶格是在衬底上周期地交替外延生长两层不同类型的材料而得到.多量子阱结构的生长类似超晶格,但不具有周期性,因而更复杂.这种复杂结构的 X 射线双晶衍射摇摆曲线呈现零级峰和一系列超晶格卫星峰.其振荡周期为

$$T = \frac{\lambda \sin(\theta_B + \psi)}{t \sin 2\theta_B}, \quad (5)$$

其中 t 为超晶格重复周期, λ 为 X 射线波长, ψ 为衍射面与样品表面夹角.应用 X 射线衍射

运动学理论或动力学理论,对摇摆曲线的模拟可得到独立层厚度、平均成分、周期变化、应力状态等信息.值得注意的是,超晶格摇摆曲线各反射峰与点阵常数的差异不具有——对应的关系,它是超晶格各参数的整体效应,在解释和模拟摇摆曲线时必须十分小心.

图 10 中 A 是 15 周期 Ge_xSi_{1-x}/Si 应变超晶格 (113) 双晶衍射实验曲线.可以看到在超晶格卫星峰的低角一侧存在干涉峰.理论模拟表明(图 10 中的 B),超晶格为三明治结构:

1—3 周期和 12—15 周期;

$Ge_{0.294}Si_{0.706}(5.1 \text{ nm})/Si(6.4 \text{ nm})$;

4—11 周期;

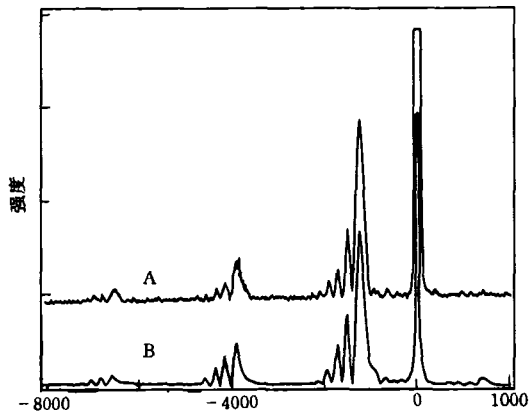


图 10 15 周期 Ge_xSi_{1-x}/Si 应变超晶格双晶衍射图 (A 为实验线,B 为理论曲线)

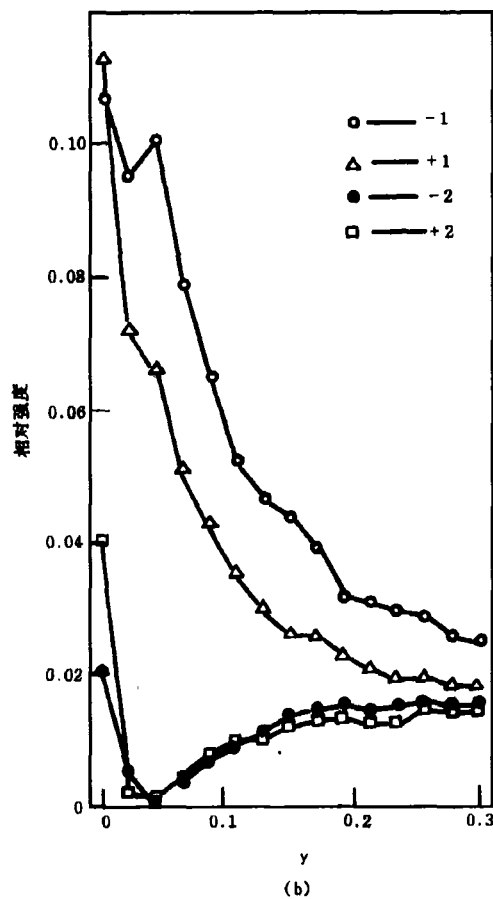
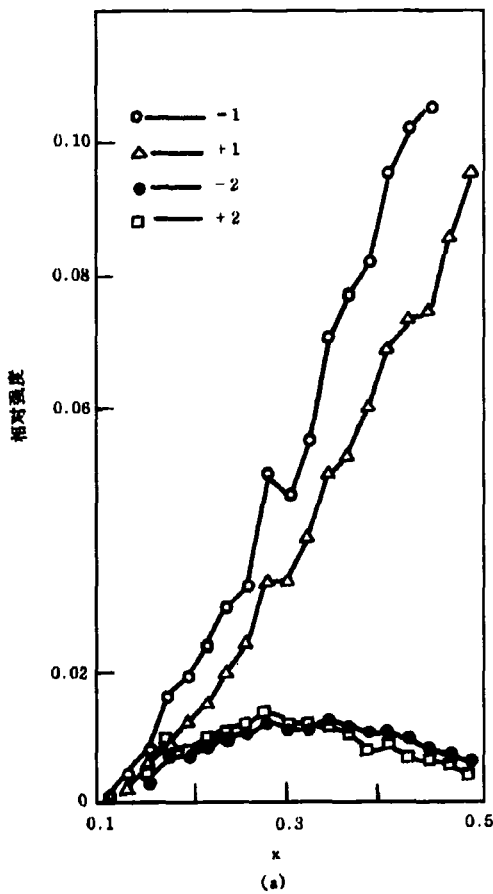


图 11 $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As/GaAs$ 多量子阱 ± 1 和 ± 2 级卫星峰强度随 x 和 y 的变化 (a)随 x 的变化,(b)随 y 的变化

$\text{Ge}_{0.234}\text{Si}_{0.766}(4.7\text{ nm})/\text{Si}(6.9\text{ nm})$.

多量子阱结构有势垒层、浅阱层和深阱层，而势垒层和浅阱层往往是同一种材料而成分不同，因而常规的方法不能确定出它们的厚度和成分。李建华、麦振洪^[8]最近发现多量子阱结构双晶摇摆曲线卫星峰强度随势垒层和浅阱层成分 x 和 y 的变化规律是不同的，从而建立了确定多量子阱结构参数的方法。图 11 所示为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ 多量子阱 ± 1 和 ± 2 级卫星峰强度随 x 和 y 变化。可见 ± 1 级卫星峰的强度随 x 增大而增强，而随 y 的变化恰相反，从而可确定 x 和 y 值。

参考文献

- [1] 麦振洪, 物理, **21**(1992), 181.
- [2] 李超荣, 物理, **23**(1994), 46.
- [3] 崔树范, 物理, **22**(1993), 87.
- [4] K. H. Chang, C. P. Lee, J. S. Wu et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4877.
- [5] I. K. Sou, S. M. Mou, Y. W. Chan et al., *J. Crystal Growth*, **147**(1995), 39.
- [6] T. C. Huang, Research Report of Materials Science, RJ6977(66514), (1989).
- [7] Mai Zhenhong, Cui Shufan, He Chuguang, *Phys. Rev. B*, **41**(1990), 9930.
- [8] J. H. Li, Z. H. Mai, S. F. Cui et al., *J. Crystal Growth* **129**(1993), 532.

(上接第 254 页)

第八个获得了科学家所能获得的最高荣誉——诺贝尔奖金的人，其中包括 O. 张伯伦、E. 塞格雷、G. 塞伯格和 E. 麦克米伦等。

劳伦斯的极大热情和个人品格，使得他的同事以及外界对他表示了深深的敬意。他为人热情，愿意给予帮助。他非常慷慨，不仅让别人使用他的机器，还十分乐意帮助其他地方建造加速器，为他们提供装备、工程图纸、照片、设计方案等。他对那些他曾经为之提供必要的技术手段，从而间接地作出了巨大贡献的工作，从不想从中获取任何荣誉。劳伦斯虽然享有极高荣誉，但一直很谦虚。他在 1940 年诺贝尔授奖仪式讲话中，很谦虚地将他的成就归功于过去和现在的合作者，归功于大学和校外的支持者。他

在谈话中，喜欢用“我们”而不是“我”。他为人随和，有胆识，乐观，行动匆忙，他性格外向并积极乐观。劳伦斯的精神感染着一代又一代的科学家。

参考文献

- [1] E. O. Lawrence and N. E. Edlefsen, *Science*, **72**(1930), 376.
- [2] E. O. Lawrence and M. Livingston, *Phys. Rev.*, **40**(1932), 19.
- [3] L. Alvarez, *National Academy of Science*, **41**(1970), 251.
- [4] [美]赫伯特·蔡尔兹著，陈家宁等译，一个美国天才——回旋加速器之父劳伦斯传，原子能出版社，(1984).