

薄膜物理及其应用讲座

第十讲 低维材料的 X 射线衍射(II)

麦振洪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

3.4 横向周期结构

薄膜制备工艺的不断发 展, 目前已能制备几个原子层厚度的超薄结构, 因此人们越来越关注这些低维结构中的量子限制效应, 如量子线、量子点等. 它们不仅具有丰富的物理内涵, 而且具有巨大的应用潜力. 表面周期结构的周期可以应用光学干涉方法来测定, 但其分辨率受到光波波长的限制, 高分辨 X 射线衍射提供了一种对低维材料横向周期结构高精度、非破坏的测定方法.

3.4.1 皱折的表面

近年来, Tapfer 等人对皱折表面的 X 射线衍射在理论上和实验上都作了研究^[9,10]. 他们应用光刻和腐蚀方法, 在 GaAs 表面刻出深度为 300 nm 周期排列的栅格, 其栅格形状分别为长方形和锯齿形. 图 12 为两样品的双晶 X 射线衍射图. 从图 12(a) 可以看到, ± 4 级栅格卫星峰对称地分布在 0 级峰两边, 而 ± 3 级峰被抑制. 在图 12(b) 中, 没有峰被抑制, 但卫星峰强度明显地弱了. 这种现象如果采用掠出射衍射几何会更明显. 说明栅格的形状强烈地影响 X 射线衍射强度分布.

实验的 X 射线衍射曲线可用 X 射线衍射运动学理论结合光学夫琅和费衍射来解释. 令 L 为栅格周期, d 为栅格宽度, 从理论计算可得栅格 $\pm n$ 卫星峰的周期为

$$L = \frac{|\bar{n} - n| \lambda \cos(\theta_B - \psi) \sin \beta}{\Delta \theta \sin(2\theta_B)}, \quad (6)$$

其中 $\Delta \theta$ 为两卫星峰的角度差, β 为栅格与衍射平面的方位角. 从(6)式可知, 当 $\beta = 0$ 时, 即栅格与衍射平面平行时, $L = 0$, 即卫星峰消失. 当 $L = md$, m 为整数时, 即衍射强度的干涉项

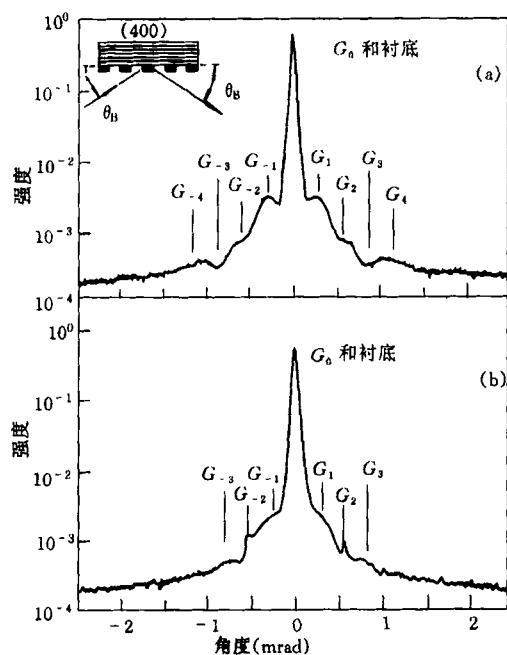


图 12 皱折表面 GaAs 004 衍射的 X 射线双晶衍射图
(a) 长方形栅格; (b) 锯齿形栅格.

极大值的角度等于衍射项极小值的角度时, m 阶卫星峰将受到抑制, 甚至消失. 当 m 不为整数时, 所对应的卫星峰将不对称. 从(6)式可得到长方形栅格的周期为 490nm, 它的衍射谱 ± 3 级峰受抑制, 从而得到 $d = \frac{L}{3} = 163\text{nm}$. 对锯齿状栅格, 其 $L = 480\text{nm}$.

X 射线衍射测定的周期精度误差约为 0.5%, 栅格周期越小, 卫星峰间隔越宽, 精度越高.

3.4.2 量子线

图 13 为 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ 量子线结构的 GaAs(200) 衍射附近的 X 射线双晶衍射图. 其衍射几何为: (a) 量子线垂直于衍射平面; (b)

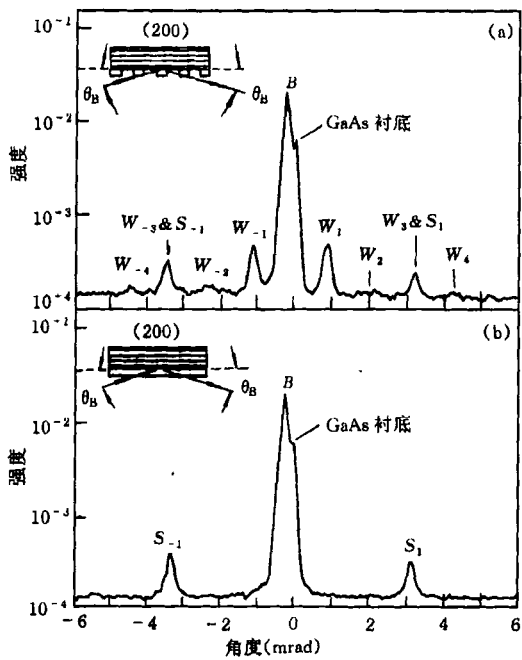


图13 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ 量子线的 X 射线双晶衍射图
(a) 量子线垂直于衍射平面; (b) 量子线平行于衍射平面

量子线平行于衍射平面. 样品是用 MBE 方法在 $1\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 缓冲层上生长 25 周期 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 的量子阱. 从图 13(a) 可看到量子线的卫星峰 (标以 $W_{\pm n}$) 和量子阱的卫星峰 (标以 $S_{\pm 1}$), ± 3 级量子线峰与 ± 1 级的量子阱峰重合. 由 (6) 式可知, 图 13(b) 的衍射几何观察不到量子线卫星峰, 而只观察到量子阱的峰. 计算得到量子线周期为 282 nm . 从 (422) 衍射图中得到量子线的宽度约为 60 nm .

3.4.3 量子点

量子点是由尺度很小的单元周期排列而成, 因此在样品表面平面的 x 和 y 方向都有周期性. 图 14 是 GaAs 量子点结构的 (004) 衍射 X 射线双晶衍射图. 从图 14(a) 可分辨 ± 7 级的卫星峰, 从卫星峰间距可得到量子点的周期 $L_x \sim 505\text{ nm}$. 图 14(b) 的衍射几何是量子点排列与衍射平面成 45° 角. 由于量子点在此方向排列周期增大, 只观察到 ± 5 级卫星峰. 同样, 可得到此方向周期约 $L_{xy} \sim 715\text{ nm}$, 从衍射几何可知 $L_{xy} = \sqrt{2} L_x$. 两方向的测定符合较好.

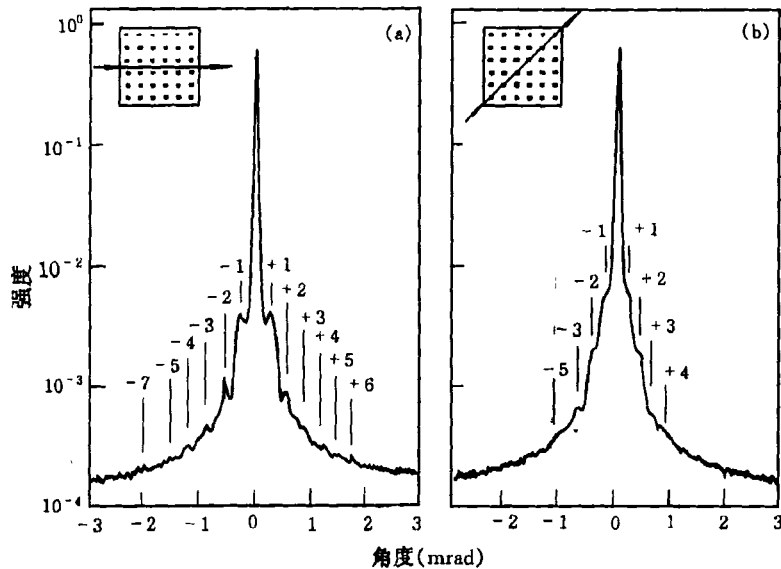


图14 GaAs 量子点结构 X 射线双晶衍射图
(a) 量子点排列平行衍射平面; (b) 量子点排列成 45° .

3.5 散射强度二维分布图

如果纪录三轴晶衍射中样品或分析器在布拉格衍射附近一系列位置的散射强度,即得到该布拉格衍射倒易点附近的散射强度的二维分布图.从散射强度二维分布图可以得到样品在倒易点阵附近微结构的更多信息.

图15是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1-y}/\text{LaAlO}_3$ 的 X 射线三轴晶衍射在 $\text{LaAlO}_3(002)$, $\text{YBCO}(006)$ 倒易点附近的散射强度二维分布图.从图中可以看到

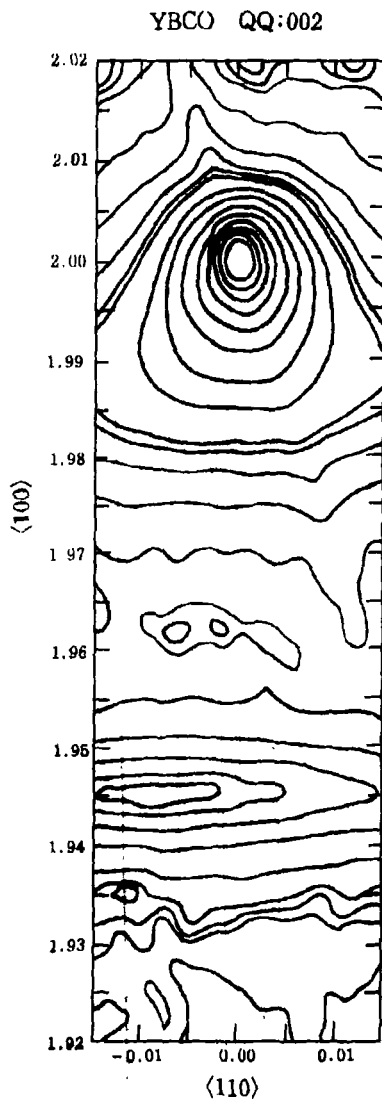


图15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1-y}/\text{LaAlO}_3$ 的 X 射线散射强度二维分布图

两个峰,一个在 $(0,0,2)$ 处,对应于衬底 (002) 反射,另一个在 $(-0.0075,0,1.945)$ 处,对应于超导膜 (006) 反射.从两个散射中心在 $[001]$ 方向的分离值,可得知膜与衬底的点阵失配较大,超导膜几乎完全弛豫,从两散射中心在 $[110]$ 方向延伸很长,说明超导膜存在较严重的取向差缺陷如镶嵌结构.

3.6 表面、界面粗糙度

大量研究表明,多层膜和超晶格器件表面、界面粗糙度会影响其物理性能,例如磁性多层膜的磁阻强烈地依赖于生长方法, Parkin 报道^[11].用磁控溅射法制备的 Co-Cu 多层膜室温磁阻超过6%,而同样结构的 Co-Cu 多层膜室温磁阻低于此值. Fullerton 等人指出,界面粗糙度能使 Fe/Cr 超晶格巨磁阻效应增强^[12].因此,应用掠入射衍射或全反射测定多层膜和超晶格材料表面、界面的粗糙度越来越引起人们的重视.

图16为10周期 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格的反射率曲线.可以看到反射强度随入射角增大而迅速减少,在反射率曲线上有7级布拉格峰,从峰的位置可以确定超晶格的周期.在布拉格峰之间还存在干涉条纹(Kiessig 条纹),从其周期可确定超晶格的总厚度.理论模拟反射率曲线可得到样品的结构参数为 $x = 0.1$, $t_1 = 4\text{nm}$ 和 $t_2 = 13\text{nm}$.由于 Ge 和 Si 的点阵失配较大,造成界面粗糙度很大,改善界面状态的一种工艺是掺 Sb 表面激活剂.图17是在图16第三级峰的横扫描,比较图16和图17可知,掺 Sb 样品的布拉格峰比较锐,强度较高,漫散射背底低.说明掺 Sb 样品界面状态比较好.对图17的理论模拟得到表面粗糙度 σ 及相干长度 ξ . 其值为:对掺 Sb 样品, $\sigma = 0.87\text{nm}$, $\xi = 65\text{nm}$;而对未掺 Sb 的样品, $\sigma = 1.42\text{nm}$, $\xi = 4\text{nm}$.可见掺表面激活剂后,表面状态有明显改善.

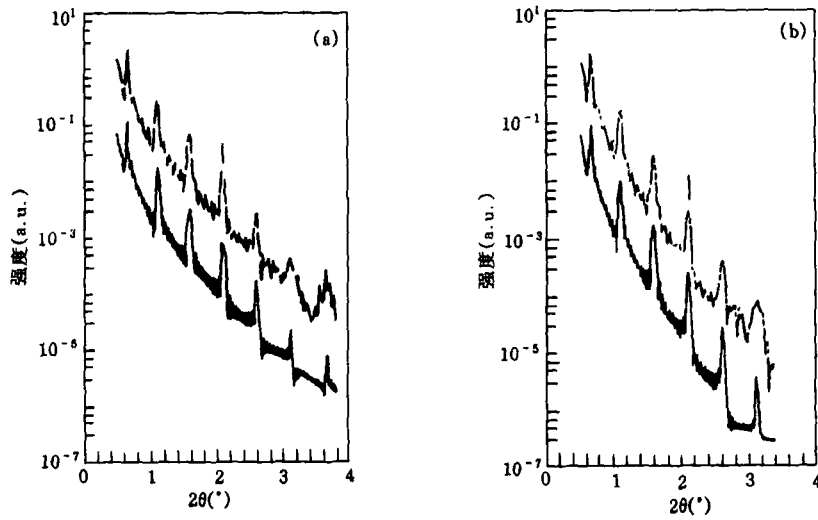


图16 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格的反射率曲线
(a) 掺 Sb 表面激活剂, (b) 未掺 Sb

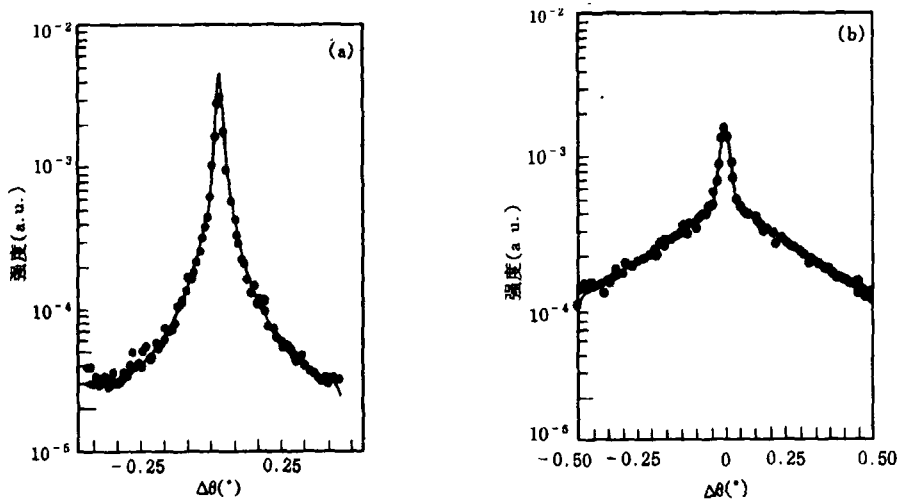


图17 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格倒易空间横扫描
(a) 掺 Sb, (b) 未掺 Sb

3.7 分层形貌

如果在双晶衍射仪或三轴晶衍射仪的探测器前放置一个照相底盒,分别在衬底峰和选定的外延膜峰上照相,记录其强度二维分布,即可得到高分辨的衬底和外延膜的 X 射线形貌图。

分层形貌图可分别得到衬底和外延膜的微结构、微缺陷分布以及衬底的缺陷如何延伸到外延膜等信息。麦振洪等报道了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构的 X 射线分层形貌所观察到衬底和外延膜上的不同微缺陷^[13],如图18所示。

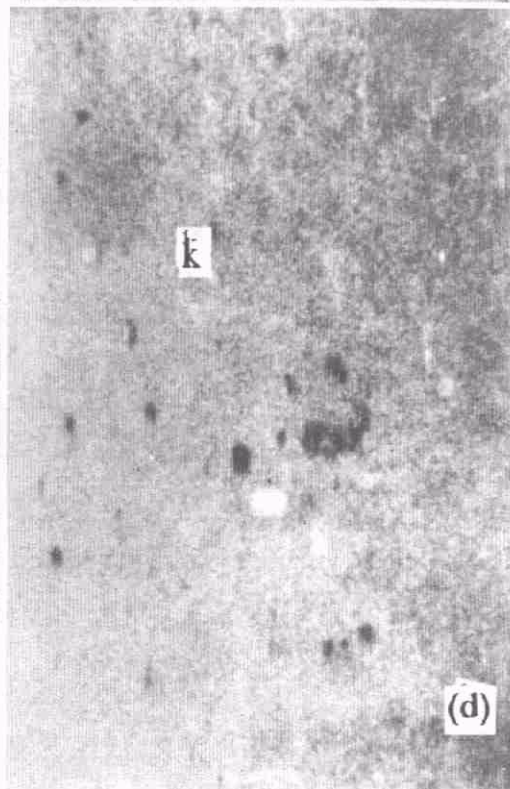
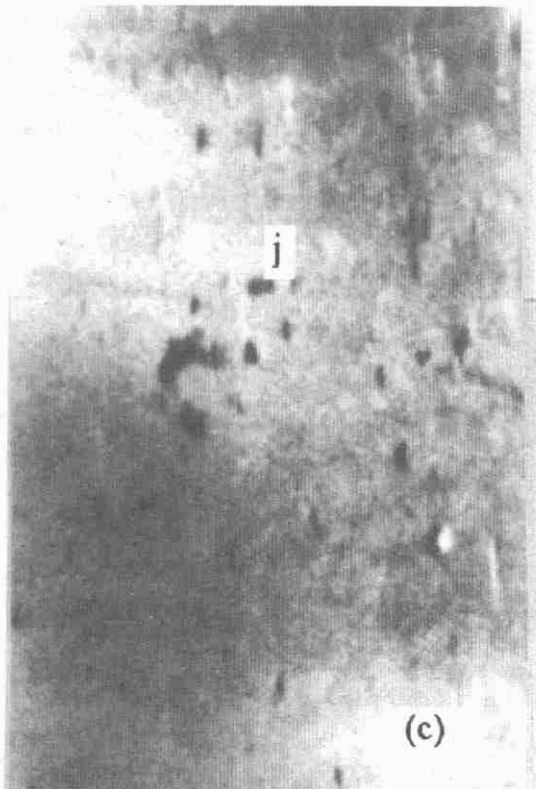
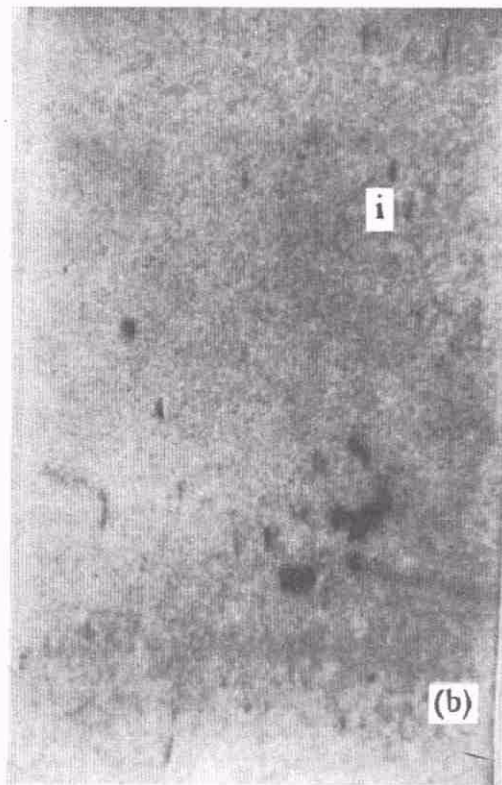
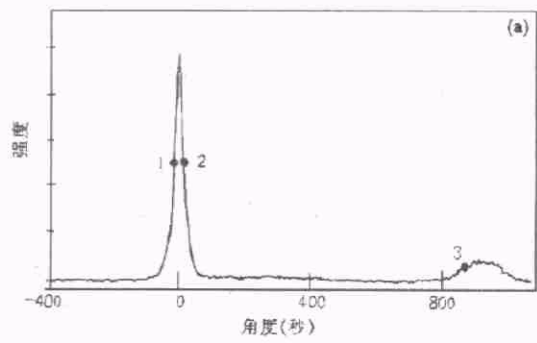


图18 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构的 X 射线分层形貌图

(a) X 射线双晶衍射摇摆曲线; (b), (c) 和 (d) 分别在 (a) 中 1, 2 和 3 位置上拍照的 X 射线形貌图

4 结束语

高分辨 X 射线衍射技术可以在原子水平测定低维材料的结构完美性,提供其结构完美性的信息.它不但大大缩短了新材料的探索周期,而且加深了对材料微结构及其对物理性能影响的认识.同时,高分辨 X 射线衍射技术的发展,推动了低维 X 射线衍射理论的发展.正是事物的这种相互作用,推动着当今科学技术的不断进步.可以肯定,随着各种性能优异的低维材料的出现和应用日趋广泛,高分辨 X 射线衍射技术将越来越显示其重要作用.

致谢 作者感谢吴兰生同志的大力协助.

参 考 文 献

- [9] L. D. Caro, P. Sciacovelli and L. Tapfer, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 34.
- [10] L. Tapfer, G. C. La Rocca, H. Lage et al, *Applied Surface Science*, **60/61**(1992), 517.
- [11] S. S. P. Parkin, Z. G. Li and D. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2710.
- [12] E. E. Fullerton, D. M. Kelly, J. Guimpel et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 859.
- [13] 麦振洪、王超英等, *中国科学 A 辑*, **24**(1994), 44.

(上接第 297 页)和密度,最终也才有可能控制金刚石薄膜生长,实现异质外延.

参 考 文 献

- [1] W. Zhu et al., *Proc. IEEE*, **79**(1991), 921.
- [2] 杨国伟, *激光与红外*, **23-3**(1993), 21.
- [3] 杨国伟, *微电子学*, **23-3**(1993), 41.
- [4] C. P. Klages, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 513.
- [5] K. Hirabayashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1815.
- [6] T. Hartnett et al., *J. Vac. Sci Technol. A*, **B**(1990), 2129.

- [7] S. Yugo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1036.
- [8] B. R. Stoner et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 698.
- [9] X. Jing et al., *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3438.
- [10] B. R. Stoner et al., *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 11067.
- [11] S. Ojika et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L240.
- [12] M. Katoh et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), L194.
- [13] J. Yang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 3203.
- [14] S. Yugo et al., *Diamond Rel. Mater.*, **1**(1992), 929.
- [15] S. Frederick et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1993), 210.
- [16] M. Y. Mao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 16.