

利用广角衍射仪对 软X射线超薄膜的测量

金 蕾 裴 舒

摘要:利用 X 射线衍射,是目前国际上对超薄多层膜进行检测常用的方法之一,但只局限于双晶或小角衍射仪。本文利用的方法解决了广角衍射仪在低角区测量时由于样品放置误差所造成的衍射峰偏移和得不到衍射曲线的问题,从而使广角衍射仪得以应用在小角区测量。文中重点对测量曲线进行了分析,准确计算了多层膜的周期和单层膜厚度,并与测量值进行了比较,结果表明利用广角衍射仪测量膜厚是切实可行的。在目前我国 X 射线波段反射率测量装置还没有完善的条件下,利用 X 射线衍射仪对超薄膜的检测更显得格外重要。

一、引 言

广角 X 射线衍射仪一般用来检测晶体结构。由于通常的晶格常数与使用的 X 射线波长同数量级,满足布拉格条件的角度可以延伸到比较大的范围。加上晶体排列有序,周期取向多,这种衍射测量比较容易。对于 X 射线光学中的多层膜,其周期厚度一般为几个 nm,比衍射仪所用 X 射线波长大一个量级以上。加上一般多层膜的层数远小于晶体样品的周期数,反射率要低得多,因此满足布拉格条件的 θ 角只能在一个很小的范围内,并且间隔也很小,要准确地测量相当困难。为此,国外专门发展了小角衍射仪。

利用现有条件,我们对广角衍射仪做了认真的调整,并反复修整样品的取向,做仔细的角度定位,形成了一套自己的使用方法。X 射线波段多层膜光学元件的研制工作中,我们对制备的各种多层膜,不仅测出了小角衍射峰,而且精度不断提高,不但可以方便地给出多层膜的周期 d 值,还可以得到单层膜的厚度,并可定性说明周期结构和界面的状况。

二、测量条件和方法

1. 测量条件

我们使用的是日本理学 D/max-III B 型 X 射线衍射仪,实验在低角区进行。采用石墨单色器, Cu k_{α} 线 (波长为 1.54 \AA)。

(1) 考虑到计数管的承受能力,我们取最低管电压 20 kV , 最低管电流 2 mA 。

(2) 实际上经过狭缝等光学系统的 X 射线光束具有一定大小和强度分布,给低角区测量造成极大误差。为了减少这种误差,使入射到样品上的 X 射线发散度减小,同时使探测器的计数强度降低,我们取发散狭缝 DS 为 $1/6^\circ$, 并在发散狭缝处加一中心带有 $\phi 2 \text{ mm}$ 孔的 Cu 片。取接收狭缝 RS 为 0.15 mm 。

2. 测量方法 .

虽然实验条件已经精心设定,且每次测量之前已经调整测角仪的零点,但是样品放入后,由于人为因素和薄膜的取向,使探测器和样品出现偏心误差,超出测角仪的探测灵敏度,使无法测到样品的衍射曲线,即使测出峰值,数据也不会准确。

通过对布拉格公式微分可得到:

$$\Delta d = - (d \operatorname{ctg} \theta) \cdot \Delta \theta \quad (1)$$

由上式可知, $\Delta \theta$ 的值很小时 (人工多层膜都是如此), $\operatorname{ctg} \theta$ 值很大, 很小的 $\Delta \theta$ 就会造成很大的 Δd 。可见, 如何解决偏心误差, 是我们测量中能否得到准确的周期 d 值的关键。为此我们需进行三步:

(1) 初始测量

首先调整衍射仪的 2:1 关系到较好状态, 即自动修正仪器零点, 达到仪器 DATUM 的修正值的条件。设此时 DATUM 修正值的 θ 角为 θ_0 。

在这次测量中, 由于人为误差和样品的取向误差, 使探测器和样品的零点发生变化, 所以一般只能得到一条不完整曲线。

有些曲线没有明显的峰值, 可我们并没放弃它, 而是通过计算机在测量角度范围内, 利用已存数据 (CPS 计数强度) 逐一查找, 直到找到一小峰为止。设该峰的位置为 $2\theta_1$, 即此时的样品掠射角为 θ_1 。

(2) 固定样品进行 2θ 扫描

把样品转到 θ_1 位置, 并固定在 θ_1 处, 探测器在 $2\theta_1$ 附近范围内进行扫描, 此时可得到非常尖锐的衍射峰, 且峰的位置发生了变化, 设此时峰的位置为 $2\theta_2$ (即样品的掠射角为 θ_2)。

(3) 修正仪器零点 DATUM 值

通过前两个步骤, 我们得到样品的位置偏差:

$$\Delta \theta = \theta_1 - \theta_2 \quad (2)$$

用 $\Delta \theta$ 修正 DATUM 中的 θ_0 值, 得到 θ_0' , 即:

$$\theta_0' = \theta_0 + \Delta \theta \quad (3)$$

$$\text{或} \quad \theta_0' = \theta_0 + \theta_1 - \theta_2 \quad (4)$$

利用已修正的 θ_0' , 重新进行 DATUM 操作。

无论衍射峰的 2θ 位置如何变化, 即无论是 $2\theta_2$ 大于 $2\theta_1$, 还是 $2\theta_2$ 小于 $2\theta_1$, 等式 (4) 总是成立的。

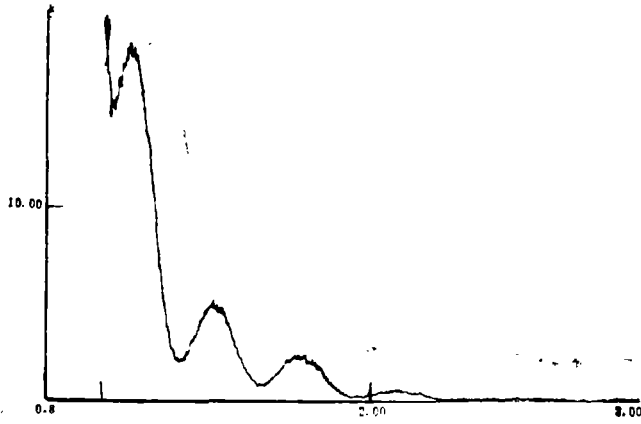
上述三个步骤完成后就可进行正式测量, 即可得到理想结果。

三、测量结果

本实验用的四块样品, 有两块为多层膜样品, 是以石英为基底的非晶 Mo/Si、Mo/C 周期性多层膜。为了验证 X 射线衍射仪的测量准确性, 作为比对样品, 取两块单层膜, 分别是石英为基底的 W 膜和 Mo 膜。

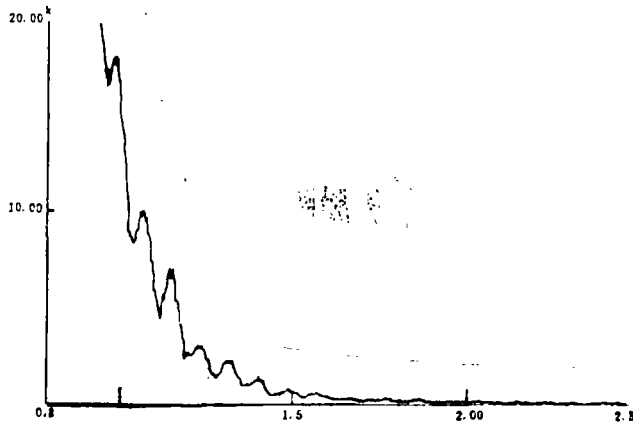
图 1 中出现了一些衍射峰, 它们近似等间距分布, 很有规律, 且相邻的衍射峰之间满足下列关系^[1]:

$$D = \frac{\lambda/2}{\sin \theta_{i+1} - \sin \theta_i} = \frac{\lambda}{2(\theta_{i+1} - \theta_i)} = \frac{\lambda}{2\Delta \theta} \quad (5)$$



(a)

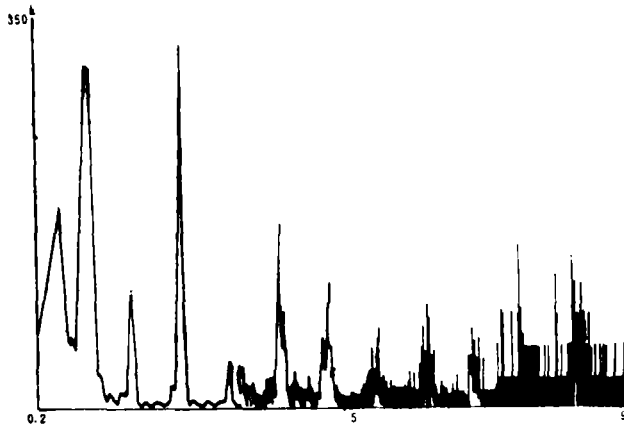
W膜	No.	2-Theta	INTEN	d
	1	1.412	5292	62.515
	2	1.746	2375	50.557
	3	2.11	582	41.836
	4	2.558	154	34.51
	5	2.95	121	29.925



(b)

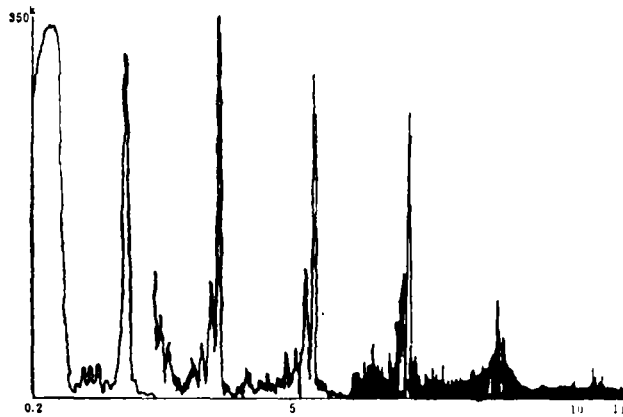
Mo膜	No.	2-Theta	INTEN.	d
	1	1.152	6993	76.624
	2	1.234	3192	71.532
	3	1.314	2256	67.177
	4	1.404	1387	62.871
	5	1.49	855	59.243
	6	1.578	609	55.939
	7	1.664	400	53.048
	8	1.758	349	50.212
	9	1.85	212	47.715
	10	1.948	142	45.315
	11	2.036	86	43.356
	12	2.182	83	41.482
	13	2.222	58	39.727

图1 单层膜X射线衍射图



(a)

Mo/Si	No.	2-Theta.	INTEN	d
	1	0.944	316404	93.507
	2	1.608	109809	54.896
	3	2.318	38416	38.082
	4	3.05	5220	28.944
	5	3.792	467	23.282
	6	4.522	333	19.525
	7	5.243	107	16.825
	8	6.004	133	14.708
	9	6.648	107	13.285
	10	7.39	29	11.952
	11	8.124	49	10.874



(b)

Mo/C	No.	2-Theta.	INTEN	d
	1	1.668	315844	47.255
	2	3.556	5256	24.826
	3	5.282	5909	16.717
	4	7.026	368	12.571
	5	8.626	100	10.242
	6	10.364	42	8.526

图2 多层膜X射线衍射图

式中 D 为膜厚, λ 为 X 射线波长, θ_k 为第 k 个衍射峰对应的衍射角。采用后两个等式时, 角度值以弧度为单位。为得到精确的结果, 计算中采用若干个峰取平均值的方法求出 $\Delta\theta$ 。在衍射图中, 可直接读出 2θ , 故算出 $\Delta 2\theta$ 也可, 从而求出总膜厚 D 值。它与 Talystep 阶梯厚度测试仪的测量值比较如下表:

表 1 衍射仪所测膜厚与 Talystep 所测膜厚的比较

序 号	膜 系	衍射仪测膜厚 (Å)	Talystep 测膜厚 (Å)
1	W	229	220
2	Mo	986	950

从表 1 中可以看出, 用广角 X 射线衍射仪测得的膜厚与用 Talystep 阶梯厚度仪所测结果非常接近, 且利用 X 射线衍射仪的测量结果精度较高。

从图 2 中我们可以看到, 周期数较少的多层膜衍射的布拉格衍射峰的低角出现了一系列次级衍射峰, 它们近似等间距分布, 相邻两峰之间同样满足 (5) 式, 因此也可据此求出膜厚。

对于周期数较多的多层膜样品, 在衍射图中看不到次级衍射峰, 因此得不到总膜厚, 只能从衍射主峰读出多层膜的周期 d 。

由于主峰位置完全由膜厚和镀膜材料的光学常数决定, 我们把理论计算值 (光学常数取自我所数据库, 膜厚用设计值) 与衍射仪的测量值比较如图 3。

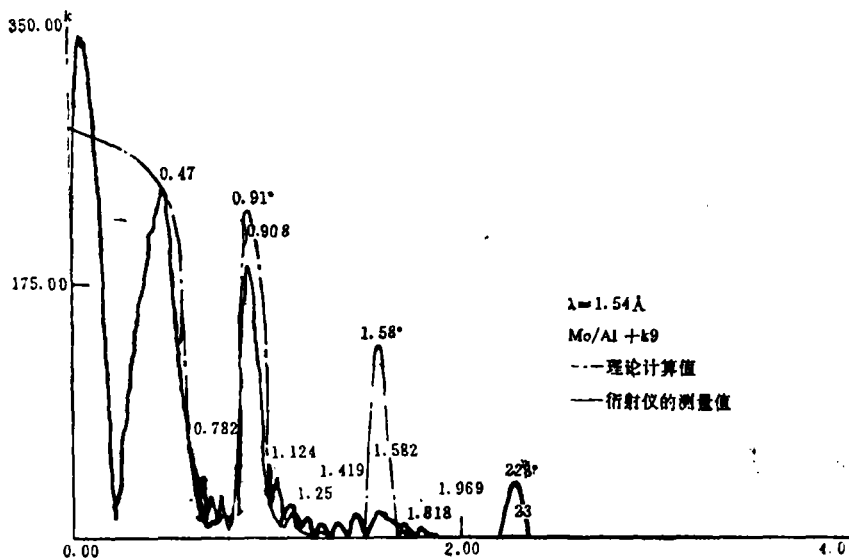


图 3 检查峰值位置和强度

从图 3 中可以看出, 测出的主峰位置与理论计算值对应得极好, 差值小于 0.02° 。

四、讨 论

1. 误差

对多层膜样品的测量结果表明, 样品具有明显的周期结构, 第一级布拉格峰极其尖锐, 各次峰分布规则, 定性说明该样品是界面相当平整光滑的多层膜, 并已测出11级主峰, 且测出的主峰位置与理论计算值对应的非常好, 差值小于 0.02° 。造成上述误差的来源简单讨论如下:

(1) 系统误差

由于广角衍射仪测角仪的探测灵敏度为 $\pm 0.02^\circ$ 、X射线源和接收狭缝不是无限小等原因引起。

(2) 操作仪器者的人为误差

由于膜层的好坏不一, 有些衍射峰不是尖锐的而是平顶。这样, 在利用计算机标衍射峰的峰位时, 人为的因素很多。或者是标峰顶(计数强度CPS值最大处), 或者是标在峰顶的中心处, 由此可产生误差。

(3) 样品基底表面粗糙度的影响

2. 重复性

利用本文的方法测量多层膜周期和单层膜厚度, 重复性极好, 一般误差小于 $\pm 0.002^\circ$, 最大误差不超过 $\pm 0.004^\circ$ 。

五、结 论

1. 利用X射线衍射测量薄膜厚度, 数据准确、可靠, 对样品的制备没有特殊要求, 是非接触性的无损测量(对于高精度表面, 更显示了这种测量的优越性)。并可利用衍射曲线进行反射率计算, 还采用了第二衍射峰与第一衍射峰的比值估计粗糙度的影响, 这一估计与用Talystep和WYKO的测量结果相符^[2], 从衍射曲线上, 还能定性得出膜系的周期性和界面状况。

2. 对周期性多层膜的低角X射线衍射的研究, 不但能得到周期 d 值, 对周期数较少的样品还能得到周期数 N (等于 k 个次级衍射峰加2), 从而求出多层膜的总厚度。

3. 我所目前测量膜厚和粗糙度的常规仪器之一——Talystep阶梯厚度测试仪, 可与利用X射线衍射的测量互为验证, 是有效的比对工具。并且对于厚度100nm左右的膜, 利用X射线衍射测量的精度明显高, 是一种实用的测量方法, 尤其对于其他光学方法无能为力的非光学介质膜, 更有实用价值。

参 考 文 献

[1] 吴志强等; 物理学报, 36(1987)591

[2] 曹健林等; 光学机械, 1(1991)34

The Measurement of Soft X-ray Super Thin Film by Means of the Wide Angle Diffractometer

Jin Lei Pei Shu

Abstract

The measurement of soft X-ray super thin film by means of diffractometer is the most common method employed abroad, but usually is limited to double crystal or small angle diffractometer. This paper introduce a method, which solved the problem of diffraction peak shift and diffraction curve lossing due to the locating error of the sample when the wide angle diffractometer is used at low angle range, so that the wide angle diffractometer can be used in the small angle range. The paper emphasizes the analyses of the measurement results and the corparison of the experimental and theoretiod results, based on the calculating period of multilayered coatings and the thickness of single layer coatings. The measurement results of the thickness by means of wide angle diffraction are very believable and reliable. At present, the equipment for reflectance measurement in the soft X-ray spectral range has not been developed perfectly, the measurement of soft X-ray supper thin film by means of X-ray diffractometer seems to be more important.