

# 薄膜和多层膜的 X 射线散射方法与应用\*

张爱梅 吴小山<sup>†</sup>

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系 210093)

**摘要** 文章主要介绍了几种 X 射线散射技术,包括 X 射线小角反射技术、X 射线漫散射技术、掠入射 X 射线衍射和多晶薄膜的小角衍射技术。通过具体的事例说明这些 X 射线散射方法在薄膜研究中的应用。

**关键词** 薄膜 X 射线散射 微结构

## X-ray scattering methods for films and multilayers and their applications

ZHANG Ai-Mei WU Xiao-Shan<sup>†</sup>

(Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** Several X-ray diffraction/scattering techniques, including grazing incident X-ray reflectivity, transverse X-ray diffuse scattering, grazing incident X-ray diffraction and X-ray small-angle diffraction, for the characterization of films and multilayers are described. Three examples are given to show the application of these methods.

**Keywords** film, X-ray scattering, microstructure

### 1 引言

薄膜和多层膜因为其特殊的物理效应而成为现代器件的材料基础。薄膜和异质结构能够表现出多种独特的物理性质,涉及光、电、磁、热等众多体系。如磁/非磁多层膜系统具有巨磁电阻效应(GMR),半导体的超晶格表现出特殊的能带结构,而介电常数调制的超晶格能够表现出特殊的光学性质。对人工薄膜材料,薄膜的厚度、质量、生长方法、工艺及生长参数等是影响其物理性质的关键因素。例如,在 GMR 材料中,非磁层的厚度和界面的微结构决定了 GMR 的大小,又如 Co/Cu/Co 自旋阀,不同的生长条件导致完全不同的结果<sup>[1-3]</sup>。因此,对薄膜微结构的研究,一方面可以对薄膜生长提供依据,另一方面对薄膜性能的物理机制提供基础。薄膜微结构包括的内容很丰富,主要任务由图 1 给出。

X 射线是一种高频电磁波,含有电场分量和磁场分量。当 X 射线照射到材料上,材料中的组成基本单元如核子、电子、库仑场、磁矩等对 X 射线产生散射,由于散射截面的巨大差异,通常我们只考虑材料中电子对 X 射线的散射。当 X 射线被散射时,散射波与入射波中满足相干条件的波互相干涉,在特定的方向上互相加强,散射强度的空间分布决定于晶体中各组成原子的种类及其分布。对散射强度空间分布的分析可以构造材料中电子分布的信息——周期性、短程周期性或无序等,从而可以得到材料的微结构信息。X 射线衍射/散射方法是目前研究材料结构最为广泛、行之有效、无损的测量方法。

\* 国家自然科学基金(批准号:10474031,10523001)和教育部新世纪人才基金(批准号:NCET-04-0463)资助项目  
2007-02-17 收到初稿 2007-04-26 收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人, Email: xswu@nju.edu.cn

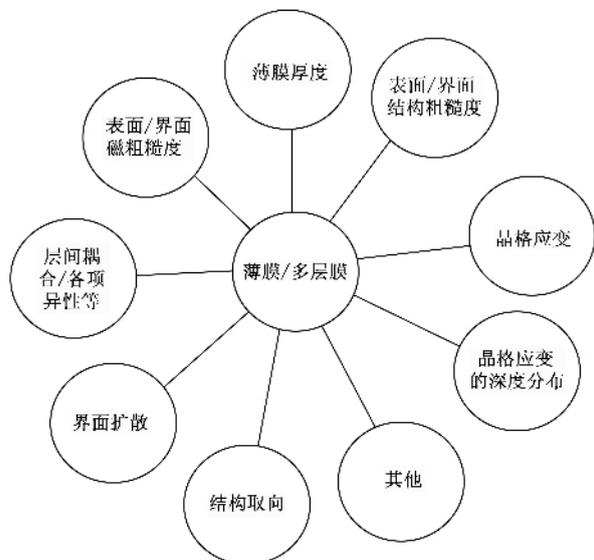


图1 薄膜微结构表征的主要任务(图中的“其他”包括薄膜中晶粒大小、结晶度、径向分布函数等)

## 2 X 射线散射测量薄膜微结构的基本原理和实验方法

对于人工薄膜材料所对应的是样品表面附近若干个原子层内的电子密度分布情况,如对于人工多层膜结构,每层仅数个原子层,而层内原子的分布可能对应原来的长程结构,即周期性或非周期性。在倒易空间则对应一个倒格点附近叠加的人工周期结构,即我们所关注的倒格原点附近电子密度的分布情况。所研究的散射强度分布在倒格原点附近三角区域内(见图2中白色区域)。灰色区域表示散射的X射线被样品吸收或散射线向样品内部传播,探测的散射强度为零。图2中给出散射可以探测的边界(三角形的两腰)、镜面反射区(角平分线)、偏轴扫描范围(偏离角平分线的斜线)、横向漫散射区(水平线)等。掠入射X射线散射技术常被用来探测散射三角形的强度分布(见图2),它不仅可以得到非晶薄膜的表面/界面的微结构,对其他薄膜(包括含单晶外延薄膜、多晶薄膜、部分结晶薄膜、无机薄膜、有机薄膜,甚至是固体与液体的表面/界面)的微结构都可以很好地表征,因此是一种很有效的薄膜微结构表征方法。

图3是X射线散射测量的几何光路示意图,其中掠入射角为 $\alpha$ ,探测器角度为 $\beta$ 。 $\alpha < 0$ 时,对应图2中三角区左下方的灰色区,即入射光从样品表面左下方入射探测的散射强度为零的区域; $\beta < 0$ 时,对应图2中三角区域右下方的灰色区域,即探测

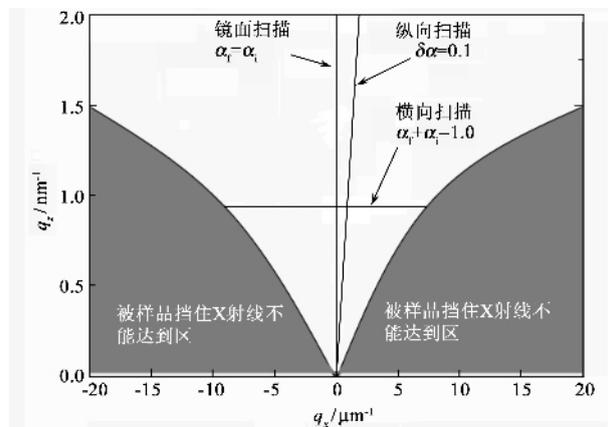


图2 掠入射X射线散射强度分布图

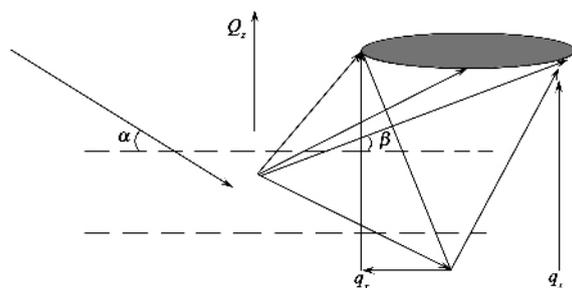


图3 掠入射X射线反射的光路示意图

器在样品的右下方,散射光向晶体内部传播,探测的散射强度为零; $\alpha = \beta$ 时对应镜面反射,即图2中三角形的角平分线区域,主要探测样品表面法向电子浓度分布的关联特性; $\beta - \alpha = \delta$ 时( $\delta$ 通常为某一设定值,如 $0.1^\circ$ ,对应偏置漫散射测量),对应图2中镜面反射区边缘的区域,主要探测不平整界面漫散射对镜面反射的贡献,即镜面反射中的漫散射成分通常需要在镜面反射数据中加以扣除; $\beta + \alpha =$ 固定值,对应横向漫散射测量,即通常的摇摆曲线,主要探测表面/界面电子浓度分布的横向关联特性。根据以上几何关系,我们可以给出散射矢量沿表面法向的分量和沿表面方向的分量:

$$q_z = \frac{2}{\lambda} \cos\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right), \quad (1)$$

$$q_x = \frac{2}{\lambda} \sin\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \sin\left(\frac{\beta - \alpha}{2}\right). \quad (2)$$

通过测量散射矢量的分布,就可以得到散射矢量所对应的强度分布。通常X射线散射和衍射对于厚度从原子尺度到几十微米的薄膜是灵敏的。根据实际需要,可以采用多种分析薄膜微结构X射线散射方法,主要有(1)薄膜的厚度、表面、界面微结构分析的X射线小角反射方法和漫散射技术;(2)确定外延薄膜晶格应变深度分布的掠入射X射线

衍射方法 (3) 多晶薄膜物相分析的 X 射线小角衍射方法 (4) 外延薄膜晶格应变的对称  $\omega/2\theta$  几何和非对称几何摇摆曲线测量方法。下面具体介绍几种常见的薄膜的 X 射线散射方法及应用。

### 2.1 X 射线小角反射 (GIXR)

X 射线小角反射是一种小角度 ( $2\theta < 15^\circ$ ) 的  $\theta/2\theta$  测量方式,扫描方式等同于 XRD 的  $\theta/2\theta$  扫描。探测的是样品表面法向电子浓度分布的关联特性。探测得到的是 X 射线的强度随入射角的变化曲线,并可运用 X 射线动力学理论对实验测量曲线进行数值模拟,获得有关薄膜和多层膜厚度、表面和界面平均粗糙度以及粗糙度的关联特性。该方法可以用来研究外延、多晶、非晶薄膜和多层膜的微结构。

在倒易空间中, X 射线镜面反射率的测量可表示为  $q_x = 0$ , 沿  $q_z$  方向进行扫描(图 2 中的角平分线)。X 射线在界面处发生反射是由于各层介质对 X 射线的折射率不同。对单层膜,其反射率的振幅可表示为

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{iqt}}{1 + r_1 r_2 e^{iqt}}, \quad (3)$$

其中  $r_1$  和  $r_2$  分别为薄膜的上表面(薄膜和空间)和下表面(薄膜和衬底)的 Fresnel 系数。 $q$  为入射光和反射光的波矢差。Kiessig 干涉条纹的最大值出现在  $e^{iqt} = 1$  处。如果不考虑吸收因素,则可以利用 Kiessig 条纹间距  $\Delta q$  近似求出膜厚为

$$t \approx \frac{2\pi}{\Delta q}. \quad (4)$$

对多层膜系统, Parratt<sup>[4]</sup> 最早给出了多层膜反射率的叠代计算方法。考虑如图 4 所示的多层膜系统,单束平面波 X 射线以小角度  $\theta_0$  投射到多层膜表面。图中给出了第  $j$  层和第  $j+1$  层界面的反射情况,  $K_{i,j}$ 、 $K_{r,j}$  分别是第  $j$  层入射波矢、反射波矢,  $\theta_j$  为第  $j$  层的入射角(近似等于  $\theta_0$ ),图中未画出透射波。记  $R_j = E_{r,j}/E_{i,j}$  为第  $j$  层反射波与入射波振幅之比,可以写出:

$$R_j = \frac{r_j + R_{j+1} e^{-i2k_{z,j+1}d_{j+1}}}{1 + r_j R_{j+1} e^{-i2k_{z,j+1}d_{j+1}}}, \quad (5)$$

式中  $r_j = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$  是第  $j$  层和第  $j+1$  层间理想界面的

Fresnel 系数,  $k_{z,j} = \frac{2\pi}{\lambda} (n_j^2 - \cos^2 \theta_j)^{\frac{1}{2}}$  是第  $j$  层的波矢沿  $Z$  方向的分量,  $n_j$  和  $d_j$  分别是第  $j$  层介质的折射率和厚度。如果基片可以看成无限厚层(远大于

X 射线的穿透深度),从而  $R_N = r_N$  经逐步叠代,可以给出总的反射振幅  $R_0$ ,而  $|R_0|^2$  代表了多层膜表面的小角度镜面反射率。

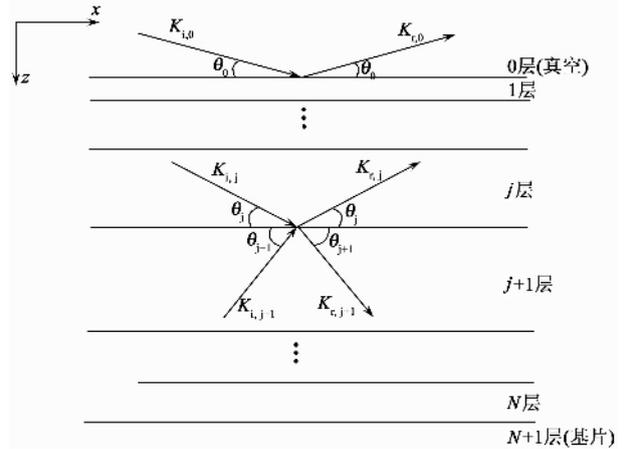


图 4 X 射线在多层膜表面和界面的反射光路示意图(透射线未标出)

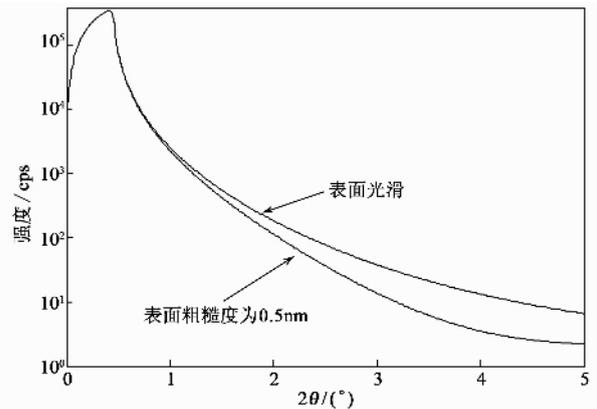


图 5 衍射强度随粗糙度变化示意图(图中 cps 是强度单位,表示每秒计数)

GIXR 对表面和界面的平均粗糙度很敏感。如果表面是理想表面,没有粗糙度,则 GIRD 在高角(大于临界角)的反射强度正比于  $\theta^{-4}$ ;随着界面粗糙度增加,反射强度远低于  $\theta^{-4}$ ,如图 5 所示。图 6 是典型的 GIXR 曲线。图中宽的高强度峰对应多层膜一维周期结构的布拉格衍射,强度低的峰对应由薄膜总厚决定的单周期衍射峰,也称之为 Kiessig 条纹<sup>[5]</sup>。运用动力学理论对薄膜和多层膜的掠入射 X 射线反射率数据  $|R|^2$  进行数据拟合,可以获得薄膜各亚层的厚度、表面和界面粗糙度,但是不能区分具有大原子序数、低密度材料和小原子序数、高密度材料反射的差异。近年来, X 射线小角反射技术被成功地应用于液相表面的研究,包括漂浮在水面的油脂单层膜、蛋白质/油脂单层膜系统和聚合物分子单层膜等<sup>[6]</sup>。

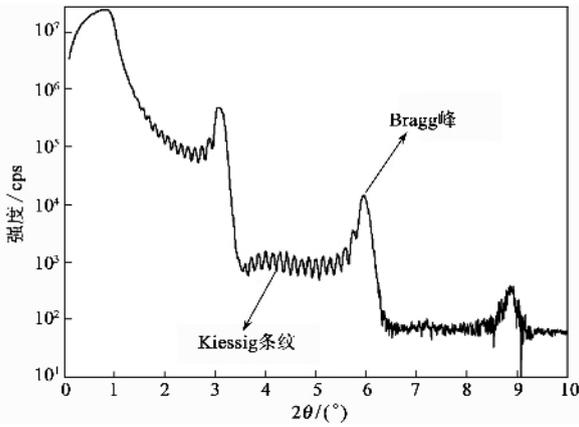


图6 Si衬底上沉积的Ta/Al周期多层膜的GIXR谱

## 2.2 X射线漫散射技术

薄膜、多层膜表面和界面的几何粗糙度起伏导致漫散射,即在镜面反射以外的其他方向的散射强度不为零。漫散射在空间的角分布与薄膜表面/界面电子浓度的涨落有关,因此,通过测量X射线漫散射强度分布,可以获得薄膜表面或界面处电子浓度分布的信息,即粗糙度信息。X射线漫散射就是指表面和界面的傅里叶变换在 $q_x, q_y \neq 0$ 的倒易空间(衍射空间)强度分布(图2中的偏离角平分线的斜线和平行于 $q_x$ 轴的横线)。处理X射线漫散射问题的关键是如何用数学语言描述表面和界面的形貌并从理论上与漫散射强度联系起来,通过对强度数据的处理,给出表面和界面在介观尺度上的无序、涨落和不均匀性的统计信息。

实验中漫散射的测量通常是进行摇摆曲线或倒易空间的 Mapping 测量而获得。对摇摆曲线测量,即 $2\theta$ 保持不变,进行 $\theta$ 扫描。在倒易空间中倒易矢量的两个分量表示为<sup>[7]</sup>:

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [(n^2 - \cos^2\theta_1)^{\frac{1}{2}} + (n^2 - \cos^2\theta_2)^{\frac{1}{2}}], \quad (6)$$

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos\theta_1 - \cos\theta_2), \quad (7)$$

式中 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 分别是入射线和散射线相对于样品表面的角度, $\frac{2\pi}{\lambda}$ 是入射波矢和散射波矢的大小, $n$ 是材料对波长为 $\lambda$ 的X射线的折射率。当 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 均很小时, $q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\theta$ 为常数, $q_x$ 发生变化。人们把这种扫描方式也称为横向扫描(transverse scan)。

漫散射测量还有另外一种方法: $\theta_1 - \theta_2 =$

$\text{Const} \neq 0$ 进行 $\theta/2\theta$ 扫描。当 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 均很小时, $q_x = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2)(\theta_1 - \theta_2)$ ,  $q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\theta_1 + \theta_2)$ ,所以 $q_x = (\theta_1 - \theta_2)q_z$ 。这种漫散射扫描方式通常被称为纵向扫描(longitudinal scan),有时也称为偏置 $\theta/2\theta$ 扫描(offset  $\theta/2\theta$ scan)。主要探测不平整界面对镜面反射的贡献,即镜面反射中包含的漫散射成分,因此在镜面对称数据分析中要扣除。

目前大多采用玻恩近似(BA)或畸变波玻恩近似(DWBA)处理X射线漫散射问题,文献[8—15]详细地讨论了相关的理论要点和处理方法,本文不准备对此详细介绍,仅说明两个参数的含义:横向相关长度 $\xi$ 和分形指数 $h$ 。玻恩近似以高度-高度相关函数(height-height correlation function)描述表面和界面的粗糙度涨落在二维平面内的分布情况,引入指数 $\xi$ 表征粗糙度的横向相关长度。 $\xi$ 越大,表示表面和界面的高度起伏越平缓。分形指数 $h$ 与表面的分形维数 $D$ 的关系为: $D = 3 - h$ 。指数 $h$ 决定表面是否粗糙。一般说来,小的 $h$ 值意味着极其粗糙的表面,而 $h$ 趋于1时表明表面具有平滑的起伏。图7是一个利用DWBA计算得到的漫散射曲线。由图7可以看出,在入射角和出射角等于临界角时出现两个散射峰,通常称为Yoneda散射峰,最早是由Yoneda在实验中发现而得名<sup>[16]</sup>。对此峰的解释是:由于在临界角附近,X射线对介质的穿透深度小,在表面的电场达到入射电场的极大值,导致一个极大的漫散射。Yoneda散射峰相对于镜面反射峰对称出现是倒易原理<sup>[17]</sup>的一种表现。

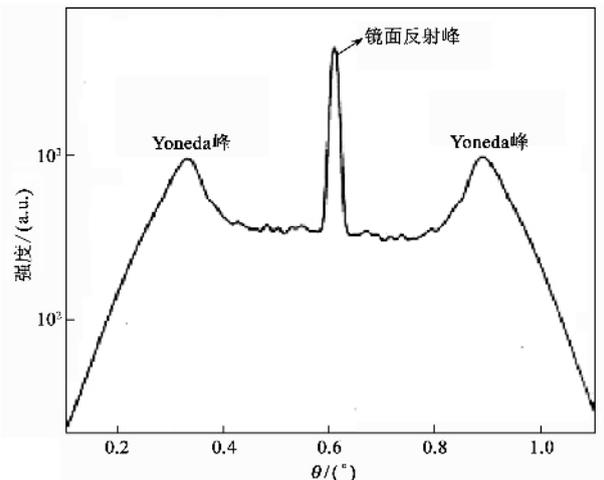


图7 利用DWBA计算得到的漫散射曲线

## 2.3 掠入射X射线衍射(表面衍射)技术

通常X射线在材料中有大的穿透深度,常规的

X 射线结构分析技术是建立在较大穿透深度下材料中电子散射、干涉的平均结果。X 射线结构分析对表面微结构不甚灵敏。当单色 X 射线束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 射线电场只分布在表面下很浅的表层, 其指数衰减深度随入射角而改变, 范围从几个埃到几千埃。这时只有表层附近的原子与 X 射线相互作用, 可以获得材料表层原子分布信息, 这种 X 射线散射技术即为掠入射 X 射线衍射技术( GIXD )。

波长为  $\lambda$  的 X 射线在材料中的折射率为<sup>[16]</sup>

$$n = 1 - \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 (f_0 + f' + i f'') = 1 - \delta - i\beta, \quad (8)$$

其中

$$\delta = \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 (f_0 + f'), \quad (9)$$

$$\beta = \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 f'' = \frac{\mu}{4\pi} \lambda, \quad (10)$$

式中  $r_e = e^2/mc^2$  是电子经典半径,  $N_A$  是阿伏伽德罗常数,  $A$  是平均原子量,  $\lambda$  是 X 射线波长,  $\rho$  是质量密度,  $f_0$  是原子散射因子, 表示原子对 X 射线的散射能力,  $f'$  和  $f''$  分别是  $f_0$  的色散和吸收修正项。  $\mu$  是材料对 X 射线的线吸收系数, 与原子种类和所使用的 X 射线波长  $\lambda$  有关。将典型的数据代入(9)和(10)式, 计算表明  $\delta$  和  $\beta$  的值为  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  量级, 所以 X 射线在一般介质材料中的折射率略小于 1。由折射定律可知, 当 X 射线以小于某个临界的入射角  $\alpha_c$  从真空投射到介质表面时会发生外全反射现象, 该临界角表示为

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{N_A r_e \rho Z}{\pi A}} \lambda, \quad (11)$$

式中略去了对原子散射因子的色散修正项  $f'$ , 并取  $f_0 = Z$  (原子序数)。对 Si 单晶, 波长为 1.54 的 X 射线的临界角  $\alpha_c = 0.22^\circ$ 。

在掠入射情况下, 可以用平面波的简单情形来说明介质材料中的 X 射线电场分布。当掠入射角  $\alpha_i$  小于  $\alpha_c$  时, 在介质材料中垂直于表面的  $z$  方向上, X 射线的波矢分量成为一个含有较大虚部的复数, 这个虚部使得介质材料中的电场沿  $z$  方向急速衰减。需要指出的是, 这种衰减不是由于吸收造成的。此时, 介质材料内部的 X 射线电场在样品表面法向  $z$  方向上是瞬逝波( evanescent wave ), 而在平行样品表面  $xy$  方向上仍然是行波<sup>[17]</sup>。在  $z$  方向上的

指数衰减长度(即 X 射线的穿透深度)为<sup>[17]</sup>

$$L = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\delta - \sin^2\alpha_i}}, \quad (12)$$

式中已略去了吸收的影响。在掠入射角  $\alpha_i$  小于全反射临界角  $\alpha_c$  的区域内, 介质材料中的 X 射线电场只集中在上式决定的穿透深度内, 大大提高了来自表面原子层信号的信噪比, 大大增强了表面反射波的强度, 来自材料内部的信息受到抑制。当  $\alpha_i > \alpha_c$  时, 穿透深度取决于线吸收系数  $\mu$ , 可表示为

$$L = \frac{1}{2\mu} \sin\alpha_i. \quad (13)$$

掠入射 X 射线衍射几何主要有两种<sup>[17]</sup>: 共面极端非对称布拉格反射几何和非共面布拉格-劳厄几何, 分别如图 8(a) 和 8(b) 所示。对于图 8(a) 情形, 衍射晶面与样品表面有一定的夹角, 入射线、镜面反射线和衍射线共面。由于非对称扫描的衍射矢量有水平分量, 所以能够测量面内晶格参数。非对称扫描的一个必要条件就是布拉格角必须大于衍射晶面和样品表面之间的夹角, 保证 X 射线从样品外表面入射。当  $\omega$  和  $2\theta$  都满足衍射关系时, 进行  $\varphi$  扫描, 就能确定晶体的对称性, 比如四方或立方晶格, 就能得到相隔  $90^\circ$  的 4 个峰, 而六方晶格就能得到相隔  $60^\circ$  的 6 个峰, 而对于图 8(b) 情形, 衍射晶面与样品表面垂直, 衍射矢量位于样品表面, 入射线、镜面反射线和衍射线不共面, 但均与样品表面成一小的角度。衍射矢量也可以与表面成一小的角度, 这时衍射晶面与样品表面接近于垂直, 这种情况也属于非共面布拉格-劳厄衍射几何。当 X 射线以与表面成的掠入射角  $\alpha_i (< 5^\circ)$  入射到样品表面, 其反射线在入射线与表面法线确定的平面内, 而衍射线则对应图中阴影平面对称的地方, 探测器在样品平面内旋转。这样, 就可以通过这种实验几何获得平行表面的晶格参数。另外, 通过改变掠入射 X 射线的入射角, 可以改变 X 射线在样品中的穿透深度, 从而可以研究表面、界面和外延薄膜的晶格参数的深度分布和化学组成等。

#### 2.4 多晶薄膜的小角衍射

当 X 射线与表面成小的  $\theta$  角 ( $< 3^\circ$ ) 入射时, 探测器沿  $2\theta$  角转动, 即  $\theta$ 、 $2\theta$  分动, 由于是多晶薄膜, 因此可以在相应晶格平面的布拉格角度得到衍射峰。由于采取掠入射, 照射到样品的表面面积增大, 而穿透的深度减小, 因此适合于超薄膜的物相分析: 相结构、相组成分析等。

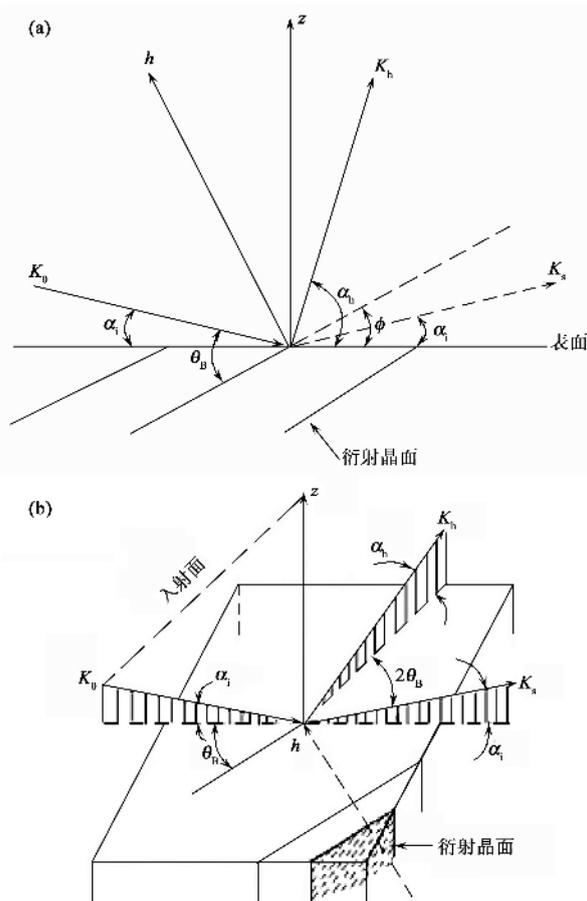


图8 掠入射 X 射线衍射几何 (a) 共面几何 (CG) (b) 非共面几何 (NCG)  $K_0$ ,  $K_s$  和  $K_h$  分别表示入射、X 射线、镜面反射线和衍射线的波矢  $h$  是衍射矢量  $\alpha_i$  和  $\alpha_h$  分别为入射 X 射线和衍射 X 射线与样品表面之间的夹角  $\theta_B$  为 Bragg 角  $\phi$  是衍射晶面与样品表面之间的夹角  $z$  是样品表面法线)

### 3 应用举例

#### 3.1 X 射线小角反射和漫散射技术研究 NiO 钉扎 Co/Cu/Co 自旋阀<sup>[1-3]</sup>

作为磁存储和磁记录材料,自旋阀结构由于其高的磁场灵敏度而倍受青睐。最近人们研究较多的是氧化层反铁磁 (NiO,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等) 为钉扎材料的自旋阀<sup>[18-22]</sup>。利用磁控溅射方法我们制备了一系列含 NiO 的底部自旋阀 (BSV) Si/Ta/NiO/Co/Cu/Co/Ta 和顶部自旋阀 (TSV) Si/Ta/Co/Cu/Co/NiO/Ta。实验表明,BSV 的磁电阻约为 6.3%, 比 TSV 的磁电阻 (4.8%) 大约大 20%, 而且 BSV 与 TSV 样品磁电阻的温度响应也完全不同,为什么 NiO 位置不同会导致磁电阻如此大的差异? 我们试图从结构上加以研究。

图 9 是用同步辐射光源测量的 BSV 与 TSV 的

X 射线小角镜面反射曲线 (已扣除漫散射的影响) 及理论拟合曲线。单个拟合参数的偏差在 5% 以内。结果表明,各子层的厚度与实验设计的厚度在 10% 的范围内吻合,而各子层的原子密度跟体材料相比有约 10%—20% 的差异。特别值得一提的是, NiO/Co 界面的粗糙度的差异,对 TSV, 即 NiO 在自旋阀的顶部,其粗糙度约 12.5, 远大于 BSV 的 3.0, 且对相同设计参数的自旋阀样品的拟合有相似的结构参数。大的粗糙度可能造成 NiO/Co 界面自旋反射能力减弱以及界面处 NiO 反铁磁畴的破坏,降低自旋极化度,从而减小磁电阻。对不同退火温度下 X 射线镜面反射曲线的拟合结果发现,无论是 BSV 还是 TSV,其 NiO/Co 界面的粗糙度都随着退火温度的升高而减小,这样就从界面结构的角度解释了体系磁电阻差异的原因。而且,我们还通过改变实验条件获得更好的 NiO/Co 界面和磁电阻大一倍的同类型自旋阀结构。

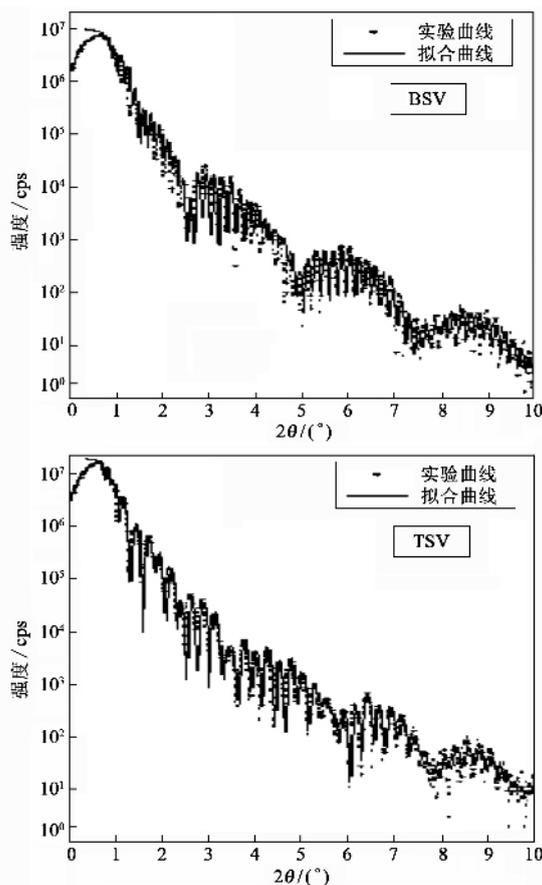


图9 BSV 和 TSV 的 X 射线小角反射测量曲线和拟合曲线 (其中 BSV 和 TSV 分别表示 NiO 在底部和顶部钉扎的两种自旋阀结构)

### 3.2 掠入射 X 射线探测调制掺杂的 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构中的应变<sup>[23]</sup>

以 GaN 为代表的 III 族氮化物宽带隙半导体材料具有优良的特性和诱人的应用前景。基于 AlGaIn/GaN 异质结构的场效应晶体管 (HFETs) 在大功率短波长耐高温电子器件方面的应用研究已经得到飞速发展。AlGaIn/GaN 异质结构内部的应变来源于两种材料之间的晶格失配以及不同的热膨胀系数,而这种应变及其弛豫状态会影响材料的压电极化程度和使用性能,所以,测量和表征 AlGaIn/GaN 异质结构的微应变状态对于优化其生长制备工艺和材料成分设计是很重要的。

样品结构如图 10 所示。图 11 为不同掠入射角时 AlGaIn/GaN (11 $\bar{2}$ 0) 晶面的  $\theta/2\theta$  扫描的 X 射线衍射谱。从图 11 可见,随掠入射角的增加,衍射峰向低角度一侧移动。由衍射峰位置计算得到的薄膜面内点阵参数与掠入射角  $\alpha_i$  的关系示于图 12。图中用虚线同时示出了 GaN 和  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$  的晶格常数  $a$ 。从图 12 可以看出,随着穿透深度的增加,薄膜面内点阵参数  $a$  由表层的小于  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$  逐渐增加,当  $\alpha_i = 1.6^\circ$  (由 (13) 式计算此时的穿透深度约为 979 Å) 时,  $a$  接近于  $a_{\text{GaN}}$ , 这表明样品内部的应变是不均匀的,由表层的横向压应变状态过渡到下层的张应变状态,这是 GaN 和  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$  界面的应变能随薄膜厚度增加而逐步弛豫的结果。

n-AlGaIn(100nm)
i-AlGaIn(3nm)
i-GaN(2.0 $\mu\text{m}$ )
GaN 缓冲层
(0001) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

图 10 样品结构示意图

### 3.3 掠入射 X 射线研究外延 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜的应变随深度的分布<sup>[24]</sup>

$\text{SrTiO}_3$  (STO) 是钙钛矿结构的原形材料。STO 的相变和结构研究是以为其衬底的钙钛矿结构薄膜的相变研究的基础。目前对 STO 外延薄膜的微结构的研究还很缺乏。利用高分辨 X 射线衍射技术对在  $\text{LaAlO}_3$  (001)  $\chi$  LAO 衬底上生长的不同厚度的外延 STO 薄膜热膨胀系数和面内晶格参数随深度的变化规律作了系统研究。

图 13 为 STO 薄膜的常规 X 射线  $\theta/2\theta$  扫描图

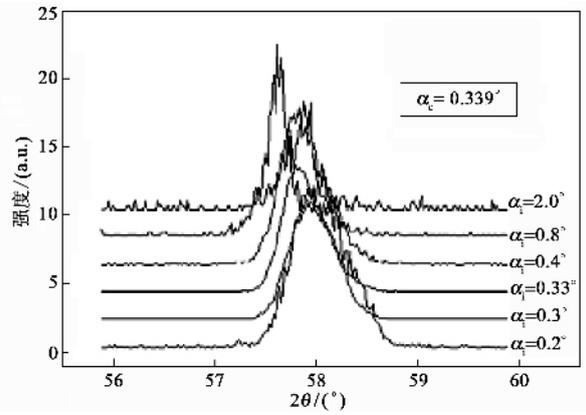


图 11 不同掠入射角时样品的 (11 $\bar{2}$ 0) X 射线衍射谱

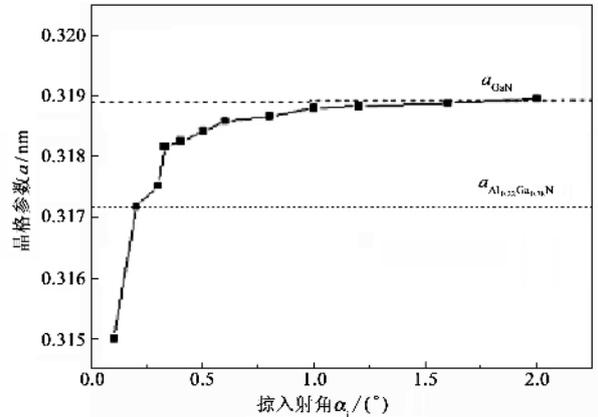


图 12 面内点阵参数与掠入射角的关系

谱,从图可以看出,只有 STO 和 LAO 的 (001) 衍射峰,说明 STO 薄膜是外延生长的。图 14 给出了垂直于膜面方向的晶格参数随温度的变化关系,从图可以看出,STO 薄膜垂直于膜面方向的晶格参数随着温度的增加线性增大,但在温度回降过程中,在  $T_c$  附近没有观察到通常的晶格参数的劈裂现象,这说明晶格参数随温度的变化是来源于衬底的钳制效应而不是晶格应变弛豫。

通过掠入射 X 射线衍射,可以测量薄膜面内晶格参数随深度的变化。图 15 是 STO (150nm) 薄膜面内晶格参数沿薄膜表面内法向的分布,结果表明,在衬底表面约 30nm 左右大部分的应变已经被弛豫掉了,而在从 120nm 到 150nm 的范围内,晶格参数仅从 -0.25% 变化到 -0.55%。这也可以从 80nm 的 STO 薄膜的掠入射 X 射线衍射结果得到证实(如图 15 所示)。从面内晶格参数随温度的变化关系我们可以看出,表面层 (8nm) 晶格参数的变化主要来源于表面张力的作用,而表面以下晶格应变主要来源于应力的弛豫,随着深度的增加,晶格应变增大。

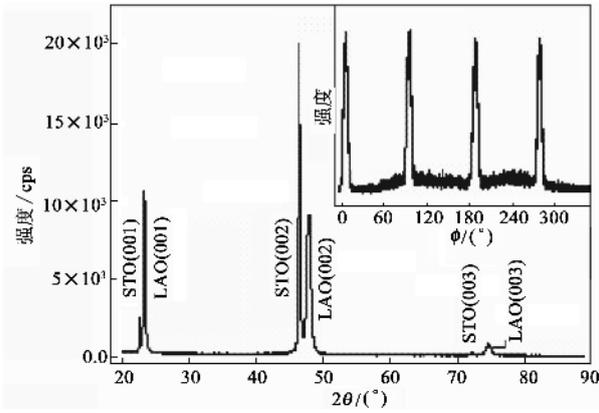
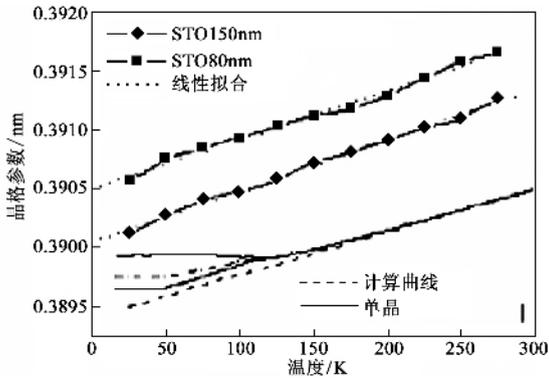
图 13 STO 薄膜的常规 X 射线  $\theta/2\theta$  扫描图谱

图 14 c 方向的晶格参数随温度的变化关系

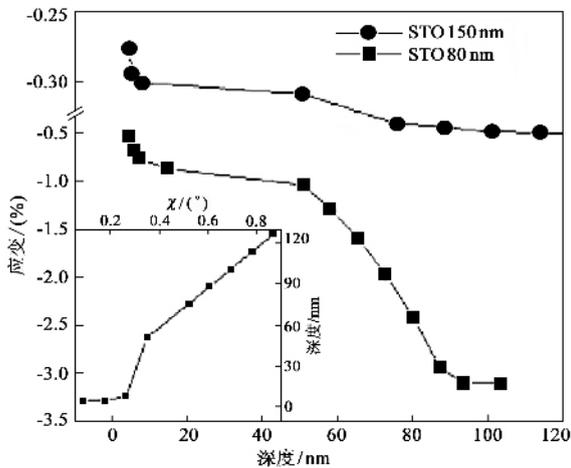


图 15 STO 薄膜面内晶格参数随深度的分布

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhang A M , Wu X S , Sun L *et al.* Int. J. Mod. Phys. J. B , 2005 ,19 :2574
- [ 2 ] Zhang A M , Wu X S , Sun L *et al.* Appl. Phys. A 2005 81 : 501
- [ 3 ] Zhang A M , Wu X S , Sun L *et al.* J. Appl. Phys. 2004 95 : 7294
- [ 4 ] Parratt L G. Phys. Rev. , 1954 ,95 :359
- [ 5 ] Kiessig H. Ann. Phys. , 1931 , 10 :769
- [ 6 ] Matsuoka H , Mouri E , Matsumoto K. The Rigaku Journal , 2001 ,18 :54
- [ 7 ] Kortright J B. J. Appl. Phys. , 1991 ,70 :3620
- [ 8 ] Sinha S K , Sirota E B , Garoff S *et al.* Phys. Rev. B , 1988 , 38 :2297
- [ 9 ] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature. New York : Freeman , 1982
- [ 10 ] Newton R G. Scattering Theory of Waves and Particles. New York : McGraw-Hill , 1966
- [ 11 ] Holý V , Kuběna J , Ohlídal I *et al.* Phys. Rev. B , 1993 ,47 : 15896
- [ 12 ] Holý V , Baumbach T. Phys. Rev. B , 1994 ,49 :10668
- [ 13 ] Schlomka J P , Tolan M , Schwalowsky L *et al.* Phys. Rev. B , 1995 ,51 :2311
- [ 14 ] Wu X S , Tan W S , Shi Y *et al.* Structure and interface morphology for Si/Ge superlattice grown at low temperature by grazing incident X - ray scattering. In : Surface Science Research ( ISBN 1-59454-159-0 , Nova Sci. Pub. Inc. ) , Edt by Charles P. Norris , 2005 ,93—119
- [ 15 ] Vineyard G H. Phys. Rev. B , 1982 ,26 :4146
- [ 16 ] Yoneda Y. Phys. Rev. , 1963 ,131 :2010
- [ 17 ] 姜晓明 , 景毓辉 , 郑文莉等。高能物理与核物理 , 1996 , 20 :460 [ Jiang X M , Jing Y H , Zhen W L *et al.* High Energy Physics And Nuclear Physics ( Chinese Edition ) , 1996 , 20 : 460 ( in Chinese ) ]
- [ 18 ] Chopra H D , Yang D X , Chen P J *et al.* Phys. Rev. B , 2000 ,61 :642
- [ 19 ] Chopra H D , Hockey B J , Chen P J *et al.* J App. Phys. , 1997 ,81 :017
- [ 20 ] Kim J K , Huang D G , Lee S S *et al.* J Appl. Phys. , 2001 , 89 :946
- [ 21 ] Fujikata J , Hayashi K , Nakada M. J Appl. Phys. , 1999 ,85 : 021
- [ 22 ] Lubitz P , Krebs J J , Miller M M *et al.* J Appl. Phys. , 1998 , 83 :6819
- [ 23 ] 谭伟石 , 沙昊 , 沈波等。核技术 , 2002 ,25 :799 [ Tan W S , Sha H , Shen B *et al.* Nuclear Techniques , 2002 ,25 :799 ( in Chinese ) ]
- [ 24 ] Zhai Z Y , Wu X S , Jiang Z S *et al.* Appl. Phys. Lett. 2006 , 89 :262902