

薄膜结构的X射线研究

马 天 驰

引 言

近十多年来,薄膜技术在半导体、计算机、磁学、光学、低温超导和精密机械等各方面的应用取得长足的进展。为了更好地掌握工艺与性能的关系,人们对薄膜的结构问题更加关注了。所谓薄膜结构通常是指:薄膜中各种相的定性定量、晶粒尺寸与晶格畸变、择优取向、宏观残余应力以及各种晶体结构的不完整性(层错、孪晶)等等;对单晶膜则有点阵错配和衍射谱型的分析;对无定形膜则用径向分布函数来测定局部的原子排列。因为成分与结构有密切的关系,所以常常把杂质含量、晶界偏析、浓度梯度等也包括在内。

现代薄膜结构分析技术主要是散射技术,即利用一束光子、X线、电子或带电粒子束入射到样品表面,由于入射线束与样品的交互作用产生散射线束。散射线束同样可以是光子、X线、电子和带电粒子。分析这些散射线就可以获得有关薄膜的成分与结构的信息。表1归纳了常用的散射方法^[1]。

表1 薄膜分析的散射技术

入射线束	散射线束	X线	电 子	光 子	带 电 粒 子
X 线		X线衍射与荧光分析	化学分析电子光谱术(ESCA)		
电 子		电子探针, 能量分散分析	TEM, SEM, STEM, LEED, HED, 能量损失测量	阴极发光	
光 子			光电发射	光学显微镜	
带 电 粒 子		离子探针X线分析	离子探针二次电子发射	离子探针光子分析	雷瑟福背散射, SIMS, 核反应分析

由于X线分析技术设备比较简单而又能得到比较完整的结构信息,故它是薄膜结构研究中最常用的分析技术,它的入射线和散射线都是X线。

但是,对厚度只有 $10^2 \sim 10^4$ 埃数量级的薄膜,用X射线衍射法与大块材料有许多不同之处。首先,由于膜的厚度小,参与衍射的物质少,衍射的强度很低;其次,入射X线会穿透薄膜而打进基底上引起高的背底散射;还有,多晶薄膜一般都有比较严重的择优取向以及其他结构上的不完整而使衍射峰发生位移和畸变等。因此,在薄膜的X线结构研究中,在仪器与实验技术方面都要采取一些措施,在数据处理上亦需十分谨慎,以免产生不正确的诠释。

仪器与实验技术

通常认为^[2]，对厚度在1000埃以下的薄膜用电子显微镜透射法研究膜的结构；膜厚1微米以上的可用常规X线设备；对厚度在几百埃~1微米的膜最合适的是采用低掠射角X线衍射技术。

采用低掠射角入射可以对薄膜样品比较大的区域、也就是比较大的体积进行分析。例如，当入射角为 6.4° 时，X线在样品中的光程约为膜厚的九倍。其几何配置也提高了X线衍射的分辨率，可以对厚度只有100~200埃的膜进行研究^[3]。

如图1所示，低掠射角技术的常用方法有按Seemann-Bohlin几何配置的衍射仪和按Read几何配置的照相机两种^[4]，两者均采用单色的X线。

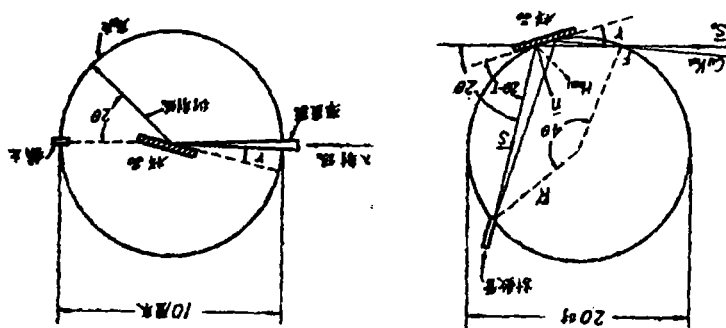


图1 低掠射角X线衍射几何配置
左：Seemann-Bohlin衍射仪 右：Read相机

在Seemann-Bohlin几何配置中，入射线、衍射线的焦点以及样品表面均处于衍射仪圆的圆周上，计数管沿着直径为20"的圆周移动；在Read相机中，入射线通过两个针孔准直，衍射花样记录在半径为5厘米的底片上。

对无织构的多晶膜，用X射线方法进行定相可根据衍射环位置与标准粉末卡片相比较；对织构多晶膜，在Read底片上清楚地显示出不连续的环，而用Seemann-Bohlin衍射仪许多谱线的相对强度比值与标准花样的有很大出入；对外延单晶膜，Read底片上只记录Laue斑点而很清楚的显示出外延膜的晶体结构，而用Seemann-Bohlin衍射仪时，大多数标准花样中的谱线都消失。表2列出了这两个系统的比较。

可以看出，Read相机在定性和对织构膜的分析方面比S-B衍射仪优越，但S-B衍射仪可以获得更加详细的有关薄膜结构的信息。

值得指出的是，也有人用略加改装或完全不改装的普通X线衍射仪成功地进行薄膜结构的研究。例如，T. C. Huang和W. Parrish^[5]把垂直扫描的Norelco衍射仪略加改装以提高衍射强度和峰背比，对厚度为几百~10,000埃的Fe-Ni合金膜进行过详细的结构研究；T. B. Light和C. N. J. Wagner^[6]用完全不加改装的Norelco衍射仪（用过滤的Cu靶）和GE衍射仪（用带石英单色器的Cu靶）对镀在玻璃基片上的厚度为2000~6000埃的Ag膜进行相分析、点阵常数、晶粒尺寸和点阵畸变的分析研究；还有G. Zosi^[7]使用Siemens衍射仪测定了真空蒸涂在玻璃基片上的、厚度为1000~5000埃的Au、Ag、Ge膜的宏观残余应力。因

表2 Read相机与Seemann-Bohlin衍射仪比较

项 目	Read 相 机	S-B 衍 射 仪
膜厚	定 性	定 性
膜成分	定 相	定 相
各相沿深度的位置	不 能	能, 间接 (通过各相的相对强度比)
相的最小厚度	200~500埃	100~200埃
典型的样品尺寸	$\sim \frac{1}{2}$ 厘米 ²	> 1 厘米 ²
膜的结构		
晶粒尺寸	定 性	定 量
应力	不 能	能
织构	根据衍射环强度的变化和连续性	从谱线强度来显示
外延情况	定性 (单晶衍射图)	定性 (谱线的消失)
有序度	能, 超结构谱线	能, 超结构谱线
数据的获得	1~24小时	4~12小时
其它限制	仅 定 性	仅能记录子午面的强度值

此, 薄膜的结构研究也并不是非采用低掠射角 λ 射技术不可, 这要根据具体情况而定。

成 分 与 膜 厚

化学组份和厚度是影响薄膜性能的两个重要因素。对它们采用X线分析是最合适的, 因为它是无损的、快速精确的方法, 并且所分析的面积比用电子探针的点分析要大。

T. C. Huang和W. Parrish^[5]设计了一种薄膜X线荧光分析(XRF)通用计算机程序LAMA, 膜的成分和质量厚度直接由计算机输出, 不需要中间标样和作标定曲线, 分析时间只需几秒钟。曾对采用LAMA程序进行成分分析的精度与原子吸收光谱(AAS)和电子探针微区分析(EPM)进行了对比, 采用不同成分的Ni-Fe二元合金样品, 结果如表3所示。

表3 Ni-Fe膜的XRF, AAS, EPM分析结果比较

理 想 成 分	Ni (%重量)		
	XRF	AAS	EPM
Ni ₉₅ Fe ₅	95.8	95.0	97.5
Ni ₉₀ Fe ₁₀	90.8	91.0	93.8
Ni ₈₀ Fe ₂₀	80.6	80.8	80.6
Ni ₆₈ Fe ₃₄	52.7	51.6	55.5
Ni ₆₀ Fe ₆₀	40.9	38.7	40.9
Ni ₃₄ Fe ₆₆	21.1	20.2	21.6
Ni ₂₀ Fe ₈₀	10.8	10.4	10.8

$$\Delta (\text{XRF, AAS})_{\Delta V} = 0.8\%$$

$$\Delta (\text{XRF, EPM})_{\Delta V} = 1.2\%$$

$$\Delta (\text{AAS, EPM})_{\Delta V} = 1.9\%$$

三种方法结果偏差在 2% 之内。因此，用 X 线荧光法进行成分的常规定量是精确的和实用的。

除了成分之外，LAMA 程序还可同时测定样品的质量厚度（单位面积上的质量）。如果通过其它方法测出或者根据成分和纯元素的密度计算出样品的密度，则从质量厚度可以推算出样品的厚度。

K. N. Tu 和 B. S. Berry^[6] 曾用 S-B 衍射仪测定了多层膜各层的厚度。其基本原理是，先考虑无织构的单层膜，任意两衍射面的积分强度比为：

$$I_1/I_2 = F_1^2 M_1 L_1 P_1 T_1 A_1 A'_1 / F_2^2 M_2 L_2 P_2 T_2 A_2 A'_2 \quad (1)$$

- 其中： I —— 积分强度；
 F —— 结构因子；
 M —— 多重因子；
 L —— 罗伦兹因子；
 P —— 偏振因子；
 T —— 温度因子；
 A —— 样品的吸收因子；
 A' —— 空气的吸收因子；

其中，层厚 X 是出现在样品吸收因子 A 的计算公式中的：

$$A = \{1 - \exp[-\mu x f(\theta)]\} / \mu f(\theta) \sin r \quad (2)$$

这里 μ —— 线吸收系数；

$$f(\theta) \equiv [\sin r + \sin(2\theta - r)] / \sin r \sin(2\theta - r) \quad (3)$$

$x f(\theta)$ 即为 X 线在厚度为 X 的膜中的总光程。现考虑下面的多层膜：

如图 2 所示，假定

- I_1 —— 从 1 层某反射晶面反射的积分强度；
 I_2 —— 从 2 层某反射晶面反射的积分强度；
 ……………

由于考虑到通过 1 层时的吸收， I_2 必需乘上因子 $\exp[-\mu_1 x_1 f(\theta_2)]$ ，把 (1) 式中所有不包含 X 的因子都归并到常数项 C_{12} ，则公式可改写成：

$$C_{12} \frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - \exp[-\mu_1 x_1 f(\theta_1)]}{\{1 - \exp[-\mu_2 x_2 f(\theta_2)]\} \cdot \exp[-\mu_1 x_1 f(\theta_2)]} \quad (4)$$

若反射面 1、2 的 4θ 数值相距不远，可近似地得出 $f(\theta_1) = f(\theta_2)$ ，公式 (4) 变为：

$$\exp[\mu_1 f(\theta_1) x_1] + C_{12} (I_1/I_2) \exp[-\mu_2 f(\theta_1) x_2] = 1 + C_{12} (I_1/I_2) \quad (5)$$

同样可以导出其它层之间的强度比值，再加上另一个边界条件：

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = H \quad (6)$$

解联立方程即可求出各层的厚度。

若存在织构，则各层的相对强度比要用下式进行修正：

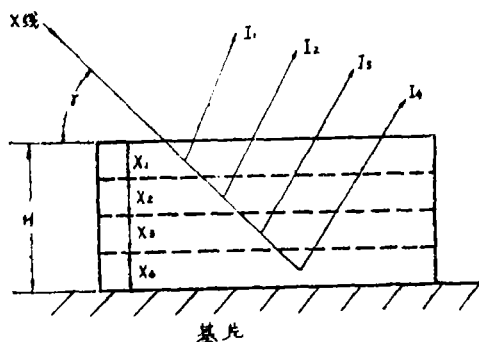


图 2 多层膜的 X 线衍射

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{I_i^m \cdot P_j}{I_j^m \cdot P_i} \quad (7)$$

其中： I_i^m/I_j^m ——第*i*层和第*j*层某反射面的测量积分强度比；
 P_j/P_i ——织构校正常数，(*P*为极密度函数)。

择优取向

大多数真空蒸发在无定形基片上的多晶膜（金属的或非金属的）都显示出择优取向的倾向。择优取向度与淀积方法、薄膜材料、真空度，基片材料及温度等因素有关。许多研究得出，^{[9],[10],[11]}真空蒸涂膜具有柱状的微观结构。图3是这种柱状结构的电镜照片。柱状轴的指向与蒸发角有关，但它们并不重合，如图4所示。Kazuhiro Hara等人^[9]曾测定过Fe膜柱状轴的指向与织构轴的关系，得出两者很一致，因而认为柱状晶体可能就是一个单晶，其轴线与织构轴一致。

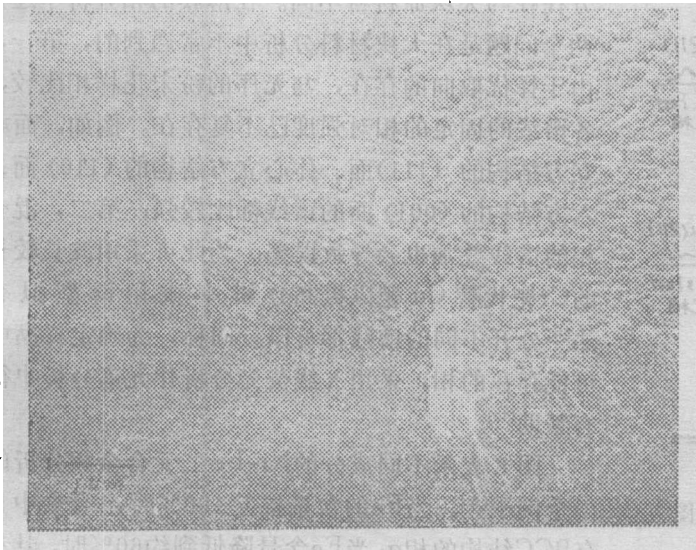


图3 厚度为1微米Al膜柱状结构的电镜照片

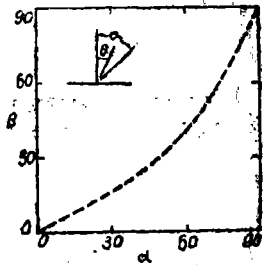


图4 蒸发角 α 与柱状轴指向角 β 的关系

因为fcc结构的(111)面具有最小的表面自由能，在无定形基底上形成的多晶fcc结构的薄膜具有[111]方向的择优取向，例如在玻璃上蒸发的Al膜就是这样。同样，在无定形基底上形成的bcc结构的膜则具有[110]的择优取向，例如在熔融石英上的Cr膜。而多晶的hcp(具有小的*a/c*比率)结构倾向于[001]方向的织构。

淀积在基片上的金属膜的织构倾向于具有围绕薄膜表面法线的旋转对称性，在用X线衍射法进行择优取向的定量分析时，可用一维的径向分布来描述。在普通衍射仪上，通过把样品对它的法线作不同的倾角 ϕ ，记录(111)的积分强度即可作出极的分布曲线。在作定量分析时，所记录的强度需经散

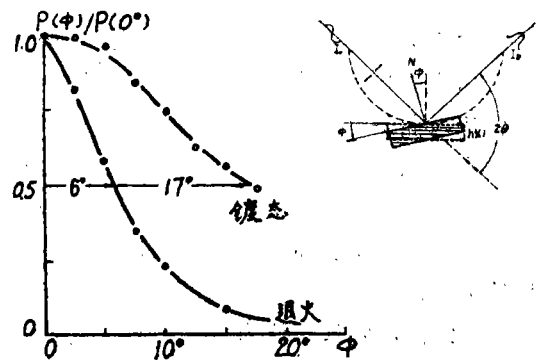


图5 退火前后薄膜一维的(111)极密度分布曲线

焦、衍射物质的体积和吸收方面的校正。图5给出了用上述方法得出的二根一维的(111)极分布曲线^[5]。对镀态膜,有50%以上的(111)极落在基片法线的17°之内;退火使更多的(111)极调整到靠近法线的6°之内。

在没有旋转对称的情况下,要用二维图形来描述织构,另一维可通过把计数管固定在Bragg反射位置,然后把薄膜围绕自身的法线旋转360°来取得。

显然,当对一个织构膜进行性能测定时,许多基于无织构晶体作出的物理量必需加以修正

相 分 析

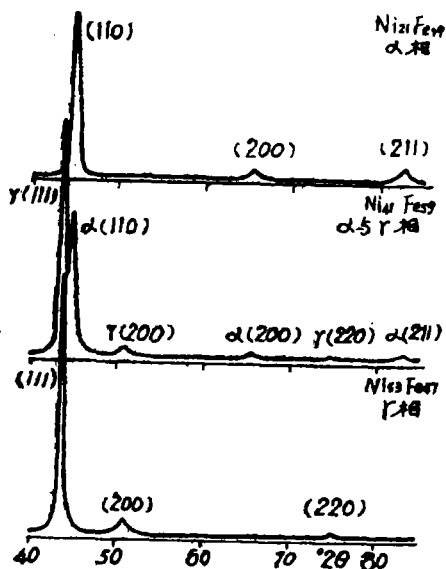


图6不同组份的Ni-Fe合金衍射图

(CuK α 辐射)

薄膜的形成是经历一个固相—气相—固相的反应过程,所形成的膜是一个介稳相,加上杂质的污染,以及与基片材料产生反应,结果薄膜中的相组分往往与大块原材料不同。在薄膜的相分析中还有两个问题是在大块材料分析中不常遇到的,第一,由于择优取向的存在,与无序的粉末花样相比较,各谱线的固定的相对强度已不复存在。例如,面心立方结构的(111)面、体心立方结构的(110)面、六方结构的(001)面的谱线都比较强;第二,混合相的谱线叠加也会导致误差。为此可采用波长较长的Cr靶代替Cu靶以提高分辨率或用谱型拟合法^[12]分开不同的谱线都可以。同样,为确定样品中可能存在的相,采用X线荧光分析作元素分析也很有帮助^[13]。

图6表示不同成分的Ni-Fe二元合金相分析的一个例子^[5]。当Fe的含量接近100%时,合金中只有BCC结构的相 α ;当Fe含量降低到约60%时,具有FCC结构的 γ 相出现;当Fe含量进一步降低,原有的 α 相消失,而只剩下 γ 相。

宏观残余应力

内应力的存在直接影响到膜层的牢固性。应力的正负说明薄膜与基底键合的好坏程度不同,压应力状态键合好,拉应力状态键合不好,容易引起膜层的破坏。为测量薄膜中应力状态常用弯曲悬臂梁法^[14],即将基板磨成很薄的长方条,将其一端固定,一端悬臂,然后在镀膜过程中测量自由端的位移量 δ ,应用材料力学的公式 $\sigma = Et^2\delta/3dl^2$ 就可求得膜层的内应力 δ 。式中 t 、 l 、 E 分别为玻璃基片的厚度、长度和弹性模量, d 为薄膜的几何厚度, δ 为基板自由端的位移量,它可以用读数显微镜通过钟罩观察窗测出。但这种方法只适合于对试样的测量,而对已经镀好的另件成品进行无损的残余应力测定只有用X线衍射法才有效。

X线法测定残余应力是基于测量点阵平面间距 D 的变量 dD 。根据经典的弹性理论,应力应变关系可从形变椭圆方程导出^[15];

如图7所示,两轴应力状态满足下列方程:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \left(\frac{dD}{D} \right)_{\varphi\psi} = \frac{\nu+1}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (8)$$

其中: E ——弹性模量;

ν ——波桑系数;

σ_1, σ_2 ——第一、二主应力;

ψ ——样品表面法线 $N \parallel \varepsilon_3$ 与方位角 φ 构成平面上的应变方向;

$\sigma_{\varphi} = \sigma_1 \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_2 \cdot \sin^2 \varphi$ ——在 $\psi = 90^\circ$, φ 方向上的应力分量。

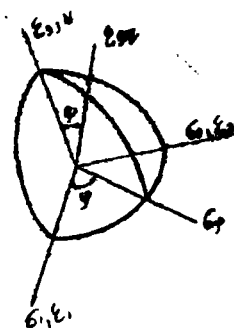


图7 应力、应变椭圆

公式(8)对 $\sin^2 \psi$ 偏微分得:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\varphi\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} = \frac{\nu+1}{E} \sigma_{\varphi} \quad (9)$$

因此:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial(\varepsilon_{\varphi\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} = - \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial(2\theta_{\varphi\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (10)$$

其中: θ_0 ——测量晶面 (hkl) 在无应力状态时的 X 线衍射角;

$\theta_{\varphi\psi}$ ——该晶面在 ψ 角时的 X 线衍射角。

为了测定应力分量 σ_{φ} , 仅需在几个 ψ 方向上测出 $\theta_{\varphi\psi}$, 然后求出通过实验点用最小二乘法作出的直线的斜率 (M), 应力 σ_{φ} 即可计算出来:

$$\sigma_{\varphi} = K \cdot M \quad (11)$$

这里

$$K = - \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cot \theta_0 \quad (\text{公斤/毫米}^2/\text{度})$$

$$M = \frac{\partial(2\theta_{\varphi\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (\text{度})$$

G. Zosi^[7] 曾用这种方法在普通 X 线衍射仪上测定了在玻璃基片上真空蒸涂的厚度为 1000~5000 埃的 Ag、Au 和 Ge 膜的宏观残余应力, 并把所测的结果与其他作者用机械方法测定的数据进行了比较, 结果很一致。

R. Feder 和 B. S. Berry^[3] 曾用 S-B 低掠射角衍射仪测定过一组 Ni 膜的宏观残余应力。从表 4 可以看出, 用 X 线法测量的应力值与用弯曲悬臂梁法测的结果一致。

表 4 镍膜的应力和应变值

试样号	蒸涂温度 ($^{\circ}\text{C}$)	应变值 (%) (X光法)	应力值 (达因/厘米 ²) (X光法)	应力值 (达因/厘米 ²) (弯曲悬臂梁法)
A110	25	+0.24	+7.2	+5.0
A75	125	-0.08	-2.4	-3.6
A81	300	+0.06	+1.8	—

有关薄膜宏观残余应力测定有几点还值得注意的, 第一, 薄膜一般都存在择优取向, 这时 $2\theta_{\varphi\psi} - \sin^2 \psi$ 关系出现线性偏离, 如简单采用 (11) 式进行残余应力的计算就会产生严重的误差。对此, 需要采用修正方法进行计算, 例如文献 [16] 提出的与织构无关的 $\psi^{\bullet\bullet}$ 法,

第二,薄膜可能只有比较低的结晶度甚或完全为非晶态。如果结晶度低于某一限度,则实验会变得非常困难;第三,膜的厚度很小,高角线的反射强度可能低到不能进行这种测量的程度。由于这种种原因,所以到目前为止,关于真空蒸涂膜的宏观残余应力测定的文献还非常少。

晶粒尺寸和微观应力

多晶膜的晶粒尺寸和点阵微观畸变对膜的机械、物理性能有重要的影响。由于薄膜的厚度小,晶粒的细化会导致衍射谱线变宽。因此,通过X线衍射谱线的线型分析可以求出品粒尺寸和点阵微观畸变。

谱型分析的方法通常有下列几种: Laue积分宽度法(即近似函数法)^[17]、方差法^[18]、付立叶分析法^[19]等。不论采取何种方法,其基本步骤均为: 1、把 $K\alpha$ 双线进行分离,从 $K\alpha_1\alpha_2$ 衍射谱线中分离出单波的 $K\alpha_1$ 谱线; 2、通过标准样品的校正进行几何宽化和物理宽化效应的分离,得到物理宽度; 3、再从物理宽化中分离出品粒尺寸宽化和点阵微观畸变宽化。在上述几种方法中,由于Warren-Averbach提出的付氏分析法在薄膜研究中取得成功并用得比较多,下面对它作简要的介绍。

根据Warren-Averbach的推导,衍射谱型的畸变宽化和晶块宽化可用付氏级数表示:

$$P_{2\theta} = K \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n(l) \cos 2\pi n h_3 \quad (12)$$

其中:

$$h_3 = 2a_3 \sin\theta / \lambda$$

对畸变: $A_n^D(l) = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle_{AV}$

对晶块: $A_n^P = \frac{1}{n} \sum_{i=|n|+1}^n (i - |n|) n_i$

如两种宽化都存在,则测得的系数是各个效应系数的乘积:

$$A_n(l) = A_n^P \cdot A_n^D(l) \quad (13)$$

若对 (hkl) 面的几个级进行测量,则两种效应可以区分开,因为畸变系数 $A_n^D(l)$ 与级有关,而晶块系数 A_n^P 与 l 无关。当 l 很小, n 值也很小时,(13)式可写成对数形式:

$$l_n A_n(l) = l_n A_n^P - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle_{AV} \quad (14)$$

对某一反射面测定几个级,即可作出 $l_n A_n(l) - l^2$ 曲线,当 l 值较小时为一直线,它与纵坐标的支点即为 A_n^P ,其斜率为 $-2\pi^2 \langle Z_n^2 \rangle_{AV}$,由此即可计算出晶块大小和均方根应变。对立方晶体的 (hkl) , $A_n^D(l)$ 可表达成:

$$\exp[-2\pi^2 l_0^2 \langle \Delta L^2 \rangle / a^2]$$

其中: $l_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$

L ——薄膜中某一假想的晶柱长度,等于 na ,(n 为整数, a 为点阵常数)。

图8是G. A. Walke^[20]对Al膜作出的一个典型图。斜率与座标的交点即给出一系列的晶粒尺寸系数 A_n^P ,把它对距离 L 作图即得图9(a),曲线的起始斜率给出平均的晶粒尺寸;曲线的二次导数给出晶粒尺寸分布函数。

图8中 $A_n - h^2 + k^2 + l^2$ 的斜率给出一系列的微观应变(对每一个 L 值)。如果把这应变值对

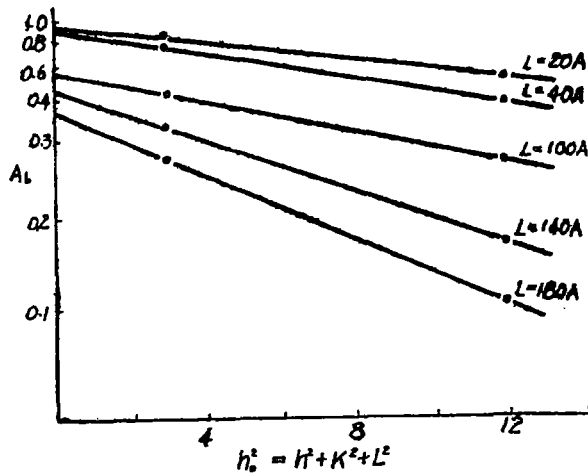


图8 付氏级数 $A_L-h_0^2$ 关系

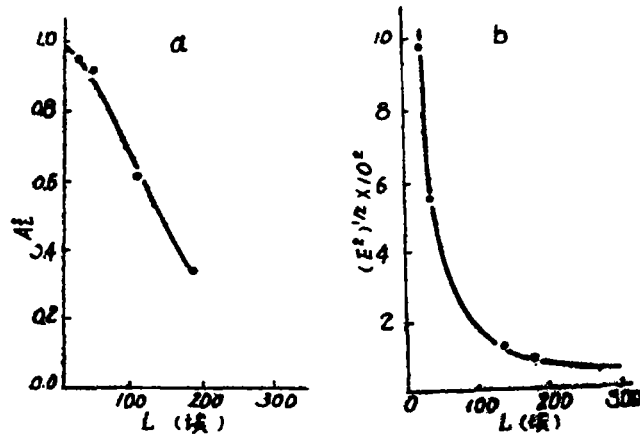


图9 (a) 晶粒尺寸系数 A_L^S-L 关系
(b) 应变 $-L$ 关系

L 作图则得图9(b)所示的曲线, 它表示在整个柱长内平均的应变分布。

用付氏法进行谱型分析时必须采用阶梯扫描, 并且要用计算机进行数据处理。关于这方面的工作国内已有一些单位在做^{[21], [22], [23]}。

点阵常数与固溶度

点阵常数是晶体结构的一个基本参数, 通过点阵常数的精确测定可以对薄膜的相组份、应力应变、固溶效应以及层错等的分析研究作出基本的判断。

用X线测定点阵常数的方法是, 对衍射仪扫描得到的每根谱线用最大强度定峰位求出它的点阵常数, 然后对 Nelson-Riley 函数 (NRF) 作图。一个Al膜的例子^[20]如图10所示。谱线位置也可以用半高宽或三点抛物线法定峰, 但由于李晶效应, 在作NRF图时不用重心法

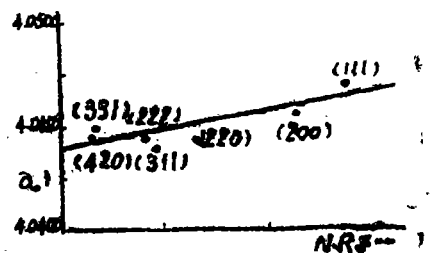


图10 铝膜的NRF图

定峰^[24]。如若没有层错和应变的各向异性，则作NRF图时点子不会分散。把NRF图线外延到纵座标轴即得薄膜的点阵常数值。但是，这个点阵常数值与标样的不会相同，因为有残余应力和固溶度的影响。从NRF图不能把这两种效应区分开，必须独自对它们进行测定。残余应力可以用上面讲过的 $\sin^2\psi$ 法测定。在计算出薄膜中的残余应力之后，就可以通过从NRF图得出的点阵常数值的变化中减去残余应变部分而求出固溶效应。表5给出了在不同条件下真空蒸涂的Al膜的残余应力和固溶度。它反映出，如果不考虑在样品中可能同时存在两种效应时的可能误差。表中的第二项表示NRF图的全部点阵飘移都是由于残余应力引起的这种假定而计算出的残余应力值；第三项则表示假定NRF图的全部点阵常数飘移都是由于固溶效应引起的。第四项则是通过 $\sin^2\psi$ 法再加上NRF图求得的残余应力值和固溶效应。

表5 Al膜的残余应力和固溶度

样 品	残余应力 (磅/平方英寸)	固 溶 效 应	用分离方法计算出的真实残余应力 和固溶效应	
			残余应力	固 溶 效 应
H ₂ , 1 × 10 ⁻⁵ 托	7200	-0.0021埃	12000	+0.0016埃
H ₂ , 1 × 10 ⁻⁴	4500	-0.0014埃	12000	+0.0023埃
H ₂ O, 4 × 10 ⁻⁷	6500	-0.0017埃	12000	+0.0020埃
H ₂ O, 3 × 10 ⁻⁶	12250	-0.0034埃	18000	+0.0022埃
O ₂ , 2 × 10 ⁻⁸	5250	-0.0016埃	10000	+0.0015埃
O ₂ , 1 × 10 ⁻⁷	1000	-0.0004埃	1400	+0.0039埃
O ₂ , 1 × 10 ⁻⁵		晶粒尺寸 800Å 未作其它分析		
N ₂ , 5 × 10 ⁻⁷	4000	-0.0013埃	15000	+0.0034埃
N ₂ , 2.5 × 10 ⁻⁵	3500	-0.0011埃	19000	+0.0048埃

堆垛层错与孪晶

薄膜的晶体结构一般都有各种缺陷，这可以从点阵常数测定中作NRF图时反映出来。如果在薄膜内存在有层错和应变的各向异性，则NRF图的实验点子将会分散，如图11所示。

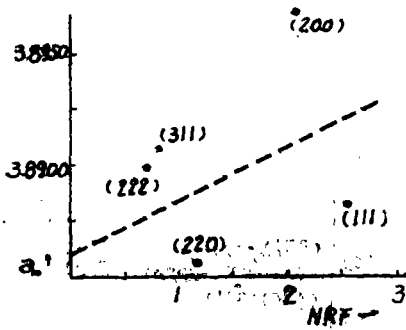


图11 铝膜的NRF图

在文献中^{[25],[26],[27]}对由于层错引起的分散已有很好的论述。对fcc结构，每根谱线的相对位移用 G_{hkl} 表示，并已制成表格^{[17],[28]}。 G_{hkl} 是用于计算堆垛层错的，其公式如下：

$$(\Delta a)_{hkl} = a_0 G_{hkl} \cdot \alpha \quad (15)$$

其中：

Δa_{hkl} ——NRF图中(hkl)点阵常数的位移；

a_0 ——真实的点阵常数；

α ——堆垛层错几率。

如果存在弹性常数的各向异性，则公式(15)变

为：^[29]

$$(\Delta a/a_0)_{hkl} = \epsilon_L + G_{hkl} \cdot a \quad (16)$$

其中: ϵ_L 是应变, 从下式计算:

$$\epsilon_L = \nu\sigma/E_{hkl} \quad (17)$$

这里 σ ——残余应力 (这里表示主应力之和 $\sigma_x + \sigma_y$);

ν ——波桑系数;

E_{hkl} ——所考虑平面 (hkl) 的弹性模量。

孪晶会引起不对称的谱线宽化而不产生位移^[30]。曾得出^[24], 通过测量谱线重心的改变 (它反映这种不对称性), 以及谱线的极大值, 对 fcc 结构可得:

$$\begin{aligned} (\Delta 2\theta_{CG})_{hkl} &= 2\theta_{CG} - 2\theta_{PM} \\ &= 14.6 \frac{1}{u+b} \sum_b \pm \frac{(h+k+l)}{|h+k+l|} \tan\theta \cdot \beta \end{aligned} \quad (18)$$

其中: u ——不受孪晶影响的粉末花样谱线的分量数;

$$(h+k+l = 3N, N \text{—整数})$$

b ——受孪晶影响的分量数;

$$(h+k+l = 3N \pm 1)$$

β ——孪晶几率。

对 fcc 和 bcc 晶体来说, 上式的累加项已列成表格^[28], hcp 晶体具有零不对称性。当把累加项代入 (18) 式则得:

$$(\Delta 2\theta_{CG})_{111} = 11\beta \tan\theta_{111} \quad (19)$$

和 $(\Delta 2\theta_{CG})_{200} = -14.6\beta \tan\theta_{200} \quad (20)$

把 (19) 和 (20) 合并即得:

$$(\Delta 2\theta_{CG})_{111} - (\Delta 2\theta_{CG})_{200} = (11 \tan\theta_{111} + 14.6 \tan\theta_{200}) \cdot \beta \quad (21)$$

从 (19) 或 (21) 式即可计算出孪晶几率。

T. B. Light 和 C. N. J. Wagner^[6] 曾用这种方法计算出在真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 托, 蒸涂在玻璃基片上厚度为 2000~6000 埃的 Ag 膜的 β 值大约为 0.01 以下, 即每 100 个 (111) 面大约有一个孪晶缺陷。

外延单晶膜

外延单晶膜是指在单晶基片上外延出的单晶膜, 它们之间有结晶学的连系。若外延膜的成分与基片相同, 则称为均质外延, 当成分不同时则称为非均质外延。外延膜一般都有缺陷: 位错、层错、孪晶、亚结构等。

T. C. Huang 和 W. Parrish^[5] 曾把一台普通的水平粉末衍射仪改装成单晶和双晶衍射仪。图12是他们用这台衍射仪对在 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 基片上外延的高密度磁泡膜 GGG (888) — GGG (888) 反射面的双晶衍射图。可以看出膜与基片衍射线宽和谱型的差别。基片衍射线的半高宽约 $10''$, 而膜的谱线比较宽, 这显示出膜内存在着非均匀应变。通过测量这两根谱线的分离程度可以测出点阵错配和应力诱发各向异性。另一个例子是在原来磁泡膜与基片之间夹入第二个磁泡膜。这种多层膜的双晶衍射图如图 13 所示。所有三个衍射峰都分开得很好, 因此, 它们的点阵错配能测量得很精确。每层的平均应变可以从峰的分离度计算出来,

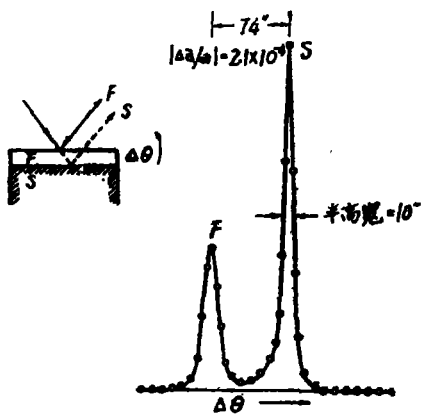


图12 外延膜F和基片S的双晶衍射图

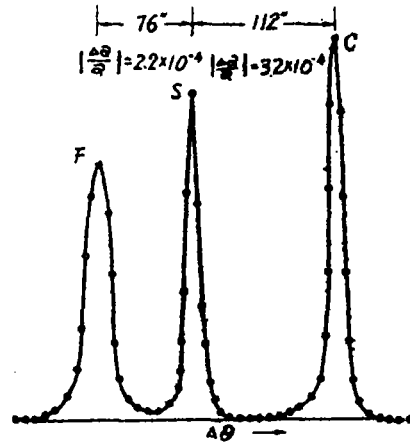


图13 双层外延膜F,C和基片的双晶衍射图

而根据衍射线的谱型可以得出非均匀应变值。最上层谱线最宽，表明它处于最强的非均匀应变状态中。

无 定 形 膜

到目前为止，周期表上还没有一个元素能形成在室温下稳定的无定形膜。对无定形合金，同样也不是任意两个元素都能形成无定形结构。用急冷方法形成的无定形合金与原子尺寸和价电子有很强的依赖性，这些合金也仅是在很窄的浓度范围内形成。然而，据说用真空蒸涂方法，采用冷基片可以在很宽的浓度范围内形成无定形合金膜^[31]。国内也有报导用离子注入方法达到结构改性获得无定形膜的试验^{[32],[33],[34]}。由于无定形结构较之晶态结构在机械、物理性能方面具有许多特点，因此，关于无定形膜的形成工艺及结构研究受到日益重视。

无定形物质的X线衍射图是以半高宽有好几度(2θ)的漫散峰为特征。随着衍射角的增大，这种衍射峰迅速消失。用X线法分析无定形膜与大块材料相似，它包括：测定原子的相干散射强度 $I_c(K)$ ，用电子单位表示。对测出的强度进行吸收、偏振、非弹性散射、多重散射和基体效应等等的校正。干涉函数 $I(K)$ 从下式算出：

$$I(K) = \frac{I_c(K) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2} \quad (22)$$

其中 $K = 4\sin\theta/\lambda$ ，
 $\langle f \rangle$ ——样品的平均散射因子。

为求局部原子排列，需求出约化径向分布函数 $G(\gamma)$ ：

$$G(\gamma) = 4\pi\gamma [P(\gamma) - P_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty K [I(K) - 1] \sin(K\gamma) dK \quad (23)$$

其中 $P(\gamma)$ ——原子分布函数；
 P_0 ——材料的平均原子密度。

详细的计算过程比较复杂，需要采用计算机程序，为此可参考C.N.J. Wagner用Fortran语言编写的程序^[35]。

结 束 语

通过上面的介绍可以看出,如同大块材料一样,利用X线法可以获得有关薄膜结构的完整的信息,因而它被认为是研究薄膜结构的一种最完善和实际可行的方法。

当然,也可以采用其它的散射技术以校正X线的实验结果,例如,可以用透射电镜来检查晶粒尺寸、堆垛层错和孪晶;用反射电子衍射可以把薄膜的表面特征与大块材料进行比较;还可以用Kossel照相法研究基片在镀膜前后的局部点阵畸变等。通过不同方法可使所得结果互相印证。

最后还应指出,关于固体薄膜结构的研究现在还主要集中在半导体微电子学薄膜方面,而有关光学薄膜结构方面的文献报导还很少,这是值得引起我们注意的。

参 考 文 献

- [1] K.N.Tu, S.S.Lau;《Thin Films Interdiffusion & Reactions》, John Wiley & Sons, 1978, 104.
- [2] J.W.Mayer, K.N.Tu; J.Vac. Sci. Techn., 1974, 11, 8.
- [3] R.Feder, B.S.Berry; J.Appl. Cryst., 1970, 3, 372.
- [4] S.S.Lau et al.; Thin Solid Films, 1974, 23, 205.
- [5] T.C.Huang, W.Parrish; Advan.X-Ray Anal., 1979, 22, 43.
- [6] T.B.Light, C.N.J.Wagner; J.Vac.Sci.Techn., 1966, 3, 1.
- [7] G.Zosi; Z.angew.Phys., 1968, 24, Bd, Heft 6.
- [8] K.N.Tu, B.S.Berry; J.Appl. Phys., 1972, 43, 3283.
- [9] K.Okamoto et al.; J.Phys. Soc. Japan, 1971, 31, 1374.
- [10] J.M.Nieuwenhuizeu, H.B.Haanstra; Philips Technical Review, 1966, 27, 87.
- [11] H.J.Leamy et al.;《Current topics in materials Science》, vol. 6, North-Holland Publishing Company, 1980, 309.
- [12] T.C.Huang, W.Parrish; Advan. X-Ray Anal., 1978, 21, 275.
- [13] R.Jenkins; Advan. X-Ray Anal., 1978, 21, 7.
- [14] 云南光学仪器厂、北京工业学院编印,《光学薄膜技术资料汇编》1974, 304.
- [15] 日本材料学会颁发,《X射线应力测定标准方法》,机械工业部机械研究院机电所译,1973年.
- [16] H.Dölle; J.Strain Analysis for Engineering Design, 1977, 12, 65.
- [17] C.N.J.Wagner;《Local Atomic Arrangement Studied by X-Ray diffraction》, Gordon & Breach Science, 1966, 218.
- [18] A.J.C.Wilson; Proc. phys. Soc., 1962, 80, 286.
- [19] B.E.Warren;《X-Ray diffraction》, Addison-Welsley 1969, 251.
- [20] G.A.Walke; J.Vac. Sci. Techn., 1970, 7, 465.
- [21] 马向东, 冉启方;《82年全国X线衍射学术报告会论文摘要汇编》,1982.
- [22] 李树棠等; 同上.
- [23] 彭治政; 同上.
- [24] J.B.Cohen, C.N.J.Wagner; J.Appl. Phys., 1962, 6, 33, 2073.
- [25] M.S.Patterson; J.Appl. Phys., 1952, 23, 805.
- [26] R.C.Vook, F.Witt; J.Vac. Sci. Techn., 1965, 2, 243.
- [27] C.N.J.Wagner; Trans. met. Soc. AIME, 1965, 233, 1280.

- [28] B.E.Warren, Progr. metal Phys., 1959, 8, 147.
- [29] T.B.Light, C.N.J.Wagner, J.Vac. Sci. Techn., 1966, 3, 1.
- [30] C.N.J.Wagner, Acta Met., 1957, 7, 427, 477.
- [31] S.Mader, Thin Solid Films, 1976, 35, 195.
- [32] 李恒德等,《首届薄膜技术学术讨论会论文摘要集》1982年.
- [33] 邱万川等, 同上.
- [34] 廖蔚树等, 同上.
- [35] C.N.J.Wagner, Technical Report, No 2, NSF GP 3213.