

中国科学技术大学研究生院(合肥)

博士学位论文

实际周期性多层膜（超晶格）的 X 射线衍射性能研究

姓名	修立松
导师	吴自勤 钱临照
单位	中国科技大学基础物理中心
专业	固体物理
方向	微结构

一九九二年五月

摘 要

本文用运动学理论模拟了各种周期性偏差对超晶格的小角峰和高角卫星峰或多层膜 X 射线衍射峰的影响, 这些周期性偏差包括周期的随机涨落、系统偏差、局域偏差、两种周期共存和界面过渡层。它们都使 X 射线衍射峰强下降, 但影响的大小及对峰形的影响各不相同, 如周期的随机涨落在小角和高角峰周围都产生小峰, 但小角峰强下降得快; 系统偏差使峰强下降快并且使峰变宽, 高角卫星峰对系统偏差比小角峰敏感, 但小角峰位随系统偏差变化而移动; 局域偏差使小角峰和高角卫星峰变宽乃至分裂成两个峰; 两个周期共存使峰分裂变宽, 但分裂的形状与前者不同等等。不同级数的超晶格(多层膜)的衍射峰对周期性缺陷的敏感程度也不相同。通过模拟了解了各种周期性偏差影响超晶格(多层膜)的 X 射线衍射峰轮廓的特点, 可以帮助我们从实验中认识周期的完整性。在超晶格较薄时(厚度小于消光距离的 10%), 动力学理论模拟与运动学理论模拟的结果相近。即使超晶格较厚在动力学理论模拟中, 周期性偏差对 X 射线衍射峰形的影响仍与运动学理论模拟结果类似。

由模拟可知, 多层膜衍射峰形对周期性偏差很敏感。我们用双晶衍射测量了 Ta/Al 多层膜的 1 级衍射峰, 并对其中三个典型的样品进行了分析。通过模拟计算我们认为其中一个样品中存在着周期的系统偏差, 另一个样品中有两种周期共存, 并给出了偏差量的大小。

吸收在多层膜对 X 射线衍射中有重要影响。我们讨论了吸收对多层膜软 X 射线衍射峰峰强峰宽的影响。当多层膜周期数大于有效周期数后, 峰强和峰宽随周期数增加只有很小变化。在软 X 射线波段时, 由于吸收大, 有效周期很小(如十几层)。WSi₂(MoSi₂)/Si 与 W(Mo)/Si 多层膜对软 X 射线的反射率的比较表明, WSi₂(MoSi₂)/Si 多层膜在软 X 射线波段的反射率不比 W(Mo)/Si 差, 而前者的热稳定性好得多。

透射电镜对多层膜中常用的 Pd、Mo、Si 薄膜微结构观察表明, Si 薄膜为均匀的非晶膜, 对多层膜的界面粗糙度影响不大。Pd 和 Mo 膜很薄时为岛状生长, 薄膜中有很多空隙, 会使多层膜的界面粗糙。在多层膜常用的金属分层厚度(几 nm)范围内, Mo 膜的平整程度优于 Pd。Pd 膜厚度在小于 2nm 时, Pd 为孤岛状, 交替溅射 Si 和 Pd 时, 易形成 Pd₂Si。

ABSTRACT

Simulations with kinematic X-ray diffraction theory have been done on the effects of imperfect periodicity in the superlattices (multilayers), such as random fluctuation, systematic deviation, local deviation, co-existence of two periods and transition layers in interfaces. Not only the peaks at low angle, but also the satellite peaks at the high angle have been calculated. The results show that all kinds of the imperfect periodicity reduce the intensities of the peaks but their effects on the shapes of the peaks are different from each other. For example, the random fluctuation can produce small peaks around the superlattice (multilayer) peaks and lower the low angle peaks more than the high angle satellites; the systematic deviation can lower the peaks more seriously and widen the peaks, and the high angle satellites are more sensitive to this kind of deviation than the low angle peaks because the penetrating distances of X-ray are different for these two cases; the local deviation can make the peak wider or split it to two peaks; the co-existence of two periods can also widen the peak and split it but the shapes of the deformed peaks are different from each other. Different order of peaks has also different sensitivity to the imperfect periodicity.

When epitaxial superlattices are thin (the thickness is less than 10% of the extinction distance), the results of the dynamic theory are close to that of the kinematic one. But Even the epitaxial superlattices are thick, the effects of imperfect periodicity simulated by the dynamic theory are qualitatively similar to that by the kinematic one.

It is demonstrated by simulations that the peak profile is sensitive to the imperfect periodicity. Double crystal diffraction has been used to measure the rocking curves of Ta/Al multilayers. The peaks of three typical samples are discussed. After simulating the deformed profiles of the peaks, it is found that there is a systematic deviation in one of the three samples and co-existed of two periods in another one, and the quantities of the deviation are given.

Absorption is important for the soft X-ray diffraction of multilayers. The effects of absorption on the peak intensity and width of multilayers have been simulated. When the number of periods is larger than the effective number of periods, the intensity and width of the diffraction peaks hardly change with the number of periods increasing. The effective number of periods is small in the soft X-ray case. The calculated ratios of the reflectivity of $WSi_2(MoSi_2)/Si$ to $W(Mo)/Si$ multilayer in soft X-ray range show that the reflectivity of the former is not worse than that of the later. $WSi_2(MoSi_2)/Si$ multilayer, whose thermal stability is better, can be used to replaced the $W(Mo)/Si$ multilayer.

The structural study with TEM on the sputtered Pd, Mo and Si thin layers has been done. The results show that Si thin layer is homogeneous amorphous with little effect on the interfacial roughness in the multilayer, while Pd and Mo layers grow up island-likely when they are thin. There are many gaps between the metal grains which can obviously result in the interfacial roughness in the multilayer. In the same thickness range (several nanometers) of the metal sublayer, Mo layer is smoother than Pd layer. When the thickness of Pd layer is less than 2 nm, Pd grains in the layer are isolated, and Pd_2Si is easy to be formed after sputtering alternatively Si and Pd.

目 录

第一章 绪言	1
§ 1. 一维周期性结构的发展和分类	1
§ 2. 一维周期性结构的制样技术	3
§ 3. 周期性多层膜的质量与检测手段	5
参考文献	6
第二章 周期性偏差对 X 射线衍射的影响	12
§ 1. 引言	12
§ 2. 超晶格衍射运动学理论	13
§ 3. 周期的随机涨落	16
§ 4. 周期的系统偏差	17
§ 5. 周期的局域偏差	22
§ 6. 两种周期共存	29
§ 7. 界面过渡层	33
§ 8. 超晶格衍射的动力学和运动学理论计算的比较	36
§ 9. 小结	41
参考文献	42
第三章 Ta/Al 多层膜的双晶衍射	44
§ 1. 引言	44
§ 2. 实验	45
§ 3. 理论模拟	46
§ 4. 结果与讨论	48
§ 5. 结语	53
参考文献	53
第四章 $W(Mo)/Si$ 和 $WSi_2(MoSi_2)/Si$ 多层膜的比较	55
§ 1. 引言	55
§ 2. 吸收对多层膜衍射轮廓的影响	55
§ 3. $WSi_2(MoSi_2)/Si$ 与 $W(Mo)/Si$ 多层膜对软 X 射线反射率比较	58
§ 4. 结语	66
参考文献	66
第五章 多层膜常用的 Pd、Mo、Si 膜的微结构	67
§ 1. 引言	67
§ 2. 实验	67
§ 3. 结果与讨论	68
§ 4. 结语	73
参考文献	73
致谢	76

第一章 绪言

§ 1.1 一维周期性结构的发展及分类

一维周期性多层膜是一种与传统的体材料不同的新材料。随着制备薄膜技术的改进,这种一维性周期材料获得了迅速的发展。

三十年代 DuMond 和 Youtz 利用蒸发淀积技术首次成功地制备了 Au/Cu 周期性多层膜^[1, 2], 并用 X 光衍射实验证实了多层膜长周期(周期为 10nm, 远大于体材料的晶格常数)衍射峰的存在。六十年代 Dinklage 和 Frarichs^[3, 4]用蒸发的方法又得到了周期为 3~5nm 的 Pt/Mg、Au/Mg 和 Fe/Mg 多层膜, 并在 Fe/Mg 多层膜的研究中发现其对软 X 射线(OK α 线, 2.36nm)的衍射强度和 LB 拉膜技术制备的有机硬脂肪酸多层膜在该波长下的衍射所得强度相近。

LB 拉膜技术是由 Langmuir 和 Blodgett 在三十年代发展起来的^[5, 6]。它是利用不溶于水的有机长键脂肪酸单分子(链长 2~3nm)制备薄膜的技术。由这种方法制备的多层膜在软 X 射线光学中得到了应用。如今用 LB 拉膜法制备的薄膜仍受到重视, 并得到广泛的研究^[7, 8], 特别是用拉膜法与其空镀膜技术结合制备的有机膜与其它材料组成的多层膜在光化学太阳能元件^[9], 有机非线性光学元件及生物传感器^[10]等方面的应用引人注目。

上述的早期用蒸发的方法制备的多层膜的稳定性很差, 由于多层膜中两种组份互扩散的原因, 长周期在很短的时间内就遭破坏。少则一个月, 多则一年在正常的存放条件下, 多层膜长周期的 X 射线衍射峰消失。随着技术的发展, 制样的方法有了长足的进步, 使制备实用的多层膜成为可能。就目前人工生长的一维周期性多层膜来说, 从内部结构上可分为非晶多层膜、多晶多层膜和近乎于外延生长的半导体超晶格。对非晶多层膜来说, 其两个组份中的一个或两个均为非晶, 一般称为多层膜。对多晶多层膜来说二种组份一般为金属、故有时还称为金属超晶格, 但实际上二种金属间常常仅有部分共格关系, 即它们的结构完整性比半导体超晶格仍有较大的差距。

用于 X 射线光学的多层膜, 其原理是利用各个周期的反射波干涉相加。它可用作从软 X 射线到真空紫外光(XUV)波段的光学元件。在 X 射线波段材料的折射率非常接近于 1(比 1 少约 10^{-5})。由于吸收较小, 所有材料对 X 射线而言都比较“透明”, 只是程度不同而已, 所以没有合适的 X 射线的“透镜”或“镜面”。利用晶体的晶格衍射可得到具有一定反射率的 X 光单色器和反射镜。但由于晶格常数 $< 1\text{nm}$, 所以在多层膜出现之前, 在软 X 射线到真空紫外波段实现对光的反射, 聚焦等都是十分困难的。故多层膜的出现填补了这一波段光学元件的空白。近年来, 随着同步辐射光源的广泛运用, 多层膜在 X-ray 到 XUV 光学的应用研究很活跃, 在一些期刊上常能见到综述性的文章^[11~14]。

由于反射率的需要, 这一类的多层膜都是由电荷密度相差较大的轻重元素交替生长而成。常用的重元素有 W、Mo 等, 轻元素有 C、Si 等, 组成多种成份不同的多层膜。它们的反射率、结构及热稳定性都已有不少研究。如 W/C 多层膜由于其原子密度差别大, 性能相对稳定而被广泛研究^[15~26]。J.B. Kortright 等^[27]的研究表明, 予退火后的 W/C 多层膜在同步辐射光上照射, 其反射率基本稳定。Mo/Si 多层膜也是常见的用于

X 射线光学研究的多层膜之一^[24, 27~32]。就目前的文献看, Mo/Si 多层膜具有较高的反射率, 但其热稳定性还需提高。其它有报道的多层膜还有 W/Si^[24, 27]、Ni/C^[20, 22, 26]、V/C^[15]、Rh/C^[20, 31]、Rh/Si^[29]、Pt/Si^[24]、SiWSi/C^[26]、WRe/Si^[31]、Ti/Si、Ti/Be 和 Ni/Si^[230]、W/Be^[33]等。象 Ta/Al 这样的金属超晶格, 由于两种成份的电荷密度差别亦很大, 从而对 X 光也有较大的反射率^[34]。对 X 射线光学应用的多层膜进行研究的重点是在提高其对 X 光的反射率以及它们的热稳定性。

多层膜的出现填补了 X 射线到真空紫外波段光学元件的空白, 为 X 射线光学带了一片生机, 许多原先只有可见光波段才能实现的光学元件在这一波段也找到了类似的代用品^[11, 35]。如 X 光反射镜, 可通过改变多层膜的周期来适应不同的波长反射的需要, 这种多层膜反射镜已开始在天文物理中用于天文现象的观察^[41], 如用多层膜反射镜 ($\lambda = 6.35\text{nm}$) 制作的直径为 25cm 的 Ritchey Chretien 望远镜^[42, 43]。做成球面状的多层膜正入射反射镜还可作为 X 光聚焦元件^[44, 45], 用这种光学系统可以建造 X-ray-UV 显微镜^[46]。由 X 光反射镜带来的 X 射线光学的活跃, 使人们想起用多层膜反射镜做一个谐振腔产生 X-ray 激光。一个用半透明多层膜做窗口, 二个正入射多层膜做的 X 光激光已在 20nm 的波长下进行了试验^[47]。光学中另一个重要的现象—干涉, 在 X 光到真空紫外波段利用多层膜就可以实现, 它的原理是用一个较薄的多层膜来做分光镜, 再用多层膜反射使两束相干光叠加^[48~50]。用多层膜还可得到线偏振的 X 光、真空紫外光^[22, 51]。利用多层膜的衍射做软 X 射线单色器或滤波插件也是多层膜的应用之一^[52, 53]。此外对多层膜表面进行加工, 还可制备软 X 射线光学光栅元件。由于中子衍射与 X 光衍射有许多类似的特点, 故上述应用还可推广到中子衍射上去^[54]。

多层膜领域中一个重要的方面是金属多层膜。由于金属薄膜形成多层膜后, 在电子传输性能、磁性、超导等方面及界面现象上都有一些不同于体材料的变化^[55, 56], 因此吸引了许多科学工作者来研究不同组合的金属超晶格的结构。例如 Cu/Ti^[57, 58], Ni/Ti^[59, 60]等等。其中磁性多层膜是由铁磁材料、抗磁材料和非磁性材料组成的多层膜^[61~65]。具体的多层膜组合有: Au/Co^[66]、Co-Ni/Cr^[67]、Fe/Al^[68, 69]等。一般金属超晶格中金属的状态都处于多晶状态, 而在生长方向上存在择优取向, 其界面上也不完整^[72, 73]。

1969 年 Esaki 和 Tsu 首先提出了半导体超晶格的概念, 并予见了这种一维周期性结构电子传输的一些特性^[74, 75]。他们开始设想了两种超晶格, 一种是成份超晶格, 即由两种不同成份组成的一维周期性结构; 另一种是掺杂超晶格, 即在半导体中交替掺 N 型和 P 型杂质, 形成一维周期性结构^[76]。在半导体超晶格中, 禁带宽度较小的薄层内形成电子(空穴)势阱。由势阱的类型, 超晶格可分为 I 型 II 两种^[77, 73]。在 I 型超晶格中, 电子和空穴的势阱在同一层内, 如 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 超晶格。在 II 型超晶格中, 电子和空穴的势阱分别在不同的薄层内, 故而电子和空穴的波函数分别限制在两个层内, 具有间接带隙, 如超 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ 晶格。

1970 年 Blakeslee 和 Aliotta^[78]用化学汽相外延 (CVD) 方法生长了周期为 20nm 的 GaAs/GaAsP 超晶格, 这也许是最早的应变层 (Strained-layer) 超晶格^[79]。1972 年 Eskai 等^[80]用分子束外延 (MBE) 生长了 GaAs/GaAlAs 超晶格, 并发现其中由超晶格效应造成的电子传输特性上的负阻效应。以上是最早出现的超晶格。Dolher 等^[81]最早实

现了“n-i-p-i”即掺杂超晶格。此外人们还研究了多种体系的超晶格，如 InAs/GaSb、InGaAs/InAlAs^[82]、InP—晶格匹配合金^[83]、Ge/GaAs^[84]、CdTe/HgTe^[85]、PbTe/PbSnTe^[86]和晶格配的Ⅱ—V族化合物对^[87]、及 Ge/Si^[88]等应变层超晶格。

§ 1.2 一维周期性结构的制样技术

自 X 射线首先实现之后，制造多层膜反射镜以打破自然晶体中晶面距的限制的可能性就被人考虑。最早的尝试在二十年代末就开始了^[89, 90]，由于技术上的困难，它们的努力失败了。再后来 DuMond 和 Youtz^[1, 2]，Dinklage 和 Frerichs^[3]制备的多层膜，虽然有衍射现象，但由于不稳定，多层膜长周期衍射很快就消失了。薄膜技术的发展，如溅射^[91]、蒸发^[92]、激光淀积^[93]等，使制备有效的多层膜成为可能。

半导体超晶格自 1969 年被人们认识以后，由于半导体外延技术已有相当程度的发展，所以很快就做出了样品^[78, 80]。目前制备半导体超晶格的技术主要有 CVD 和 MBE 等高水平单晶生长技术。非晶态半导体超晶格中由于材料本身不具有晶格周期性，因此制备方法相对要容易一些。用多层膜中常用的射频溅射方法和射频等离子体化学汽相淀积方法均可制备^[94, 95]。

介绍有关薄膜的制作方法原理的书已有不少，如 Holland 的“薄膜的真空淀积”^[96]，Herman 和 Sitter 的“分子束外延”^[97]，及金原稔和藤原英夫的“薄膜”^[98]。另外还有一些介绍多层膜制备方法的综述性文章^[99, 100]，对多种方法作了介绍，下面我们简单地将其中主要的方法罗列如下：

1.2.1 磁控溅射

溅射 (Sputtering) 是用加速的离子轰击固体表面，离子在和固体表面的原子交换了动量之后，就会从固体表面溅出原子^[101, 102]。在实际进行溅射时，多半是让被加速的正离子轰击作为溅射源的阴极 (靶子)，再从阴极溅出原子。

溅射控制电源是溅射中的一个重要部分，它既要保证有较高的溅射速率，又要有稳定性，并且使溅射下来落到衬底上的原子具有较低的能量，以免形成辐射损伤，使多层膜界面混合而质量变差。一般的双极源 (靶为阴极，衬底为阳极) 显然不合适，一是它的溅射速率低，二是很大部分能量溅射到衬底上，造成辐射损伤。三极源虽提高了溅射速率，但后一个问题仍未解决。磁控源是解决上述问题的办法。它的溅射速率较高，比上述二极源的高一个量级，并且，由于衬底与源隔离，溅射到衬底上的原子能量和辐射损伤也大大减小。

Arbaoui 等^[22]用三极源的溅射装置制备了较好的多层膜。为减小高能原子溅到衬底上的问题，他们用的溅射电压较低 (200~500eV)，另一方面延长衬底到靶的距离 (17cm)，使溅射原子在到衬底前与 Ar 离子碰撞，损失一部分能量 (在生长条件中的 10^{-3} 托氩离子气压下，原子的平均自由程为 5cm)。

由于有较优的性能，磁控溅射方法在多层膜制备中被广泛应用。如 Barbee^[91]用两靶 (或多靶) 的磁控溅射系统，使样品台 (衬底) 在适当的方向上运动，就成为能生长多层膜的磁控溅射系统。各靶的间距大于两靶溅射的交叠距离，这样样品转动就可同期性地先后溅射不同材料长成多层膜。

磁控溅射的另一个优点是溅射材料选择范围大，能溅射难熔金属和化合物，用直流(DC)或交流射频(RF)电源控制，可分别溅射导电或导电性差的(半导体)材料。一般情况下，溅射的金属层是多晶或微晶状的，半导体的 Ge、Si 等为非晶状的。对化合物、合金靶，在溅射时应注意优先溅射的问题。

1.2.2 蒸发

热蒸发淀积薄膜技术是一项简单而方便的技术^(102, 103)。它的基本方法是加热固体材料至高温使之蒸发后沉积在较冷的衬底上。被蒸发材料放在石墨舟或钨舟上进行加热。现在最常用的加热源是电子束。常用的直热型蒸发源(利用电阻加热)由于要对整个容器加热，所以效率低，且对材料也有限制，难以用来制备多层膜。用电子束作加热源，可把电子束聚焦起来，照射到要蒸发的物质(靶子)上，把靶子的局部加热到高温而不加热靶子的其余部分，因此它既能蒸发高熔点的物质，又能很好地蒸发出高纯度薄膜。Spiller⁽¹⁰³⁾等、Yamashita等⁽¹⁰⁴⁾和 Sakane等⁽¹⁰⁵⁾用电子束蒸发装置得到了质量较好的多层膜。

用激光作为加热源的蒸发技术已应用于若干材料的薄膜制备⁽¹⁰⁶⁾，Gaponov等^(93, 107)称之为激光蒸发(Laser evaporation)，Kelly等⁽¹⁰⁸⁾称之为激光溅射(Laser sputtering)。红外⁽¹⁰⁷⁾或真空紫外⁽¹⁰⁸⁾波段的脉冲激光以 $\sim 10^{13}$ 到 10^{14}Wm^{-2} 的能流聚焦到靶上，足以使靶受热蒸发。文献 93, 107、108、109 中有用此法制备 Rh、Ta、W、Au、C 组合的多层膜的报道。Macquart等⁽²³⁾的工作证明，用激光束淀积的薄膜的密度接近于体材料的值，因而他们认为这种方法制备的多层膜应具有良好的反射率。

1.2.3 化学气相淀积(CVD)

化学气相淀积是半导体工业中，用薄膜制造电子器件时最常用的方法之一。它是采用含有组成薄膜物质成份的化合物作为中间生成物，制成气体后送入具有适当温度的反应室内，让其在室内放置的基片上进行热分解或者还原或者和其它气体、固体发生反应，在基片上得到所需的薄膜。它可用在 Ge、Si 等半导体材料的外延生长上，也可用在 GaAs、GaP、SiC 等的外延生长上。它有生长速度快、半导体性质好、杂质比较容易控制等优点⁽⁹⁸⁾，按其中化学反应的不同，这种方法又可分为热分解法(thermal decomposition method)⁽¹¹⁰⁾、还原法(reduction method)⁽¹¹¹⁾、歧化反应法(disproportionation reaction method)⁽¹¹²⁾和化学转移反应法(chemical transfer method)⁽¹¹³⁾等几种。

化学气相外延是制备半导体超晶格常用的方法，第一个 GaAs/GaAsP 超晶格⁽⁷⁸⁾就是用此法制备的。此外还可制备其它体系的半导体超晶格⁽¹¹⁴⁾。

1.2.4 分子束外延(MBE)

分子束外延技术是在 10^{-8} 帕超高真空下以每秒 $0.1\sim 1\text{nm}$ 的慢速沉积率蒸发镀膜。一般分子束外延设备中有二至三个电子束蒸发源，通过分别控制蒸发率以获得所需成份的膜或周期性地改变膜的成份来制备超晶格。在制备半导体外延膜时，基片温度对膜的结构与物理性能影响很大，故分子束外延系统对基片温度需要严格控制⁽¹¹⁵⁾。

通常分子束外延设备同时还配备有俄歇电子能谱仪或反射高能电子衍射仪等表面分析

装置,以便随时观察表面成份和表面晶格结构⁽¹¹⁶⁾,使超晶格的生长得到精确控制,使之具有精确的成份和良好的界面(一个分子层的成份突变),成为制备各种新材料的有力工具,使超晶格的研究得到迅速发展。

目前许多高质量、新型的半导体超晶格样品均用分子束外延方法制成。由于分子束外延生长的膜是单晶态的,单晶膜的光学参数比非晶膜稳定,又无遇热再结晶而影响界面质量的问题,所以若能将分子束外延技术用到制备软 X 射线光学用多层膜,将改进多层膜界面质量。但目前技术上仍有一些困难⁽¹⁰⁵⁾,主要是由于多层膜中重元素成份均是高熔点材料,如 W(3669K)、Mo(2893K)和 Ta(3269K),而半导体的熔点要低许多,如 Si(1683K)。所以现在一般的分子束外延设备的蒸发源不能蒸发如此的重元素成份材料。

多层膜生长中层厚的控制是很重要的,通常层厚是从予先测知的生长速率与时间控制来得到的。为使生长速率稳定,除了可用反馈电路使电源功率稳定之外,而可装备实时测控膜厚的设备。如石英晶体振荡器⁽¹¹⁷⁾和软 X 射线反射率计⁽¹⁰³⁾。

§ 1.3 周期性多层膜的质量与检测手段

多层膜或超晶格的应用前景十分广阔,而它们的性能又是由结构所决定的,其质量的优劣,对它的性能有很大的影响。

多层膜(超晶格)的质量包括两个方面:一是周期性,二是界面。完美的周期性应是各个周期完全相同,周期性的缺陷应包括各种周期的偏差以及周期值与预想值的偏差。完美的界面应是成份突变而平整的,它的缺陷应有界面粗糙、由衬底带来的不平整和界面的互扩散(反应),对超晶格来说还有晶格的不匹配(晶体缺陷)。

它们质量的检测手段主要有 X 光衍射,透射电镜等直接反应结构的检测方法。

X 射线衍射是反应物质结构的重要方法。它通过测量多层膜(超晶格)的小角衍射峰及超晶格高角卫星峰来得到多层膜(超晶格)的周期、成份配比和应变等信息^(108, 190)。特别是双晶衍射,从衍射分布上可以反映出多层膜(超晶格)的质量。由衍射峰经简单计算可得到平均周期、应变等,要得到更多的信息需要通过模拟计算,如模拟成份比。X 光衍射方法可以反映大面积(与透射电镜相比)的多层膜的质量,方法比较简便。同时 X 射线衍射对各种缺陷的影响也是非常灵敏。通过模拟衍射分布,可以得到多层膜的质量信息,所以模拟计算在 X 射线衍射方法中显得尤为重要,在这方面虽然已有了很多工作^(120~123),但仍不完整。进一步探讨各种周期的缺陷对 X 射线衍射分布的影响,可以帮助我们加深对衍射机理的理解,同时可以从实验曲线上分析出所存在的缺陷。

在电子进入试样后,在试样的出射面产生振幅相位衬度,适当聚焦就可以得到试样的形貌像和衍射花样。多层膜的横截面透射电镜像可以直观地给出多层膜结构的周期、界面等信息^(124, 125),同时通过高分辨像或衍射花样对超晶格的晶格应变、缺陷等质量进行分析、研究。这种方法的缺点是制备超薄样品比较困难,而且只能对一个小的区域进行观察。

一些表面分析的方法也可用来测量多层膜的结构,如俄歇电子光谱分析(AES),可以测量厚度仅几个纳米的超薄层结构,用来测量多层膜中某一成份的纵向分布。

此外,可利用不同种类的一维周期性结构各自所具有的特性来分析其质量。如半导体超晶格可以利用荧光光谱、光调制反射谱等发光特性来确定其阱宽;利用某些金属超晶格

的磁学性质可得出它的结构；通过多层膜的反射率来推知多层膜质量的优劣。

在这些测量方法中，X 光衍射方法是一种简便又比较直接的测量多层膜结构的方法。由于衍射是直接由周期性造成的，故周期性的偏差在 X 射线衍射峰上得到直接反映。

由于缺乏相位的信息，X 射线衍射实验数据不能直接转换成结构信息，因此必须设计模型来计算模拟。通常通过峰位、峰强比可以计算周期和成份比等结构信息。但各种同期偏差可能使峰位、峰强比产生变化，因而从用完整模型得到的公式计算出的结构与实际情况产生偏离。故要确切分析多层膜(超晶格)的结构，需要对 X 射线衍射分布进行模拟。

Vinogradov 和 Zeldovich⁽¹²⁶⁾ 于 1977 年发表的文章中用理想的多层膜模型模拟计算了它们对 X-ray 和 XUV 波段的光源的反射率，证明了用多层膜制备反射镜的可能性。Underwood 和 Barbee⁽¹²⁸⁾ 在 81 年发表的工作中于模拟计算多层膜反射率时，考虑了界面粗糙、层厚涨落的影响。Segmüller 等⁽¹²⁸⁾ 于 1977 年发表的工作中通过模拟计算拟合 X 射线衍射结果得出了 GaAs / AlAs 超晶格周期、成份与预期值的偏差。Fleming 等⁽¹²⁹⁾ 的模拟工作研究了 GaAs / AlAs 超晶格界面互扩散对 X 射线衍射的影响。之后又有许多工作模拟计算了与完整超晶格有偏离的超晶格模型对 X 射线衍射的影响。⁽¹³⁰⁻¹³⁸⁾ 主要考虑的因素有高斯分布的周期的随机涨落和界面粗糙这两种缺陷。通过这些研究，使人们对多层膜(超晶格)中一些缺陷对 X 射线的影响有了一定的认识，因而到了九十年代这类模拟工作仍是们研究的对象^(139, 140)。

在我们以前的多层膜方面的工作中，对周期性缺陷对 X 射线衍射的影响进行了模拟计算。如同期的随机涨落的影响⁽¹⁴¹⁾、界面扩散的影响。⁽¹⁴²⁾ 蒋最敏等⁽¹¹⁵⁾ 在实验中发现多层膜中存在系统偏差，并对它对 X 射线衍射的影响⁽¹⁴³⁾ 及对软 X 射线反射率的影响进行了模拟计算⁽¹⁴⁴⁾。还对多层膜中周期的的局域偏差对软 X 射线反射率的影响进行了模拟⁽¹⁴⁵⁾。通过这些模拟，解释了一些实验现象，并为利用 X 射线分析多层膜周期质量提供了依据。

在本文中，我们系统地对多层膜(超晶格)中周期的随机涨落、系统偏差、局域偏差及两种周期共存等现象对 X 射线衍射的影响作了模拟讨论、比较。并用双晶衍射测量了 Ta / Al 多层膜的小角 1 级峰。利用模拟中得到的知识，对所得的实验结果进行了拟合，分析了其中的周期性。针对软 X 射线波段多层膜中的吸收较大的问题、模拟分析了吸收的影响，并探讨了用金属 Si 化物 / Si 多层膜取代金属 / Si 多层膜。以避免金属 / Si 多层膜在受热后金属与 Si 在界面互扩散反应在应用中的可能性，最后用透射电镜观察了 Pd、Mo、Si 单层膜的结构，以分析它们对多层膜界面质量的影响。

参考文献

1. J. DuMond and J. P. Youtz, Phys. Rev. 48, 703(1935)
2. J. DuMond and J. P. Youtz, J. Appl. Phys. 11, 357(1940)
3. J. Dinklage and R. Frerichs, J. Appl. Phys. 34, 2633(1963)
4. J. Dinklage, J. Appl. Phys. 38, 3781(1967)
5. K. B. Boldgett, J. Am. Chem. Soc. 57, 1007(1935)
6. K. B. Blodgett, Phys. Rev. 51, 964(1937)

7. S. I. Zheludeva, S. Lagomarsino, N. N. Novikova, M. V. koralchuk and F. Scarvinci, *Thin Solid Films* 193 / 194, 395(1990)
8. Tianshui Zheng, Liying Liu, Wencheng Wang, Jiabiao Zheng, Yuanhua Shen, Zhiming Zhang and Zhijiang Wang, *Thin Solid Films* 195, 301(1991)
9. R. P. George, P. F. McMillan, V. A. Burrows and R. Herrig, *Thin Solid Films* 203, 303(1991)
10. M. Seul and M. J. Sammon, *Thin Solid Films* 185, 287(1990)
11. P. Dhez, *Thin Solid Films* 175, 151(1989)
12. E. Spiller, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1687(1988)
13. C. M. Falco, F. E. Femander and J. M. Slaughter, *Proc. of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 10, Pittsborough*, 221(1989)
14. T. W. Barbee, Jr., J. C. Rife, W. R. Hunter, R. G. Cruddence and P. Piantà, *Opt. Eng. Bellingham* 29, 738(1990)
15. L. B. Knight, J. M. Thorne, A. Toor and T. W. Barbee, Jr., *Rev. Phys. Appl.* 23, 1631(1988)
16. L. Nevot, B. Pardo and J. Corno, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1675(1988)
17. A. F. Jankowski, *Opt. Eng. Bellingham* 29, 968(1990)
18. H. Nagte and S. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 569(1990)
19. J. C. Rife, W. R. Hunter, T. W. Barbee, Jr. and R. G. Cruddence, *Appl. Opt.* 28, 2984(1989)
20. P. Boher, P. Houdy and C. Schiller, *Thin Solid Films* 175, 161(1989)
21. H. Takenaka, H. Takaoka, Y. Ishii and H. Hashizume, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2021(1989)
22. M. Arbaoui, R. Barechewitz, C. Bella and K. B. Youn, *Appl. Opt.* 29, 477(1992)
23. Ph. Macquart, F. Bridou and B. Pardo, *Thin Solid films* 203, 77(1991)
24. Zuimin Jiang, Xiaoming Jiang, Wenhan Liu and Ziqin Wu, *J. Appl. Phys.* 65, 196(1988)
25. B. A. Vidal and J. C. Marfaing, *J. Appl. Phys.* 65, 3453(1989)
26. V Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piccuch, Y. Lepetra, R. Rivoira and E. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 69, 5146(1990)
27. J. B. Kortright, St. Joksch and E. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 69, 168 (1991)
28. V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piccuch and B. Vidal, *J. Appl. Phys.* 68, 3348(1990)
29. M. Yamamoto, M. Yanagihara, A. Arai, J. Cao, t. Mizuide, H. Kimura, T. Maehara and T. Namioka, *Phys. Sci.* 41, 24(1990)
30. A. V. Vinogradov, I. V. Kozhevnikov, Y. E. Levashov, S. I. Sagitov, V. A. Chirkov, V. V. Kondratenko, I. F. Mikhaailov, A. I. Fedevenko and I. I. Lyahovskaye, *SPIE* 1140, 530(1989)
31. J. P. Chanvinean, *SPIE* 1140, 4440(1989)

32. F. E. Christensen, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1701(1988)
33. Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2024(1989)
34. Gao Chen, Guo Shipin, Yuan Xiangyang and Wu Ziqin, *Solid State Commun.* 76, 69(1990)
35. P. Dhez and O. Weispuch, *Fabrications and Applications of Multilayered Structures*, Vol. 183, NATO, ASI Serier B: Physics, Plenum, New Yourk (1989)
36. E. Spiller, *Appl. Phys. Lett.* 20, 365(1972)
37. A. V. Vinogradov and B. Ya Zeldovich. *Opt. Spektrosk.* 42, 104(1977)
38. B. Pardo, T. Megademini and J.M. Andre, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1579(1988)
39. A. Rosenbluth, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1687(1988)
40. A. K. Freund, F. de Bergevin, G. Marot, C. Riekel, J. Susiui, L. Zheng and E. Ziegler, *Opt. Eng. Bellingham* 29, 928(1990)
41. R. C. Caturm and Golub, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1741(1988)
42. E. Spiller and L. Golub, *Appl. Opt.* 28, 2969(1989)
43. A. B. C. Walker, T. W. Barbee, Tr., K.B. Hoover and J. F. Lindblom, *Science* 241, 1781(1988)
44. A. I. Erko, *Rev. Sci. Instrum.* 60. 2502(1989)
45. Alan G. Michette, *Optical Systems for Soft X rays*, Pleum Press, NewYork (1986), pp110
46. J. A. Trail, R. L. Byer and J. B. Kortright, in *X Ray Microscopy II*, optical Science Series, Springer, Berlin (1988)
47. N. M. Ceglio, D. P. Gainès, D. G. Stearns and A.M.Hawryluk, *Opt. Lett. B*, 108(1988)
48. E. Spiller, *Appl. Opt.* 23, 3544(1984)
49. J. Susini, R. Barchewitz, R.Marmoret, R. Rivoira and Y. Lepetre, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. (SPIE)* 984, 263(1988)
50. T. Barbee, Jr., *Opt. Commun.* 48, 161(1987)
51. P. P. Dhez, *Nucl. Instrum. Methods A*261, 66(1987)
52. J. S. Reid and G. J. Milen, *J. Appl. Cryst.* 21, 992(1988)
53. J. B. Kortright and R.S. Digennaro, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 1995(1989)
54. T. W. Barbee, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* 60, 1588(1989)
55. B. Y. Jin and J. B. Ketterson, *Adv. Phys.* 38, 189(1989)
56. A. Jankowski and T. Tsakalagos, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 136, 87(1990)
57. W. Liu, A. Hu, S.-S. Jiang, Y. Qiu, W.-H. Liu and Z. Q. Wu, *J. Phys. Condens. Mater.* 1, 8771(1989)
58. Liu Wen, Liu Wen-han, Hu An, Shu-Sheng Jiang, Qu Yan and Wu Ziqin, *Solid State Commun.* 70, 785(1989)
59. Hu An, Wang Yuan-Hang, Li Xiang-Jin, Yu Zheng and Feng Duan, *Phys. Stat.*

Sol. (a) 98, 215(1986)

60. Wang Yuan-hang, Hu An, Yu Zheng, Li Xiang-jin and Feng Duan, Phys. Stat. Sol. (a) 96, 877(1986)
61. W. A. Mc Gahan and J. A. Woollam, Appl. Phys. Commun. 9, 1(1989)
62. B. N. Engel and C. M. Falco, MRS Bull. 15, 34(1990)
63. R. Ranjan, M.S. Miller, P.K. George, J. Appl. Phys. 69, 4227(1991)
64. T. Kobayshi, H. Nakamura and P. Nakatani, J. Appl. Phys. 69, 8285(1991)
66. S. Araki, R. Takahata and T. Shinjo, IEEE Transl., J. Magn. Jpn. 5, 568(1990)
67. H. Tokushige and T. Miyagawa, IEEE Transl., J. Magn. Jpn. 5, 568(1990)
68. M. Matsumeto, T. Haeiwa and S. Saliauchi, IBID, 583(1990)
69. J. F. Wang, F. Z. Cui, Y. Wang and Yu-dian Fan, J. Magn. Mater. 89, 153(1990)"
70. R. Krishnan, Solid State Commun. 77, 499(1991)
71. J. A. Cowen, Physica B. 165-166, 4578(1990)
72. M. R. Kahm, S. C. Chhune, G. P. Felcher, M. Grimsditch, A. Kueny, C. M. Falco and I. K. Schuller. Phys. Rev. B27, 7186(1983)
73. I. K. Schuller and H. Homma, MRS Bulletin Mach / May, 18(1987)
74. L. Esaki and R. Tsu, IBM Res. Note Rc-24, 8(1969)
75. L. Esaki and R. Tsu, IBM Res. Develop. 14, 61(1970)
76. G. H. Dohler, Phys. Stat. Sd. (b) 52, 79(1972); IBID, 533(1972)
77. K. Ploog and G. H. Dohler, Adv. Phys. 32, 285(1983)
78. A. E. Blakeslee and C. F. Aliotta, IBM J. Res. Develop. 14, 686 (1970)
79. Leo Fsaki. IEEE J. Quantum Electronics QE-22, 1611(1986)
80. L. Esaki, L. L. Chang, W. E. Howard and V. L. Rideort, in Proc. 11th Int. Conf. Phys. Semiconduct., Warsaw, Poland (1972) PP.431
81. G. H. Dolher, H. Kunzel, D. Olego, K. Ploog, P. Ruden, H. T. Stolz and G. Abstreiter, Phys. Rev. Lett. 47, 64(1981)
82. R. People, K. W. Wecht, K. Alavi and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 39, 609(1981)
83. M. Voos, J. Vac. Sci. Tehcnol. B1, 404(1983)
84. C. A. Chang, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 38. 912(1981)
85. Y. Guldner, G. Bastard, J. P. Vieren, M. Voos, J. P. Fauvic and A. Million, Phys. Rev. Lett. 51, 907(1983)
86. H. Kinoshita and H. Fujuyasu, J. Appl. Phys. 51, 5845(1980)
87. G. C. Osbourn, R. M. Biefeld and P. L. Gourley, Appl. Phys, Lett. 41, 1721(1982)
88. C. Mailhot and D. L. Smith, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 16, 131(1990)
89. H. Koepppe, Dissertation, Giessen(1929)
90. W. Deubner, Ann. Phys. (Leipzig) t, 261(1930)
91. T. W. Barbee, Jr., in Low Energy X-Ray Diagnostics (D.T. Attwood and B. L. Henke, eds.), AIP Conf. Proc. No.75, AIP, New York, (1981) pp.131

92. E. Spiller, A. Segmuller, J. Rife and R.-P. Haelbich, *Appl. Phys. Lett.* 37, 1048(1980)
93. S. V. Gaponov, S. A. Gasev, B. M. Luskin, N. N. Salaschenko and E. S. Gluskin, *Opt. Commun.* 38, 7(1981)
94. B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2033(1983)
95. 何宇亮、陈光华和张信清,《非晶态半导体物理学》,高教出版社(1989), PP.508
96. L. Holland, *Vancumm Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1956)
97. M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy - Fundamental and Current Status*, Springer, Berlin(1989)
98. 金原粲和藤原英夫(日)、王力衡和郑海涛译,《薄膜》,电子工业出版社(1988)
99. C. M. Falco, in *Phys. Fabrications and Applications of Multilayered Structures*, NATO, ASI, Plenum, New York (1988)
100. J. Verhoeven, E. Puik and M. J. Vanderweil, *Vacuum* 39, 711(1989)
101. K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York (1970)
102. J. L. Vossen and W. Kern (eds.), *Thin Film Process*, Academic Press, New York (1978)
103. E. Spiller, in *Low Energy X-Ray Diagnostics* (D. T. Attwood and B. L. Henke, eds.), *AIP Conf. Proc. No 75*, AIP, New York(1981) PP.124
104. K. Yamashita, H. Tunemi, S. Kitamoto, I. Hatsukable, Y. Ueno and M. Ohtani, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2006(1989)
105. S. Sakane, Y. Nishinata, Y. Knawasaki, N. Sano and H. Terauchi, *Thin Solid Films* 202, 155(1991)
106. T. W. Barbee, Jr., in *X-Ray Microscopy* (G. Schmahl and D. Rudolph, eds.), *Springer Series in Opt. Sci.*, Vol.43, Springer, Berlin(1984) pp.144
107. S. V. Gaponov, E. S. Gluskin, S. A. Gusev, Y. Y. Planonov and N. N. Salaschewko, *Opt. Commun.* 48, 229(1983)
108. R. Kelly, J. J. Cuomo, P. A. Leary, T. E. Rothenberg, B. E. Braren and C. F. Aliotta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev.* 139, 229(1985)
109. R. Kelly and T. E. Rothenberg, *IBID* 87 / 8, 755(1985)
110. S. E. Mayer and D. E. Shea, *J. Electrochem. Soc.* 111, 550(1964)
111. T. O. Sedgewick, *J. Electrochem. Sol.* 111, 1381(1964)
112. R. P. Ruth, J. C. Marinace and W. C. Dunlap, *J. Appl. Phys.* 31, 995(1960)
113. J. R. Knight, *Solid State Electron.* 8, 178(1965)
114. Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 920(1989)
115. Dean W. Schulze, J. M. Slaughter and Charles M. Fales, *SPIE* 984, 75(1988)
116. T. R. Arthur and J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 545(1969)
117. R.-P. Haelbich, A. Segmuller and E. Spiller, *Appl. Phys. Lett.* 34, 184(1979)
118. A. Segmuller and A. E. Blakeslee, *J. Appl. Cryst.* 19, 19(1973)
119. 刘文, 中国科技大学博士学位论文(1989)

120. 高琛, 中国科技大学博士学位论文(1990)
121. P. Aurray, M. Bauddand and A Regreny, *J. Appl. Phys.* 62, 456(1987)
122. B. M. Clements and J. G. Gay, *Phys. Rev.* B35, 9337(1987)
123. 郭世平, 中国科技大学硕士学位论文(1991)
124. P. Ruterana et. al., *J. Appl. Phys.*, 65, 3908(1989)
125. 蒋最敏, 中国科技大学博士学位论文(1989)
126. A. V. Vinogradov and B. Ya Zeldovich, *Appl. Opt.* 16, 89(1977)
127. J. H. Underwood and T. W. Barbee, Jr., *Appl. Opt.* 20, 3027(1981)
128. A. Segmuller, P. Krishna and L. Esaki, *J. Appl. Cryst.* 101(1977)
129. R. M. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Wiegmann and R.A. Logan, *J. Appl. Phys.* 51, 357(1980)
130. D. B. McWhan, M. Gurvitch. J.M. Rowell and L.R. Walke, *J. Appl. Phys.* 54, 3886(1983)
131. B. Vidal and P. Vincent, *Appl. Opt.* 23, 1794(1984)
132. V. S. Sperious and T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.* 56, 159(1984)
133. Y. Fujii, T. Ohnishi, T. Ishihara, Y. Yamada, K. Kawaguchi, N. Nakayama and T. Shinjo, *J. Phys. Soc. Jpn. tt*, 251(1986)
134. P. F. Fewster, *Philips J. Res.* 41, 268(1986)
135. W. Sevenhans, M. Gijs, Y. Bruyserade, H. Homma and I. K. Schuller, *Phys. Rev.* B34, 5955(1986)
136. W. J. Bartels, *Int. Phys. Conf. Ser.*, No. 87, ser. 9, 599(1987)
137. D. G. Stearns, *J. Appl. Phys.* 65, 491(1989)
138. Paul F. Fewster, *J. Appl. Cryst.* 21, 524(1988)
139. P. C. Huang, S. R. Stock, A. Torabi and C. J. Summers, in *Adv. in X-Ray Analysis*, Vol. 33, Edited by C.S. Barret et al., Plenum Press, NewYork (1990) pp.67
140. Mark A. Hollanders and Barend J. Thijsse, *J. Appl. Phys.* 70, 1270(1991)
141. Liu Wen, Jiang Xiaoming, Xu Chen and Wu ziqin, *Solid State Commun.* 65 1(1988).
142. Xian-Chang He, He-Sheng Shen and Zi-Qin Wu, *J. Appl. Phys.* 67, 3481(1990)
143. Gen Gao, Zuiming Jiang and Ziquin Wu, *J. Appl. Phys.* 68, 874(1990)
144. Gao Chen, Guo Shiping, Yuan Xiangyang and Wu Ziqin, *Solid State Commun.* 76, 69(1990)
145. Guo Shiping et al., accepted by *J. Appl. Phys.*

第二章 周期性偏差对 X 射线衍射的影响

§1 引言

在超晶格和多层膜中, 每层的厚度与理想值的各种偏差是难免的。这是生长过程中各种工艺因素(如电流、电压、气流等)难以完全稳定不变造成的。

超晶格的 X 射线衍射不仅在小角区有长周期造成的衍射峰, 而且在高角区晶体的布拉格衍射周围也有长周期造成的卫星峰。周期性的好坏对这些衍射峰均有影响。如第一章绪言中所述, 已有许多关于超晶格、多层膜 X 射线衍射的研究, 其中也包括了周期性对 X 射线衍射的影响。在许多模拟超晶格、多层膜实验曲线的工作中, 都在理想周期的基础上加上了百分之几的周期性随机涨落, 才使实验曲线的峰强与理论值相符。如 Sperious 和 Vreeland⁽¹⁾ 对 GaAs/AlAs 超晶格的卫星峰的模拟和其它人对多层膜软 X 射线反射率的计算^(2, 3)。周期的随机涨落使衍射峰峰强降低已早为人所知。

Clements 和 Gay⁽⁴⁾ (美国通用汽车研究实验室) 研究了 Ti/Ni 金属超晶格中高斯分布的随机涨落对高角卫星峰的影响, 涨落的标准偏差大小从 0.2 到 1 个 Ti(002)的晶面间距(0.2342nm), 每个周期包括 20 个 Ti(002)晶面和 20 个 Ni(111)晶面(晶面间距为 0.2034nm)。结果发现周期的随机涨落使峰强下降。他们把涨落分为两种; 一种称为分立的即涨落后的周期值取为 Ti(002)晶面间距的整数倍, 此时峰强下降快, 另一种称为连续的即涨落的周期值保持连续, 此时 Ti/Ni 超晶格在 Ti(002)附近的卫星峰除峰强下降外, 还明显变宽。

Aurray 等⁽⁵⁾ (法国国家电信研究中心) 研究了存在周期随机涨落的 GaAlAs/GaAs 超晶格(周期为 6nm)的 X 射线衍射, 并进行了模拟计算。他们对 GaAs(002)附近的 ± 1 级峰进行了分析, 发现周期的涨落使峰强下降, 并在卫星峰周围产生一些小峰, 当标准偏差大于等于 0.31nm 时, 这些小峰变得明显起来。峰宽没有明显变化。

Huang 等⁽⁶⁾ (美国佐治亚工学院)在模拟 GaAs/GaAlAs 超晶格在 GaAs(004)附近的摇摆曲线时引进了标准偏差为周期的 0.8%和 2%的随机涨落, 得到了与实验符合的结果。他们的结果表明周期的随机涨落对高级峰的影响更大。

在我们以前的有关多层膜的工作中已对多层膜中的周期随机涨落、系统偏差做了很多研究⁽⁷⁻⁹⁾。如多层膜中的周期的随机涨落使衍射峰强下降, 且高级峰变化大, 系统偏差也使峰强下降、峰变宽, 且其影响比随机涨落大⁽⁷⁾。高琛等⁽¹⁰⁾的进一步模拟表明系统偏差使多层膜小角衍射峰位移动。此外还模拟了周期的偏差对多层膜软 X 射线反射率带来的反射率下降、衍射峰变宽等不利影响⁽¹¹⁾。Yoo 和 Alfano⁽¹²⁾ (美国纽约城市学院)利用多层膜周期偏差使衍射峰变化的特点, 模拟了周期涨落使多层膜反射镜通带的展宽。

多层膜交替生长时漏掉一层或多长了一层, 就形成了类似于晶体中堆垛层错的周期缺陷, 它也是影响多层膜衍射峰的因素。模拟表明⁽¹³⁾它使衍射峰分裂成两个峰, 分裂的大小与层错所在的位置有关, 同时它也使峰强下降。

总之通过模拟计算周期偏差对 X 射线衍射的影响, 可以帮助我们认识周期

偏差带来的影响，或是利用它或是避免它。

我们在这一章中首先模拟计算了 GaAs/GaAlAs 超晶格中周期的随机涨落、系统偏差和局域偏差对其小角峰和高角 GaAs(002)附近的卫星峰的影响，然后讨论了两个周期共存时对 X 射线衍射峰的影响以及其它一些有关影响模拟结果的因素，以期对超晶格(多层膜)周期缺陷对 X 射线衍射峰的影响有一较全面的认识。

§ 2 超晶格衍射运动学理论

Halliwell 和 Lyon⁽¹⁴⁾、Wie 和 Vreeland⁽¹⁵⁾ 等用 X 射线衍射动力学理论模拟了 GaAs/GaAlAs 超晶格的高角卫星峰，并与实验结果取得了较好的一致。Tapfer 等⁽¹⁶⁾ 用半动力学近似(外延的超晶格部分用运动学理论，单晶衬底用动力学理论)也得到了与实验相符的 X 射线衍射分布。Huang 和 Stoch⁽⁶⁾ 用运动学理论模拟 GaAs/GaAlAs 超晶格的结果显示峰位、相对峰强与实验值相符，非常接近动力学理论计算的结果。

由于运动学理论较为简单、也节约计算时间，我们采用了运动学理论来模拟周期的偏差对 GaAs/GaAlAs 超晶格的小角衍射峰和 GaAs(002)峰附近的卫星峰的影响。对小角区的衍射而言，超晶格与多层膜的衍射行为没有区别，因而超晶格的结论也适合于多层膜。

计算中 X 射线源为常用的 CuK α_1 线($\lambda=0.154\text{nm}$)。用于计算的超晶格模型中外延的超晶格的总厚度不超过 800nm，远小于消光距离(对 CuK α_1 线来说，GaAs(002)和 GaAs(004)的消光距离分别为 181 μm 和 7 μm)，故而符合运动学适用的条件⁽¹⁷⁾。在后面我们还将证明用动力学理论计算的随机涨落、系统偏差对卫星峰的影响与运动学的结果一致。

按运动学理论，衍射强度与结构因子的平方成正比，超晶格的结构因子为：

$$F(\theta) = \sum_{j=1}^M f_j \exp(ikz_j) \quad (2-1)$$

其中 θ 为衍射角， $k=4\pi\sin\theta/\lambda$ ， λ 是 X 射线波长， M 是超晶格中晶胞的层数， f_j 是 j 层晶胞的结构因子， Z_j 是第 j 层晶胞的 Z 坐标位置， Z 坐标垂直于表面从超晶格的上表面指向衬底。

我们模拟的超晶格是 GaAs[001]方向外延生长的。由于每层的厚度不恰好是晶胞中(001)面间距的整倍数，因而在界面存在一个过渡层。X 射线光斑相对晶胞而言是很大的，因而衍射结果反映的是这一过渡层在横向平均的结果。我们取这一过渡层的大小为一个(001)晶面间距，它的成份随 GaAs 和 Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As 的成份比在 0 到 x 之间变化，图 2-1 给出了这一结构的示意图。这一层的结构因子和面间距随着它的成份而改变。

式 2-1 可以展开为：

$$F(\theta) = \sum_{j=1}^N \left\{ f_1 \frac{1 - \exp(ikn_j d_1)}{\exp(-ikd_1) - 1} + f_n \exp[ik(n_j d_1 + d'_n)] \right. \\ \left. f_2 \frac{1 - \exp(ikn_j d_2)}{\exp(-ikd_2) - 1} \exp[ik(n_j d_1 + d'_n)] \right\} \quad (2-2)$$

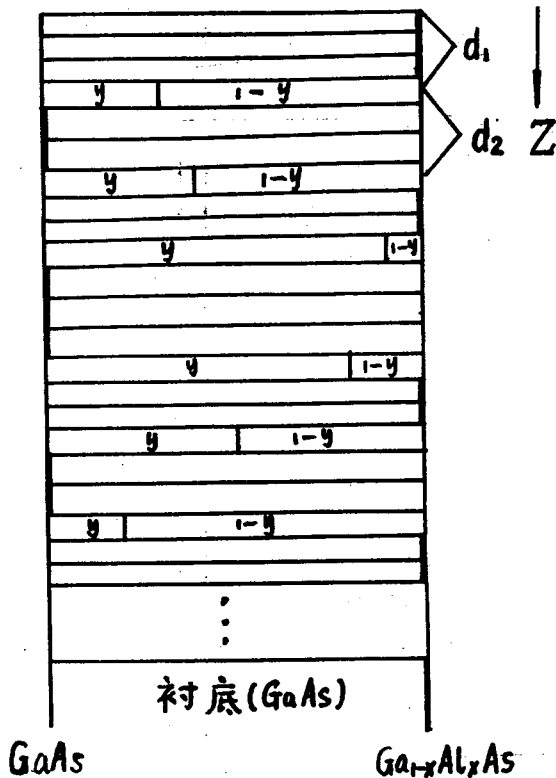


图 2-1 晶格界面过渡层示意图

(d_1 :GaAs 层厚, d_2 : $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层厚,
 y 为过渡层中 GaAs 所占百分比)

式中 N 为周期数, f_i , d_i , n_i 分别为 1 层的晶胞的结构因子、沿 Z 方向的(001)晶面的间距、层内的沿 Z 方向的晶胞层数, $i=1, 2$ 分别对应 GaAs 层和 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层. f'_j 和 d'_j 分别是过渡层的结构因子和厚度. 用 2-2 式计算可以节省时间. 若 D_i 表示第 i 层的周期位, 则

$$Z_j = \sum_{i=1}^{j-1} D_i \quad (2-3)$$

在计算中考虑吸收的影响, 波矢 k 实际取为

$$k_j = 4\pi \sin \theta / \lambda + i\mu_j / 2 \quad (2-4)$$

l 表示周期中不同的层 μ_l 为 l 的线吸收系数.

在计算小角的衍射时, 必须考虑折射率修正, 修正后的角度 θ 值与修正前的布拉格角 θ_B 的关系为⁽¹⁸⁾

$$\sin(\theta) = \sqrt{\sin^2 \theta_B + 2\chi} \quad (2-5)$$

其中 $\chi = -r_e \lambda^2 \rho / (2\pi)$, r_e 为经典电子半径, λ 为 X 光波长, ρ 为电荷密度. 对 0.154nm 波长的 X 光, χ 的值一般约为 10^{-5} 量级, 故在高角时, 折射率修正可以忽略.

GaAs、GaAlAs 的晶格常数不同, 在超晶格生长中要产生畸变. 在外延生长中, GaAs 层与 GaAs 衬底匹配, GaAlAs 层在横向平面内晶格与 GaAs 层匹配, 而在生长方向上产生四方畸变⁽¹⁹⁾. (如图 2-2 所示). $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的晶胞常数 d_{01} 可由 Vegard 定律从 GaAs 和 AlAs 的晶胞常数 d_0 、 d'_0 中求得⁽²⁰⁾.

$$d_{01} = x d'_0 + (1-x) d_0 \quad (2-6)$$

这样在超晶格中 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层晶胞的横向应变量为:

$$\varepsilon_{\parallel} = (d_0 - d_{01}) / d_{01} \quad (2-7)$$

立方晶系四方畸变的垂直方向应变变量 ε_{\perp} 与 ε_{\parallel} 有如下关系⁽²¹⁾

$$\varepsilon_{\perp} = (d_1 - d_{01}) / d_{01} = -2\varepsilon_{\parallel} C_{12} / C_{11} \quad (2-8)$$

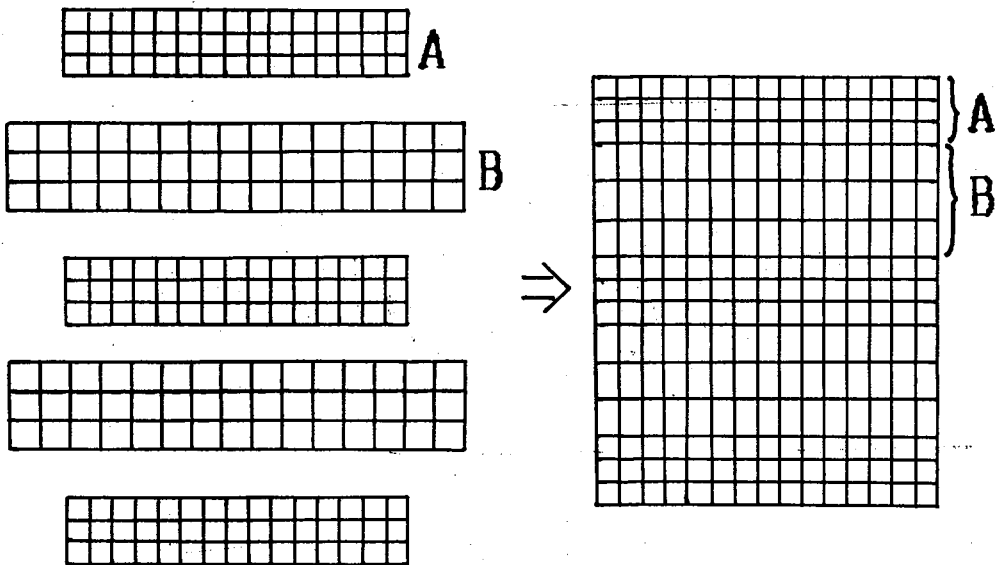


图 2.2 四方畸变结构示意图

C_{11} 与 C_{12} 为 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 晶胞的弹性模量。由(2-7)和(2-8)式可得超晶格中 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层中沿 Z 方向的(001)面的面间距 d_1 :

$$d_1 = d_0 + (d_{01} - d_0)(1 + 2C_{12} / C_{11}) \quad (2-9)$$

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的弹性模量 C_{11} 、 C_{12} 取值如下⁽²²⁾。

$$C_{11} = (11.88 + 0.14x) \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$$

$$C_{12} = (5.38 + 0.32x) \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$$

其余各值均从《X 射线晶体学国际用表》中有关各表查得。

§ 3 周期的随机涨落

若平均周期为 D_0 ，则第 i 个周期的周期大小可写为:

$$D_i = D_0 + \Delta D_i \quad (i = 1, N) \quad (2-10)$$

ΔD_i 为第 i 个周期对平均周期 D_0 的涨落值。 ΔD_i 是一组平均值为零、标准偏差为 S 的高斯分布的随机数。

模拟中 $\text{GaAs} / \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 超晶格的参数为:平均周期为 16nm, 其中 GaAs 层平均厚 6.4nm、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层平均厚 9.6nm, 共有 50 个周期, $x=0.3$ 。在实际模拟中, GaAs 与 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层厚分别按两组相互独立的、标准偏差相同的随机分布涨落, 每个周期大为该周期涨落后的 GaAs 和 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层厚之和。即认为 GaAs 层和 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层的厚度涨落是相互独立的, 每个周期内的两个分层的层厚比有涨落。

$\text{GaAs}(002)$ 附近的卫星峰和小角的峰随周期随机涨落的变化如图 2-3 中所示。从峰形上看, 小角与高角的卫星峰变化相似。当有周期随机涨落时在超晶格的峰周围产生许多小峰。这些小峰在各个超晶格峰周围的分布是相似的, 它反映的是周期的涨落。当 $S=0.56\text{nm}$ 时 4 级峰(± 4 级卫星峰)和 3 级峰(± 3 级卫星峰)周围的小峰就很明显, 其中 4 级峰周围的小峰强度已接近 4 级峰强度。当 $S=1.13\text{nm}$ 时, 3、4 级峰已变成一个由一堆小峰组成的峰包, 2 级峰周围的小峰已变得明显, 1 级峰的峰形仍无明显变化。当 $S=2.26\text{nm}$ 时, 2、3、4 级峰均已消失, 1 级峰周围的小峰的峰强已与 1 级峰强可以比拟。

随机涨落对峰强的变化画于图 2-4 中, 从中可以看出, 高级峰的强度随涨落的增加减小得快, 低级峰减小得慢。所以周期涨落不仅减小了峰的强度, 也改变了各个超晶格峰的峰强比。周期的随机涨落对 $\text{GaAs}(002)$ 左右卫星峰的对称性没有明显影响, 对零级峰也没有影响, 对超晶格峰的半高宽也没有明显影响, 在计算峰宽时, 不计周围小峰的影响。

由模拟结果可以看出, 高级峰受周期涨落的影响比低级峰大。

对 $\text{GaAs}(002)$ 附近的 ± 1 级峰的结果与 Aurray⁽⁵⁾ 的模拟结果类似。Aurray 的模拟表

明 $S=1.17\text{nm}$ 时, ± 1 级超晶格卫星峰周围的小峰与 ± 1 级峰强可以相比, 其时 S 与平均周期 D 的比 S/D 约为 20%, 在我们的模拟中 $S=2.26\text{nm}$ 、 S/D 为 14% 时, 1 级峰周围的小峰与 1 级峰强度就差不多了. 这个区别是因为 Aurray 的 S 是整个周期的涨落的标准偏差, 而在我们的模拟中, S 为两层分别涨落的均方差. 两个相互独立的涨落结果, 其影响超过整个周期按此标准偏差的情形.

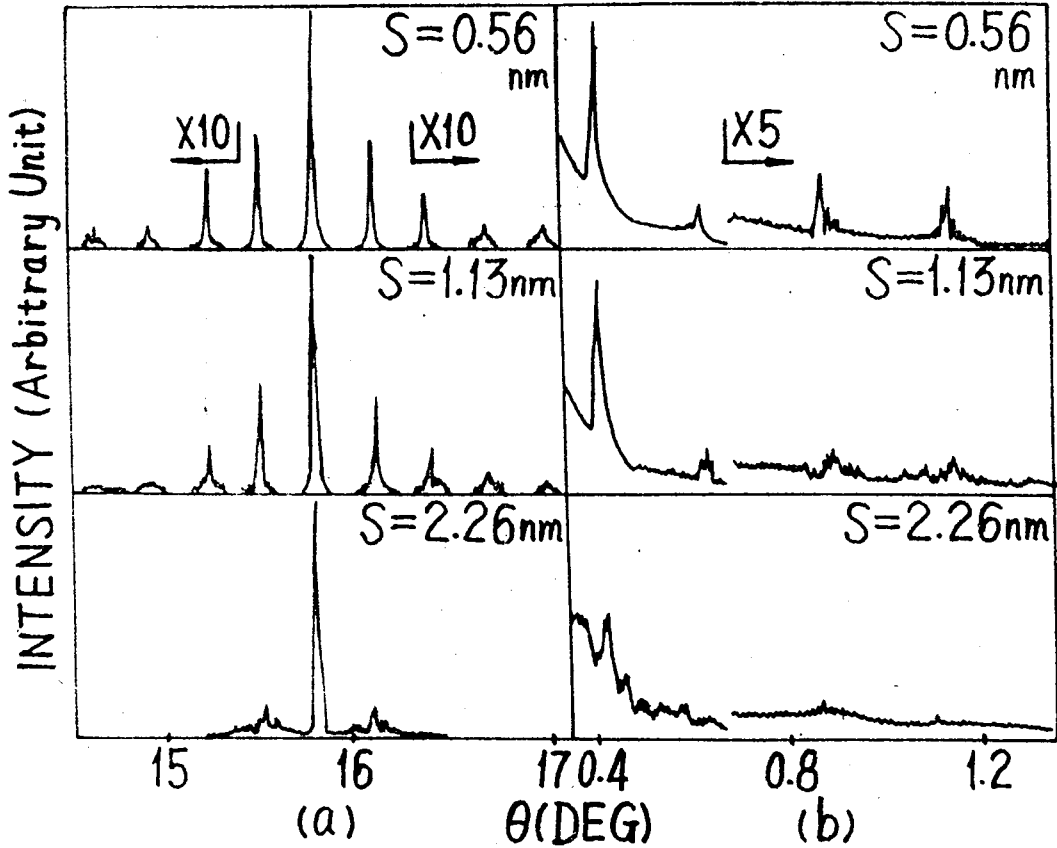


图 2-3 GaAs/GaAlAs 超晶格 GaAs(002)附近卫星峰(a)和小角峰(b) 随周期随机涨落的变化

§ 4 周期的系统偏差.

周期的系统偏差是周期连续增大或减小. 若平均周期为 D_0 , 周期的最大偏差为 σ , 那么表面的第一个周期值为 $D_0 - \sigma$, 往下周期线性变化, 最后一个周期的周期值为 $D_0 + \sigma$.

模拟中 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 超晶格的参数同上一节一样, $D_0 = 16\text{nm}$, 其中 GaAs 层厚为 6.4nm、Ga_{0.7}Al_{0.3}As 层厚为 9.6nm, 各层厚度按线性逐渐增加或减小. 相邻两个周期的差别为 0.04σ .

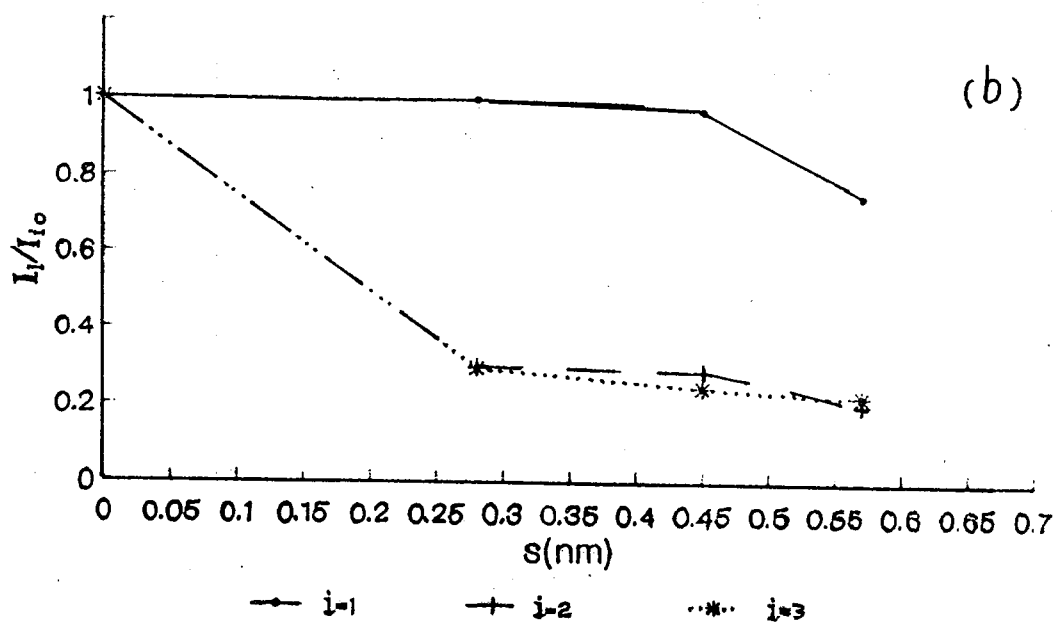
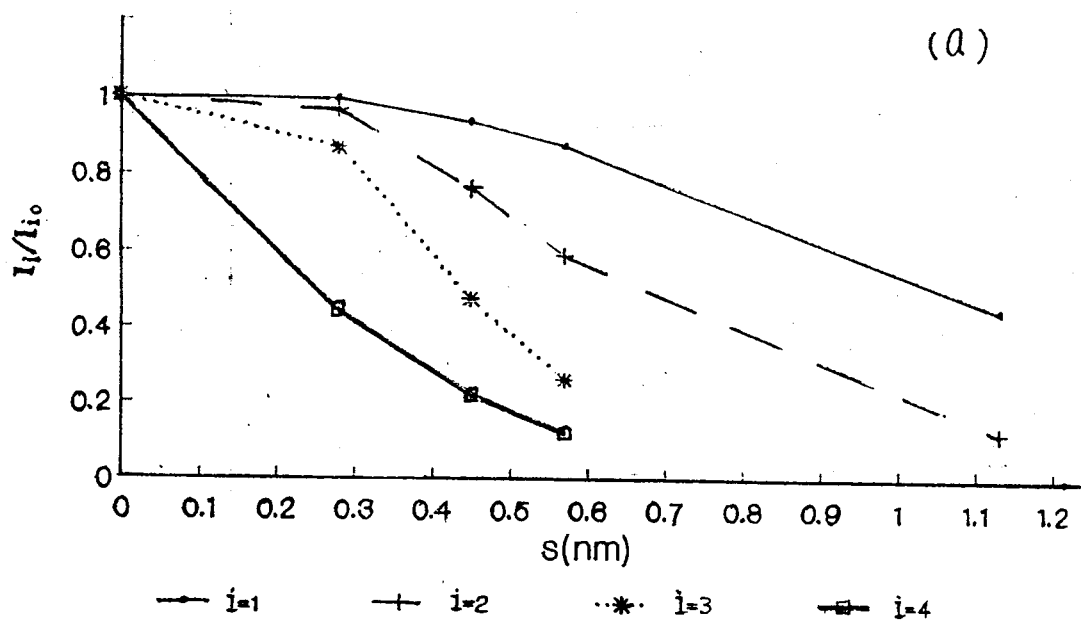


图 2-4 GaAs/GaAlAs 超晶格 GaAs(002)附近卫星峰(a)和小角峰(b)峰强随周期随机涨落的变化。

I_i 为 i 级峰峰强, I_{i_0} 为 i 级峰在完整超晶格时的峰强

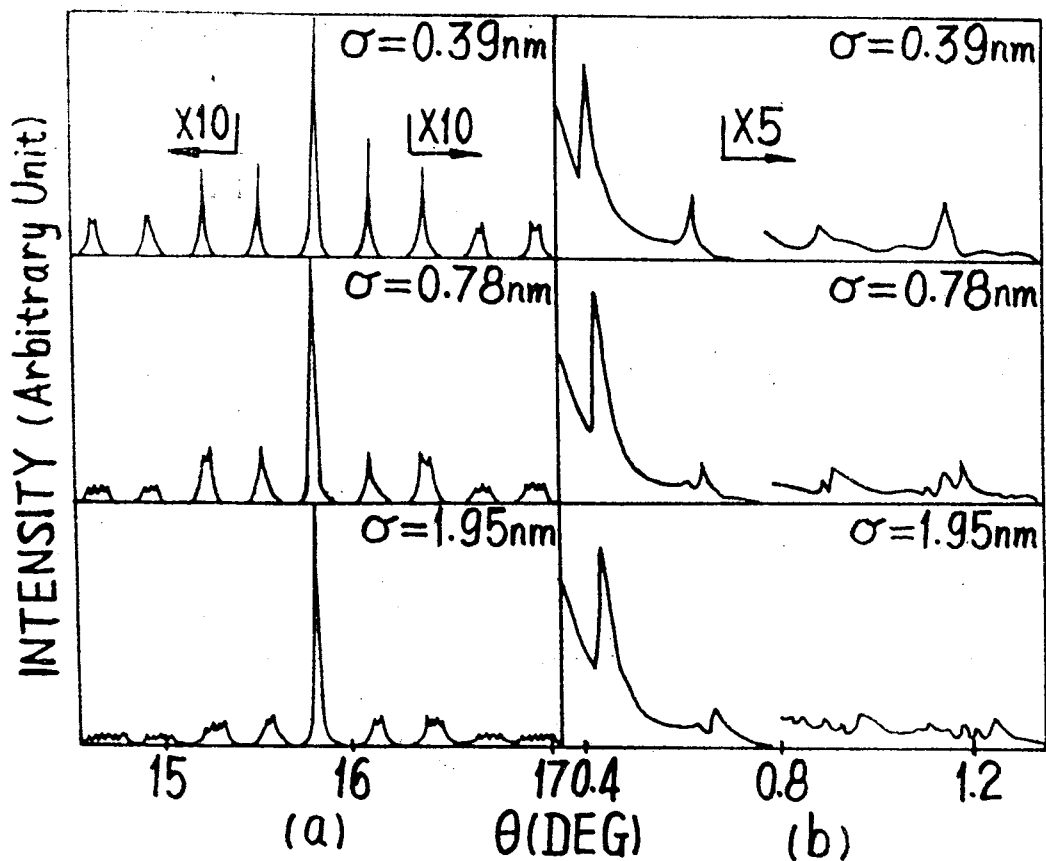


图 2-5 GaAs / GaAlAs 超晶格 GaAs(002)附近的卫星(a)和小角峰(b)随周期的系统偏差的变化

系统偏差对 GaAs / GaAlAs 超晶格在 GaAs(002)附近的卫星峰和小角峰的影响如图 2-5 所示。系统偏差使小角峰和高角卫星峰变宽，峰强下降并使峰形发生明显变化。其高角卫星峰与低角峰的变化不一样。对高角峰： $\sigma = 0.39\text{nm}$ 时， ± 4 级峰已变宽，顶部有两个峰值。 $\sigma = 0.78\text{nm}$ 时， ± 2 级卫星峰形已出现明显变化， ± 1 级峰也变宽； $\sigma = 1.95\text{nm}$ 时 ± 3 、 ± 4 级峰已几乎消失， ± 1 级和 ± 2 级卫星峰已变得很宽，级数越高、峰越宽，峰顶部的“波纹”越多，峰强下降得愈快(图 2-6)。

表 2-1

级数 \ σ	0.39nm	0.78nm	1.95nm
1	10"	25"	65"
2	21"	43"	115"
3	32"	54"	126"
4	43"	72"	180"

GaAs(002)附近的卫星峰的峰位和零级峰的峰强、峰形没有变化。卫星峰对零级峰的对称性也没有明显变化，正、负级卫星峰的峰形基本保持对称。 σ 为负值时，GaAs(002)附近的卫星峰的变化基本相同。

小角峰的变化与高角峰的变化明显有区别。系统偏差影响小角峰的对称性，使小角峰的峰位移动，且峰形不对称。小角前4级峰随 σ 改变移动的值见表2-1。当 σ 为正值时，峰位向大角度方向移动，并在其小角方向出现小峰，峰变宽。 $\theta=0.39\text{nm}$ 时，3、4级峰的峰形发生变化； $\sigma=0.78\text{nm}$ 时，2级峰的峰形开始发生变化，4级峰边上的峰增多、增大； $\sigma=1.95\text{nm}$ 时，2级峰变化增大1级峰的峰位向高角方向移动，峰强降低。相比之下，高级峰的峰强下降得快(图2-6)。

同随机涨落一样，周期的系统偏差也是对高级峰的影响更大。对比GaAs(002)附近的卫星峰和小角峰可以看出，高角区的卫星峰峰形对系统偏差的反应比小角峰更敏感。高角卫星峰与小角峰出现这样的差别，主要是由于吸收的关系：高角区，吸收的影响小，而小角时，入射角小，所以由于吸收的关系，穿透深度比高角时浅，这就使上表面和下面的周期对总衍射强度的贡献有较大差别。而系统偏差导致表面与下面的周期不一致(偏大或偏小)。 σ 为正时表面周期小，故峰均向高角方向移，在峰的小角方向出现的小峰的峰强小。当 σ 为负时，计算结果表明峰的移动方向和小峰出现的方向与 σ 为正时正好相反。

高琛等⁽⁹⁾用畸变的Cornu摆线解释了在有系统偏差时的小角衍射峰的变化，(2-1)式中 Z_j 在有系统的周期偏差时，可写作如下形式：

$$Z_j = (j-1)D_0 + \frac{2\sigma}{N-1} \left[\left(j - \frac{N+2}{2} \right)^2 - \frac{N^2}{4} \right] \quad (2-11)$$

将式(2-11)代入式(2-1)中，由系统偏差引起的附加相位类似于菲涅尔单缝衍射时的相位。与菲涅尔单缝衍射不同的是X射线衍射存在着吸收，故尔在解释小角X射线衍射峰要用畸变的Cornu摆线。对GaAs(002)附近的卫星峰而言、由于吸收的影响小，故从正常的Cornu摆线上使可得到峰形变化的说明。

小角峰的级数越高、峰位移动越大。从中也可看出，不同入射角度X光的穿透深度不同。由表面有效层数(相当于无吸收时的周期数) m 内的平均周期和总的平均周期 D_0 之差及布拉格定律可以得出小角峰的位移 $\Delta\theta$ ：

$$\Delta\theta = (1 - m/N)\sigma \tan \theta_B / D_0 \quad (2-13)$$

其中 θ_B 为无系统偏差时峰的布拉格角。若有效层数 m 为光的散射振幅下降到表面的 $1/e$ 的地方，那么由GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As吸收系数可以求出有效的表面周期数如下：

级数	1	2	3	4
有效同期数 m	12	18	26	33

将上列 m 代入式(2-13)算出的各级峰的位移与模拟中得到的峰的位移如图2-7所示，两者基本相符。若等效同期数以衍射振幅下降到表面的 $1/10$ 为计，则光程增加了2.3倍，即 m 增加了2.3倍，所得出的 $\Delta\theta$ 将减小，与模拟出的不符。

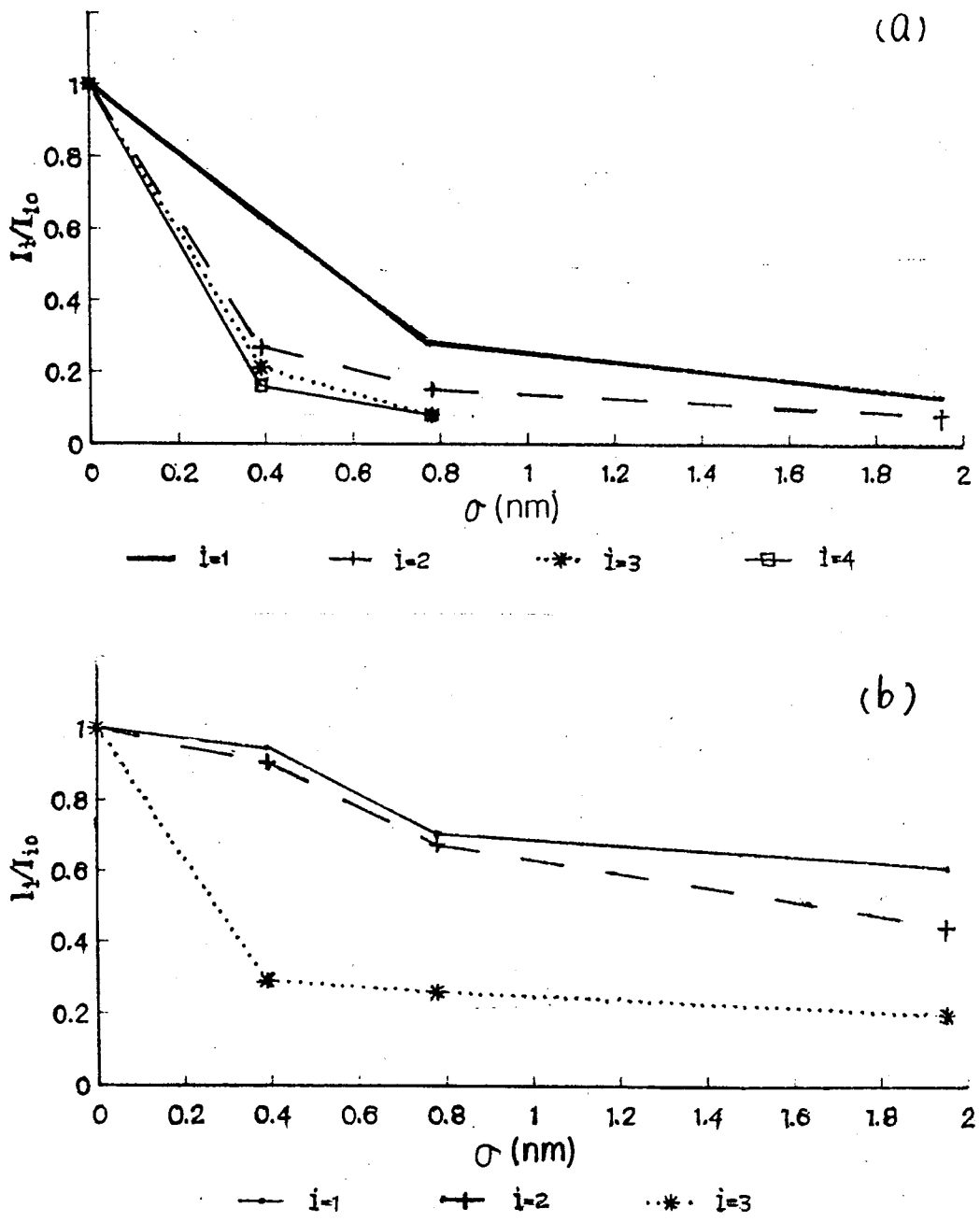


图 2-6 GaAs/GaAlAs 超晶格 GaAs(002)附近卫星峰(a)和小角峰(b) 峰强随周期的系统偏差的变化, i 为峰的级数

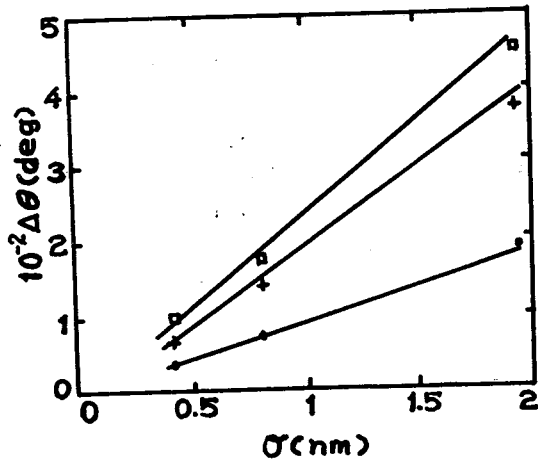


图 2-7 超晶格小角峰随周期系统偏差的位移。

(· 1 级峰, + 2 级峰, □ 3 级峰的模拟值,

— 为由式(2-11)的计算值)

§ 5 周期的局域偏差

在样品制备过程中, 由于控制部分的功率或气流等因素的波动, 使某一层的厚度发生变化, 这种周期性偏差我们称之为局域偏差, 它对超晶格(多层膜)的 X 射线衍射峰有很大影响。

郭世平等⁽¹³⁾ 讨论了多层膜中某一层被抽走或插入时对其 X 射线衍射峰的影响。当该种类类似于晶体中堆垛层错的缺陷“层错”发生在某个深度时, 可使衍射峰发生分裂, 使其反射率大大下降。

我们在此模拟了 GaAs / Ga_{0.7}Al_{0.3}As 超晶格中某一层厚度发生变化时对其 X 射线衍射峰的影响。GaAs / Ga_{0.7}Al_{0.3}As 超晶格的具体参数为: 周期值 4nm, 周期中 GaAs 与 Ga_{0.7}Al_{0.3} 的厚度比为 1:1, 共 21 个周期。

图 2-8 为偏差发生在第 11 个周期时的不同大小的局域偏差对 X 射线衍射峰的影响, 因为模拟的 GaAs / Ga_{0.7}Al_{0.3}As 超晶格的总厚度较小, 故小角时, 吸收的影响不大。除 GaAs(002)附近的超晶格零级峰不随改变外, 其余各峰都有变化。小角 1 级峰与 GaAs(002)左右的 ± 1 级卫星峰的变化趋势相同, 当存在局域偏差时, 峰都分裂。ΔD 约为 D₀ / 2 时, 分裂的两个峰大小近似相等, 原峰位处论为波谷。这可由振幅位相同来说明。图 2-9 给出了 ΔD = 0.5D₀ 时 1 级峰在原峰位 θ_B 位置处后半超晶格的振幅与前半个超晶格的振幅位相相差 180°, 从而相抵消形成波谷, 而在 θ_B ± Δθ 处形成波峰。图 2-10 给出了分裂的两个峰的峰位随 ΔD 的变化。

按振幅位相图分析, ΔD = 4nm 时, 所有的峰均不应分裂, ΔD = 2nm 时, 两个分裂的峰应完全相等(小角时由于吸收的影响, 两个峰此时不能相等)。模拟结果与此分析略有出入。这是由于超晶格模型中, 过渡层的存在造成实际计算中层错的大小与给定值略有出入造成的。图 2-11 给出了强度 I / I₀ 和 ΔD / D₀ 的关系。从变化趋势可以看出, 在给定

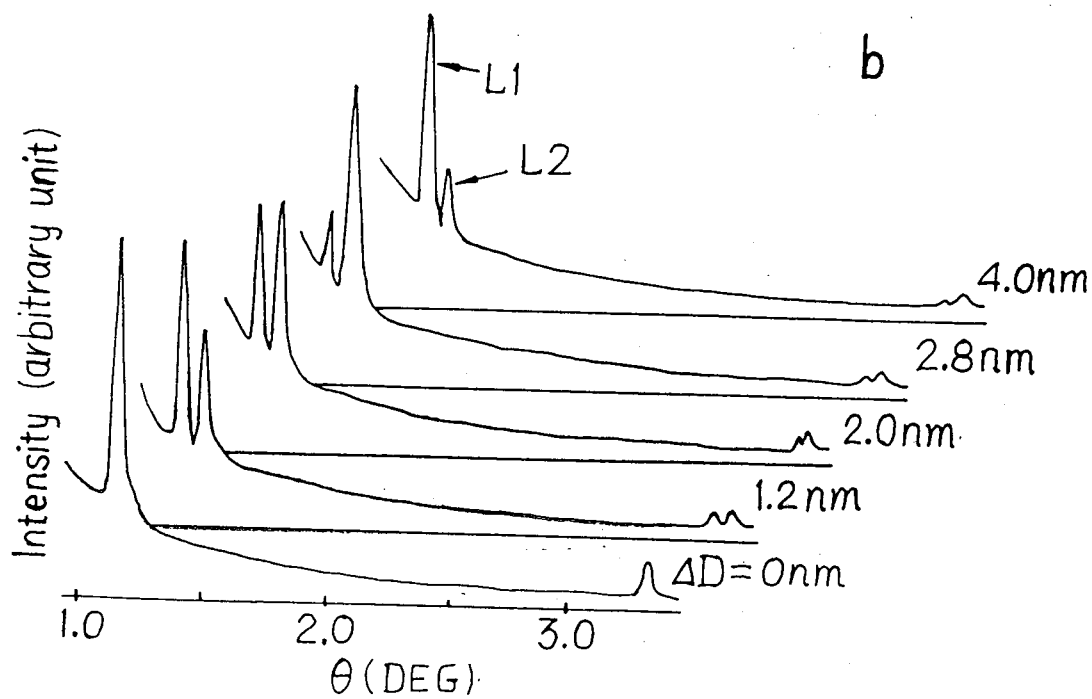
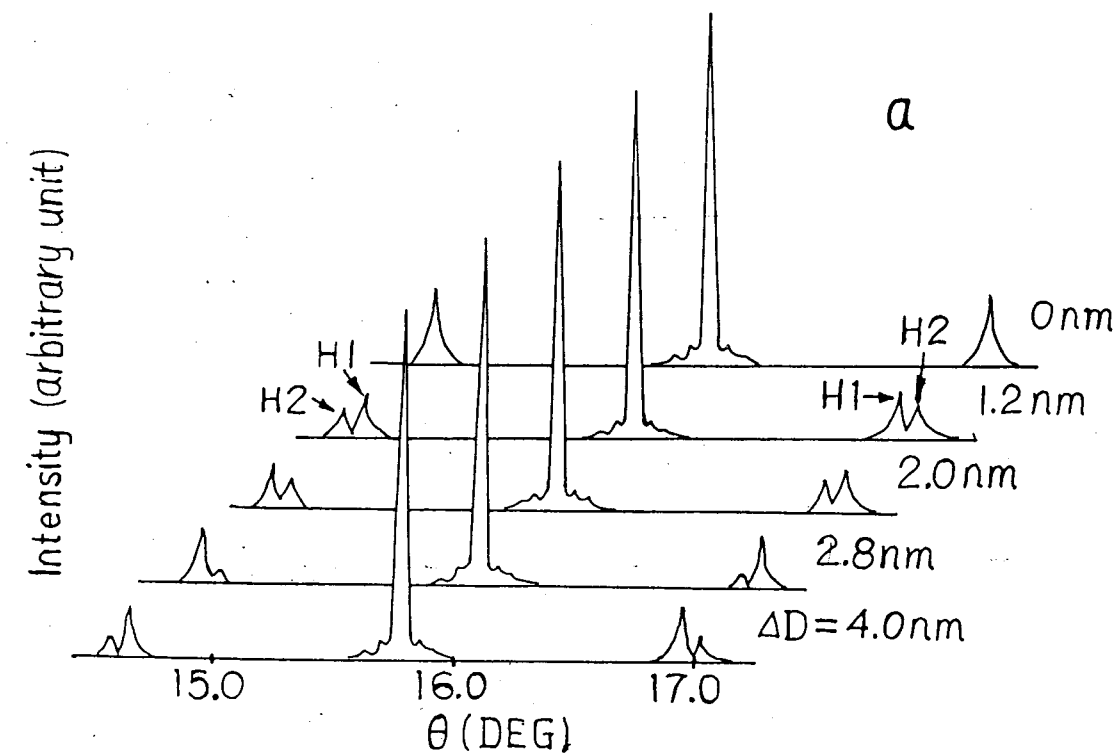


图 2-8 不同局域偏差大小对 GaAs / GaAlAs 超晶格衍射峰的影响。
 (a)GaAs(002)附近 ± 1 级峰(b)小角 1 级和 3 级峰。

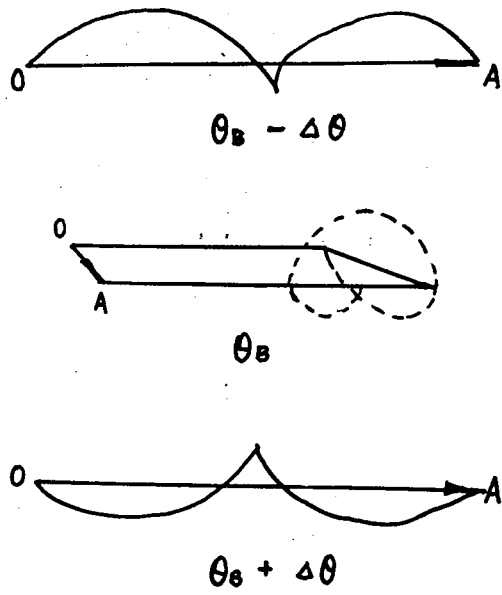


图 2-9 $\Delta D = D_0/2$ 时, 1 级峰在布拉格角

附近振幅位相示意图

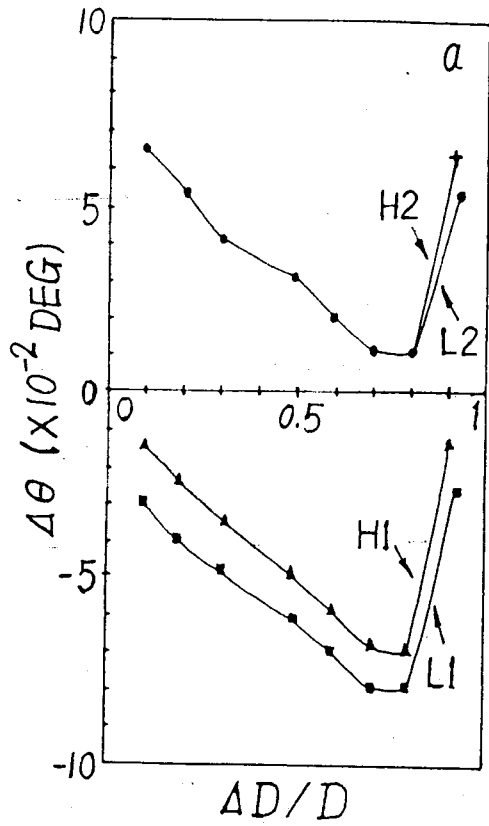


图 2-10 由局域偏差造成分裂的两个峰峰位的变化
(H_1 、 H_2 、 L_1 、 L_2 如图 2-8 中所示)

ΔD 略小于 $D_0(4\text{nm})$ 时, 能达到只一个不分裂的峰的情形。

“层错”所在置是决定峰的分裂大小和峰是否分裂的因素。图 2-12 为分裂距离与“层错”位置(从上表面数起)的关系。图 2-13 给出了 l 分别为第 1、3 和 13 个周期时 GaAs(002)附近的 +1 级卫星峰的衍射分布。当 l 在中间时分裂最大, l 在靠近表面或最底部时, 峰仅变宽而不分裂。

下面我们用运动学理论忽略吸收来讨论局域偏差位置 l 对小角 X 射线的衍射的影响, 有层错时:

$$F(\theta) = f \frac{e^{ik(l-1)d} - 1}{e^{ikd} - 1} + f_l e^{ik(l-1)d} + f \frac{e^{ik(N-l)d} - 1}{e^{ikd} - 1} e^{ik[(l-1)d + cd]} \quad (2-14)$$

式中 f 为多层膜的结构因子, f_l 为有局域偏差那个周期的结构因子, $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$, d 为周期值, c 为局域偏差那个周期的周期值与 d 的比值。

若令 $N \gg l \gg 1$, 则 f_l 这一项可以忽略, 并取 $c = 0.5$ 这一特例, 则由 $I(\theta) \propto |F(\theta)|^2$ 可得, $I'(\theta_B) = 0$, θ_B 为无局域偏差时的峰位。故对 $C = 0.5$ 的局域偏差来说, 所有峰在无局域偏差时的布拉格位置都是极值点。

当峰的级数 n 为偶数时, $I''(\theta_B) < 0$, 故 θ_B 处仍为峰的最大值, 偶数级峰不分裂。

当峰的级数 n 为奇数时: $l < j_1 = \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}} N \approx 0.16N$ 或 $l > j_2 = \frac{N}{\sqrt{2}} \approx 0.84N$ 时,

$I''(\theta_B) < 0$, 峰不分裂。而当 $0.16N < l < 0.84N$ 时, $I''(\theta_B) > 0$, 故而此时奇数峰分裂, 且原峰位处变成波谷。

郭世平等的模拟工作表明, 无吸收时 $l = j_{\max} = N/2$ 时分裂最大, 与我们模拟的结果一致。有吸收时, 由于下面的周期对衍射强度贡献小, 故 j_1 、 j_{\max} 、 j_2 均变小, 而且 j_{\max} 与 j_1 靠近。

图 2-14 给出了不同总周期数的 Ta / Al 多层膜在 $\Delta D = 0.5D_0$ 时小角 (1 级峰的分裂最大值和分裂位置 j_{\max} 。 D_0 的大小用来表明吸收的大小, D_0 越大, 相同周期数的多层膜的吸收越大, 故吸收对局域偏差位置的影响愈大, j_{\max} 越小, 当 D_0 和 N 都较小时, 吸收的影响不大, j_{\max} 约为 $N/2$ 。

图 2-15(a)(b) 分别为 Al、Ta 分层厚之比为 2:1 的多层膜 ($D_0 = 3\text{nm}$, $N = 40$, $l = 20$), $\Delta D = D_0/3$ 时的 1 级和 2 级峰的衍射图。一级峰和二级峰两个峰的分裂距离均是 $195''$, 而 3 级峰不分裂。

当某一层发生 ΔD 的局域偏差之后, 在布拉格角位置造成了衍射振幅的 $(D - \Delta D)n \pi / D_0$ 的相移, (n 是衍射级数)。以 $\Delta D / D = 1/3$ 为例: 1 级峰的相移是 $2\pi/3$, 2 级峰的相移是 $4\pi/3$, 而 3 级峰的相移则是 2π , 所以此时 3 级峰原峰位处仍是最大值, 峰不分裂。对 1 级峰来说要补上 $4\pi/3$ 或减小 $2\pi/3$ 的相移的位置就能得到最大值, 2 级峰正相反, 在减去 $4\pi/3$ 相移或增加 $2\pi/3$ 相移的位置得到两个最大值, 这两个最大值之间的差 $\Delta\theta = \lambda / (2ND_0 \cos\theta_B)$ 。1 级峰与 2 级峰的 $\Delta\theta$ 的差别仅出自 $\cos\theta_B$, 在小角区 $\cos\theta_B \approx 1$, 所以模拟出的角度差相同, 且 1 级峰与 2 级峰的峰形正好相反。由 $\Delta\theta = \lambda / (2ND_0 \cos\theta_B)$ 计算出的 $\Delta\theta$ 为 $132''$, 与模拟值在数量级上相同, 由于 $\Delta\theta$ 正比于入

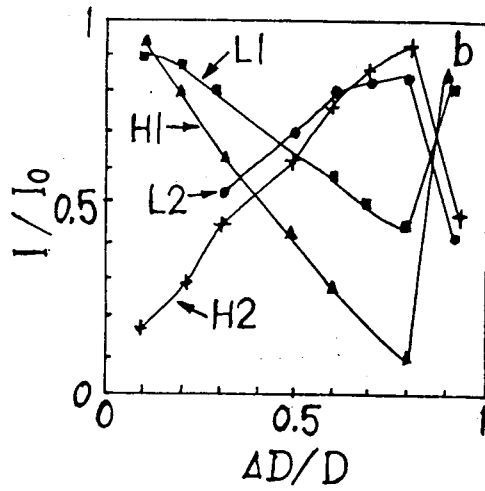


图 2-11 分裂的两个峰峰强的变化

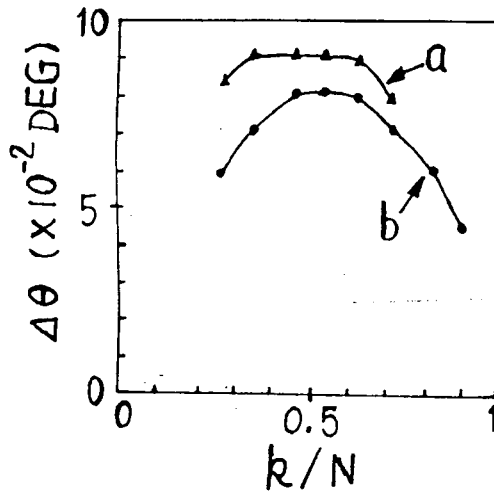


图 2-12 峰的分裂距离与局域偏差所在位置的关系。

(a)为 GaAs(002)附近 1 级卫星峰(b)为小角 1 级峰, k 为层错所在周期位置, N 为总周期数。

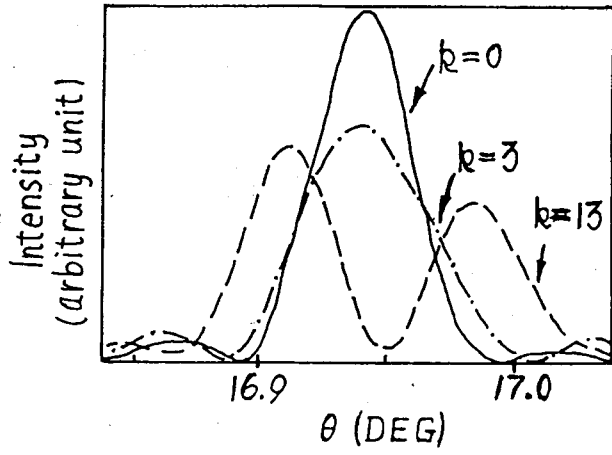


图 2-13 不同位置的局域偏差对 GaAs(002)附近 1 级卫星峰的影响

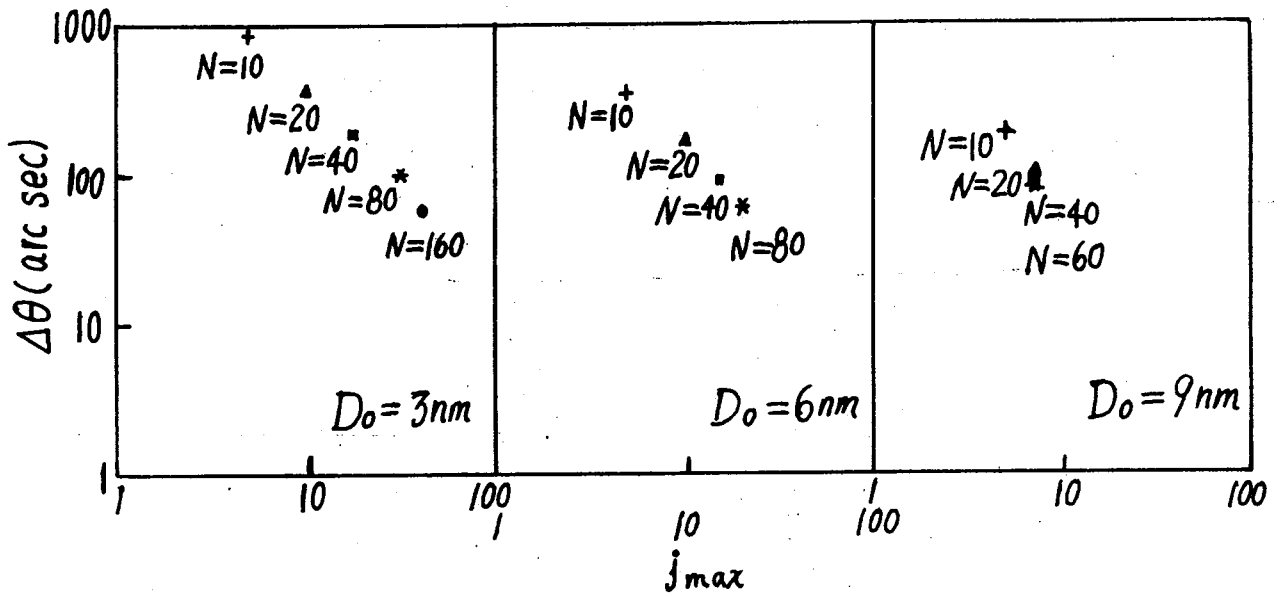


图 2-14 Ta/Al 多层膜中 $\Delta D = D_0/2$ 的局域偏差造成的峰分裂最大角距离 $\Delta\theta$ 和所在位置 j_{max} (N 为周期数)

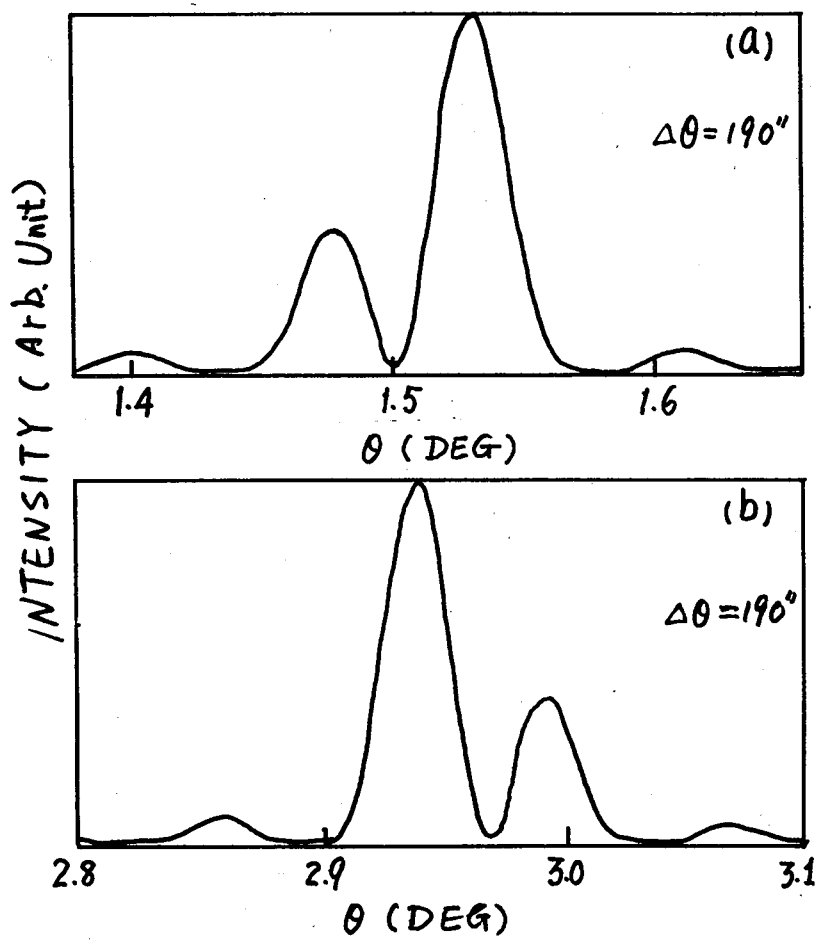


图 2-15 有局域偏差的 Ta/Al 多层膜的小角衍射峰(a)1 级峰, (b)2 级峰, Ta/Al 多层膜的参数为 $D_0=3\text{nm}$, $N=40$, $k=20$, $\Delta D=D_0/3$

射 X 光波长 λ ，所以波长越长，实验得到的分裂值愈大，局域偏差的影响越显著。

$\Delta\theta$ 只与 ΔD 的大小有关而与 ΔD 在该周期内的两层中的分配比无关。图 2-16 给出了有局域偏差的 Ta/Al 多层膜($D_0 = 3\text{nm}$, $N = 40$, $l = 20$, $\Delta D = D_0/2$)中，第 20 个周期内 Ta、Al 不同厚度比时的 1 级衍射峰。2 级峰不分裂。分裂的一级峰在几种情况下的分裂大小 $\Delta\theta$ 完全一样。 ΔD 在第 20 周期内的分配比不同只略为改变了两个峰的峰强比。这是因为分配比改变后，这个周期内的散射振幅略有变化($f_{\text{Ta}} > f_{\text{Al}}$)，相位改变值没有变化，但若周期数足够多，一个周期内的散射振幅变化可以忽略。故尔 X 射线衍射峰仅对局域偏差造成的周期值改变敏感。

局域偏差虽只发生在局部，但对 X 射线衍射的影响很大，尤其只对 1 级峰，可使其分裂或变宽，峰的强度下降。它不象周期的随机涨落和系统偏差那样对高级峰影响大，对低级峰影响小。相反它对某些级数的高级峰影响特别小。

§6 两种周期共存

若在样品生长过程中，某个工艺参数发生变化引起生长速率的变化，会导致多层膜中上、下的平均周期有偏差，即有两种周期共存于其中，此时的散射振幅为：

$$F(\theta) = F_1(N_1, D_1, \theta) + F_2(N_2, D_2, \theta)e^{ikN_1D_1} \quad (2-15)$$

式中 N_1 为表面周期为 D_1 的周期数， N_2 为下面周期为 D_2 的周期数，总的衍射强度正比于散射振幅的平方：

$$|F(\theta)|^2 = |F_1|^2 + |F_2|^2 + F_1F_2^*e^{-ikN_1D_1} + F_1^*F_2e^{ikN_1D_2} \quad (2-16)$$

上式中前两项为上下两个周期各自的衍射峰叠加，后两项为干涉项。此式还可用于共格双层膜结构。若 D_1 、 D_2 相差较大时、 F_1 和 F_2 的极值点相差较远、干涉项比前 2 项小许多，所以总的衍射分布只有两个峰，可以简单看作是上、下两个周期所造成的衍射峰的叠加，并由两个峰位可以推知 D_1 、 D_2 的差别。

若上、下两个周期内的成份比不同时，在对某种周期结构消光或近似于消光的那级衍射峰将只有另一个周期的衍射峰。

除了故意生长为两个周期共存的多层膜外，一般由于偏差所造成的两个周期的差别不会很大，因而干涉项不可忽略。此时对 X 射线衍射峰的影响比较复杂。

我们模拟了 Ta/Al 多层膜中两种周期共存时的小角 1 级 X 射线衍射峰，上面的周期值为 2.93nm 下面的周期值为 3nm，每个周期中 Ta 与 Al 的层厚比为 1:1，总周期数为 $N = 81$ 。X 射线源为 $\text{MK}\alpha_1$ ，($\lambda = 0.0709\text{nm}$)。

图 2-17 给出了不同的 $n_1(n_2 = N - n_1)$ 时的 Ta/Al 多层膜小角 1 级衍射峰。表 2-2 中列出了不同 n_1 的 1 级峰的两个最大值的位置、强度和半高宽。从表 2-2 中可看出 P_1 随 n_1 的增大而下降， P_2 却上升。

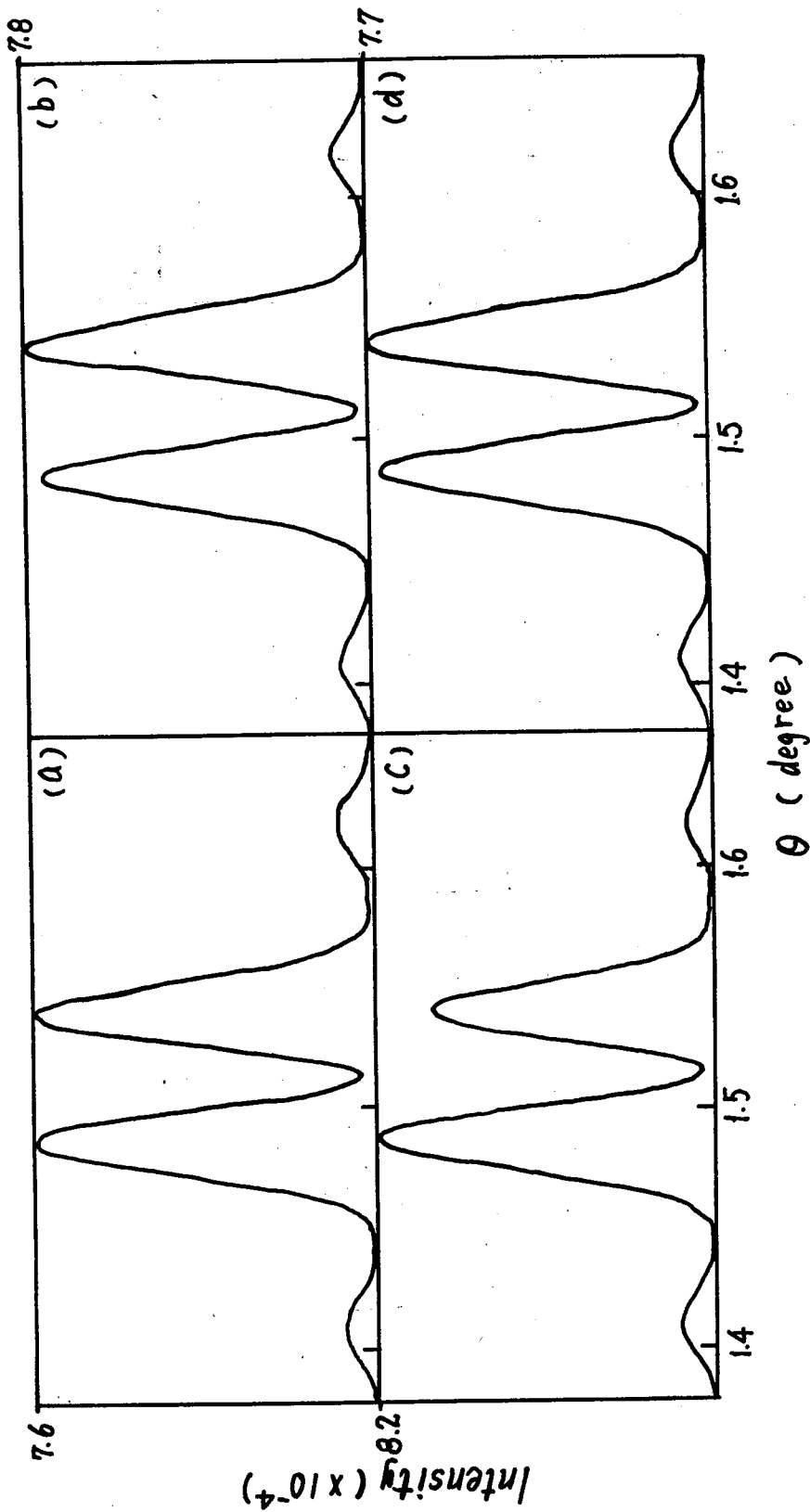


图 2-16 Ta / Al 多层膜($D_0 = 3\text{nm}$, $N = 40$, $k = 20$, $\Delta D = D_0 / 2$)的小角 1 级衍射峰, 其中第 20 个周期的各层厚度为:

(a) Ta:0.5nm, Al:1nm, (b) Ta:0, Al:1.5nm, (c) Ta:1.5nm, Al:0 (d) Ta:1nm, Al:0.5nm.

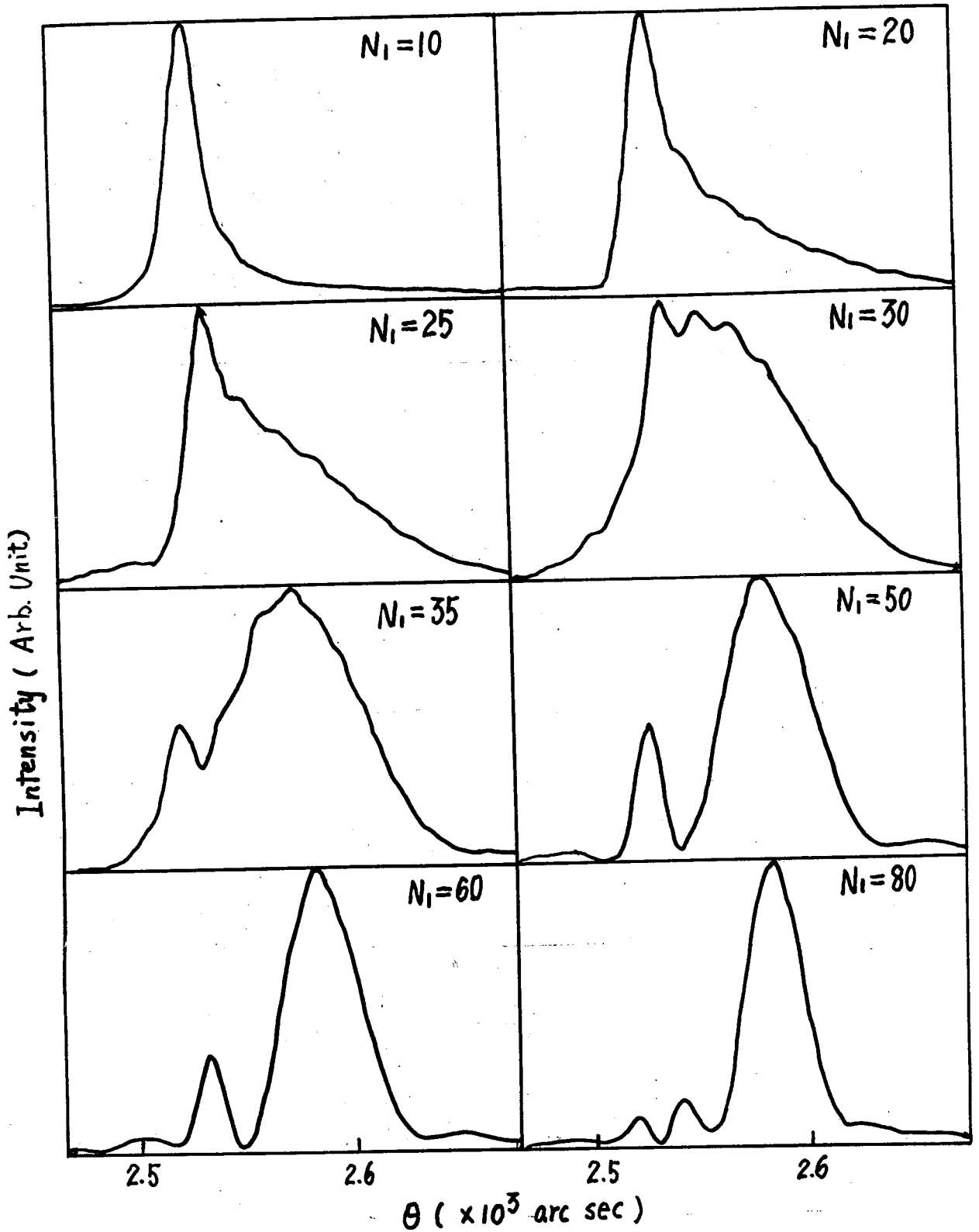


图 2-17 两种周期共存时的 Ta/Al 多层膜小角 1 级峰($\lambda=0.0709\text{nm}$)，其中第 1 至 N_1 周期值为 2.93nm， N_1+1 到 81 周期值为 3.0nm

表 2-2: 两个周期(第1到 n_1 周期值为2.93nm, 其余为3nm)共存的Ta / Al 多层膜的1级峰的最大值位置、强度和半高宽($\lambda = 0.709\text{nm}$)

n_1	Peak 1			Peak 2		
	位置(秒)	强度 $\times 10^{-4}$	FWHM(秒)	位置(秒)	强度 $\times 10^{-4}$	FWHM(秒)
0	2531	9.76	17.5			
10	2531	8.83	18			
20	2538	5.67	22			
25	2538	4.15	(50)*			
30	2542	2.93	(76)*	2556	2.83	
33	2545	2.28	(76)*	2560	2.85	
35	2524	1.64	16	2574	3.18	68
40	2527	2.05	15	2578	3.64	54
50	2534	2.20	14	2581	4.47	44
60	2531	1.84	14	2585	5.40	37
80				2585	6.84	29

* 此时两个峰在半高宽处已分不开

从模拟结果可以看出, n_1 较大时(大于 50), 只有两个明显分裂的峰, 分别对应于上下两个周期。由于干涉迭加的影响, 两个分裂的峰位在 $n_1 = 20 \sim 50$ 之间相互靠近, 故此时不能用峰位从布拉格公式中得到两个周期值, 在 n_1 较小时(小于 20), 上面的较小的周期在 1 级衍射峰高角边产生一个“鼓包”, 这是因为表面的周期层数少, 故 F_1^2 的半高宽很大, 和下面周期的峰相加后, 就形成一个不对称的峰。

在 $n_1 = 35$ 左右, 1 级衍射峰变得很宽, 且在峰上有许多峰值(干涉条纹), 表明这时干涉的影响最大。从上节的讨论中可知(图 2-14), 由于吸收的影响, 周期为 3nm 的 Ta / Al 多层膜中(Ta, Al 厚度比亦为 1:1), 前 30 个周期与后 50 个周期的合成散射振幅的大小相当。对两个周期共存的情形, 由于上面的周期略小, 故前 35 个较短周期的合成振幅才与下边的相当。此时 F_1 与 F_2 大小相当, 其干涉的影响最大, 结果是使峰变宽, 而且峰上有干涉条纹。

局域偏差可也使峰分裂。但它要么使峰分理解成两个峰, 要么使峰变宽, 没有两个周期共存时的干涉叠加现象。局域偏差使峰分裂的裂距有一最大值。如 80 个周期的(周期值为 3nm)Ta / Al 多层膜在 $l = 30$ 、 $\Delta D = 0.5D_0$ 时分裂最大值为 100 秒(图 2-14), 两个周期共存时的两个峰的分裂距离与两个周期差值有关, 差值大, $\Delta\theta$ 可以很大, 差值小 $\Delta\theta$ 可以很小。

两种周期共存的多层膜的衍射峰在干涉项影响很大时的峰形, 有些象由周期系统偏差造成的峰形。但系统偏差对高级峰影响大, 且对峰强的影响也大。若系统偏差使 1 级峰形成这样的峰形, 那么 1 级峰的强度已有数量级上下降。(如前节 GaAs / GaAlAs 超晶格 GaAs(002)附近的 ± 1 级卫星峰, 图 2-6)。而在两个周期共存 $n_1 = 30$ (此时峰强最小)时, 1 级峰强才下降为峰的最大值($n_1 = 0$ 时)的 30%。

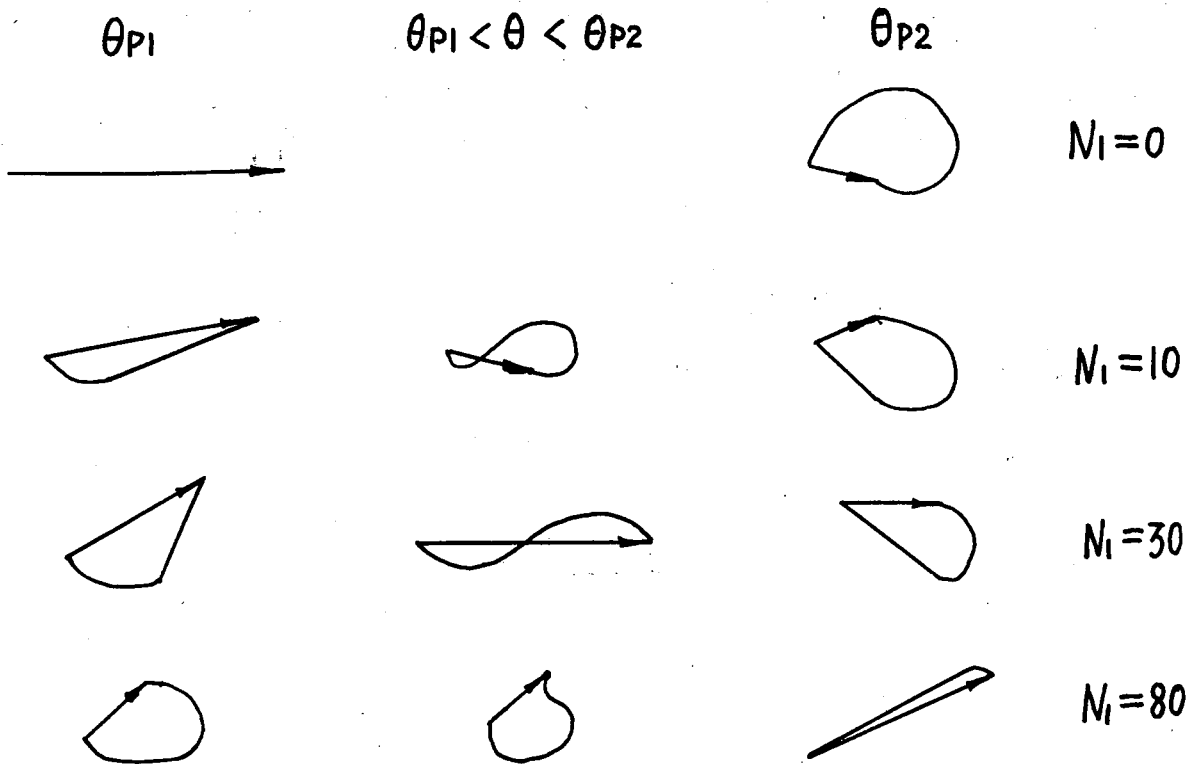


图 2-18 两种周期共存时的振幅位相示意图， θ_{P1} 、 θ_{P2} 分别对应两个周期孤立存在时的峰位

图 2-18 为两个周期共存的多层膜的振幅位相图。 $n_1=0$ 时， P_1 为峰位， $n_1=10$ 时， P_1 的合成振幅减小， $n_1=30$ 时在 P_1 、 P_2 之间合成振幅有一最大值。 $n_1=80$ 时， P_2 的合成振幅最大。

不同波长的 X 射线衍射峰，峰的强度和半高宽不同。对两个周期共存的 Ta / Al 多层膜，用 $\lambda=0.154\text{nm}$ 的 $\text{CK}\alpha_1$ 进行模拟的结果如图 2-19 所示。它的峰宽、峰强和峰之间的距离均比 $\lambda=0.0709\text{nm}$ 时大。其峰的形状在两种波长之下是完全相同的。

由模拟计算可知，两个周期共存时多层膜 X 射线衍射峰不是两个周期的峰的简单叠加，由于干涉的作用，多层膜两个周期峰位与孤立存在时的两个周期的峰位不同，它们向相互靠近的方向移动。两个周期在多层膜中所占比例不同，对衍射峰的影响便不同。不能简单地从分裂的多层膜衍射峰峰位由布拉格公式来计算各个峰所对应的周期值。

§ 7 界面过渡层

界面过渡层是在模拟界面互扩散时常用的办法。当界面上两种成份相互扩散后，在界

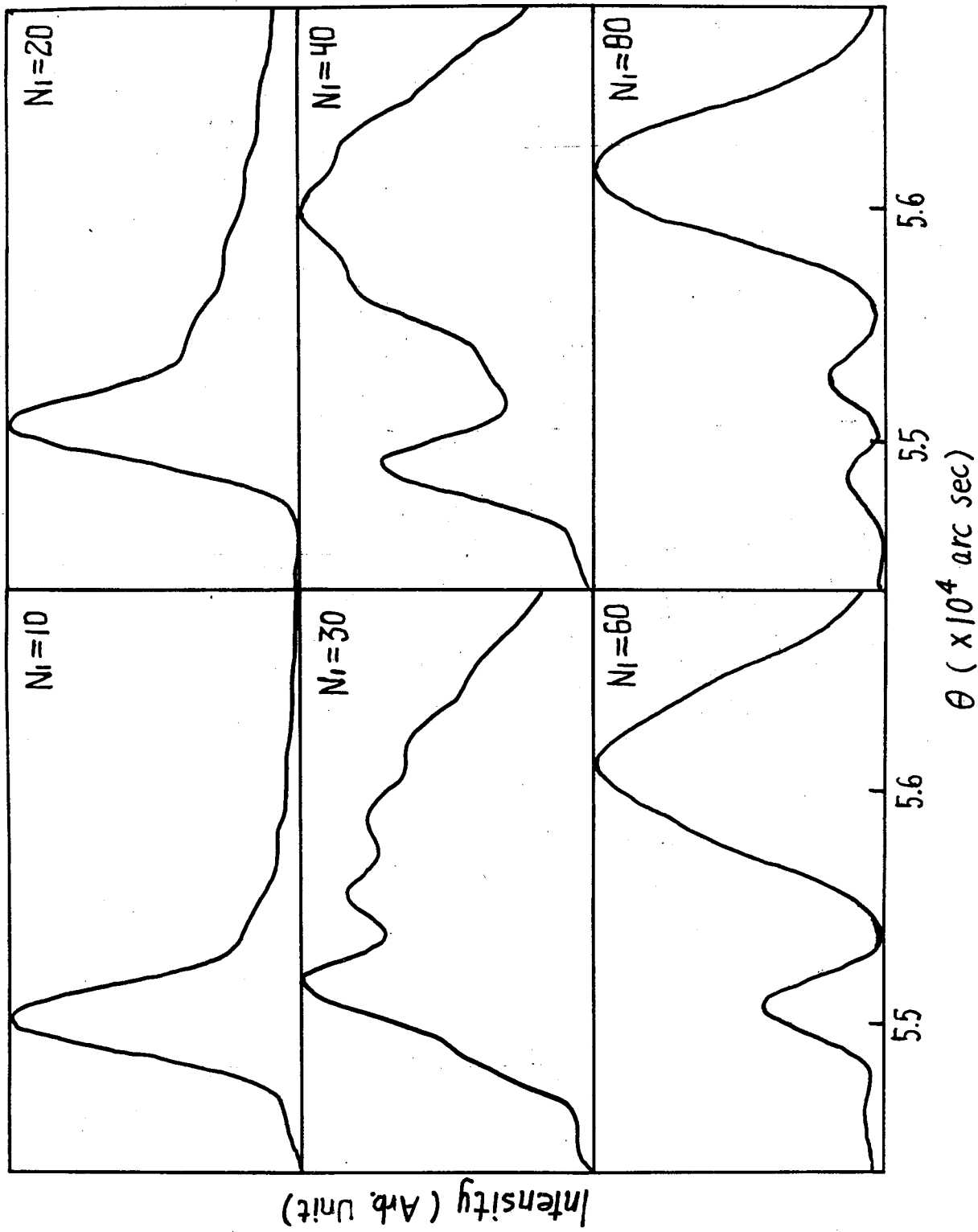


图 2-19 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 时, 两种周期(1~Ni:2.93nm, $N_i+1 \sim 81:3\text{nm}$)共存的 Ta / Al 多层膜的小角 1 级衍射峰)

面两边的一定范围内产生一层成份逐渐变化的过渡区。模拟计算表明这一过渡区的存在，使衍射峰的峰强改变，对峰的其他方面影响不大⁽²³⁾。过渡层的成份变化可以是梯形的、线性的等⁽²⁴⁾。

由于X光衍射强度是光照面积内的平均效应，界面粗糙在平面内成份取平均，就可得到一个成份分布的界面过渡层。可以用这个过渡层的模型来模拟界面的粗糙度^(25, 26)。所以界面粗糙与界面的互扩散都可以用成份过渡层模型来模拟它们对X射线衍射的影响。

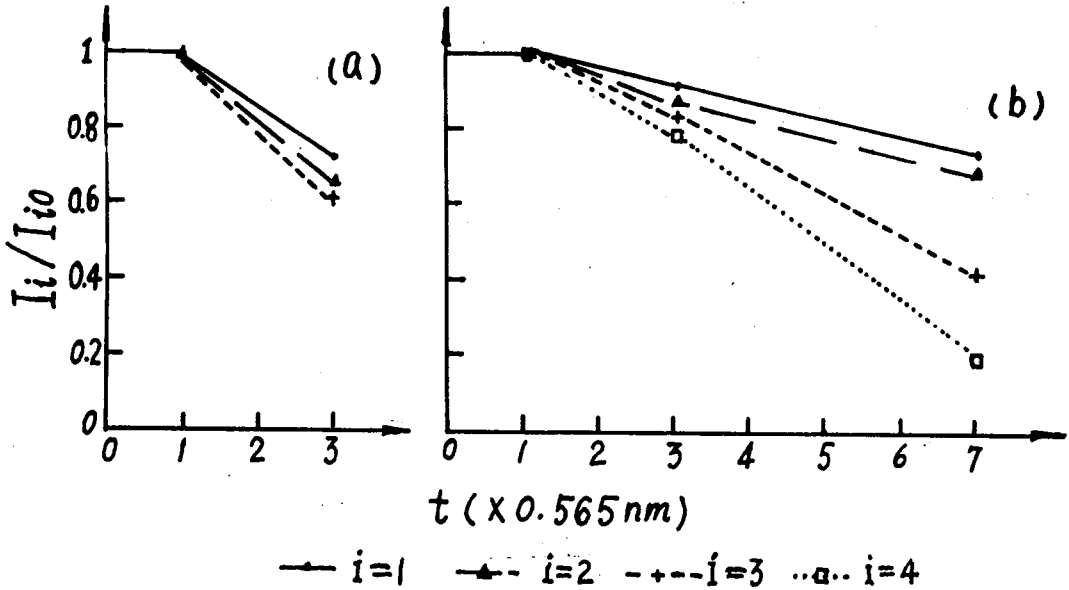


图 2-20 GaAs(002)附近卫星峰(a)和小角峰(b)的峰强与界面过渡区厚度 t 的关系

若每个周期内的各个界面的过渡层情况完全一样，此时界面的质量主要影响峰强，对峰宽、峰形没有影响。图 2-20 所示为模拟的 18 个周期 GaAs(11nm)/Ga_{0.7}Al_{0.3}As(11nm)超晶格，在过渡层成份是指数变化时的超晶格衍射峰的峰强变化。可以看出，高级峰的峰强下降得快，相同级数的小角衍射峰的峰强比高角卫星峰强下降得快。

在半导体超晶格中，界面晶格的失配引起纵向的晶面间距 d 的变化对超晶格高角的卫星峰会产生很大的影响。我们用动力学理论模拟了 Ge_{0.5}Si_{0.5}/Si 超晶格在 Si(004)附近的卫星峰。超晶格的周期为 22.4nm，其中 Si 层厚 20nm，Ge_{0.5}Si_{0.5} 层厚为 2.4nm，周期数为 200。所用动力学理论将在下节中介绍。

图 2-21 为 GeSi/Si 超晶格界面附近的晶胞的 d_{\perp} 有一弥豫时的 Si(004)附近的超晶格峰，界面左右的弛豫层内的 d_{\perp} 从 Si 的晶格常数 d_0 变化到 $d'(>d_0)$ 。各个界面的弛豫情况相同。从模拟结果来看，峰强、峰宽、峰形和峰间距均没有改变，只是由于超晶格内的平均 d 有些变化引起了卫星峰的峰位略有移动。

若超晶格内的晶格横向保持匹配，界面完好，而与衬底 Si 的界面上出现不匹配，令

$C = (d_{11} - d_1) / (d_0 - d_1)$, d_0 为 Si 衬底的晶胞常数, d_1 为 GeSi 的晶胞常数, 在 $C \neq 1$ 时(即失配时), Si(004)附近的超晶格峰峰位移动, 且峰强比发生变化, 但峰形没有变化(图 2-22)。

超晶格内 Si 与 GeSi 层界面出现失配时的模拟结果如图 2-23 所示, 它仅影响卫星峰的峰位(因为卫星峰的峰位与整个超晶格内的 d_{\perp} 有关), 而不影响卫星峰的其他特征。

以上几种情形, 不论界面如何, 周期性仍保持完好。在 GeSi/Si 超晶格中, 若 Si 层晶格保持完整, GeSi 层的晶格从衬底到表面与 Si 层逐渐失配(C 从 1 变到 0.5)。这时模拟的 Si(004)附近的超晶格卫星峰画于图 2-24 中。虽然各个周期的长度仍然相等, 但每个周期内的 GeSi 层的 d_{\perp} 出现了系统的变化(从下往上表面逐渐变小), 它使卫星峰变宽、并且位置移动。各峰的间距代表了周期值, 所以没有变化, 在每个峰的顶部出现了分裂。它对各级峰的影响几乎是相同的, 这一点不同于周期的系统偏差和随机涨落。

由以上讨论可知: 界面粗糙、扩散或是晶格失配, 只要各个周期内的情况相同, 即周期性完好, 这些变化只影响峰强和峰强比, 晶格失配时还影响峰位。但只要周期值不变, 超晶格峰之间距就不改变。周期性的破坏, 不仅是周期大小的改变, 界面状态的周期性遭到破坏也会影响峰形, 使其变宽、畸变。对半导体超晶格而言, 周期内晶格出现非周期性的畸变, 对高角卫星峰的峰形也有很大影响。

§ 8 超晶格衍射的动力学和运动学理论计算的比较

Takagi⁽²⁸⁾ 和 Taupin⁽²⁸⁾ 给出了 X 射线衍射复振幅在深度方向的分布即著名的高本(Takagi-Taupin)方程。Klar 和 Rustichelli⁽²⁹⁾ 把上述方程应用到弯晶上, 推导出了与深度有关的散射振幅迭代公式。之后人们就用这种动力学理论的分层近似法来解晶体损伤的深度分布, 即将晶体分为许多层, 每层的参数可以不同, 依次用动力学理论的叠代公式进行计算, 从而得到表面上的 X 射线振幅^(30, 14, 15)。早期的公式繁琐, 需要的计算机运行时间长, 经过逐渐改进, 现在的计算时间已大大缩短, 使人们在微机上就可以进行模拟计算。超晶格本身就是分层的, 所以分层近似模型的动力学理论递推公式可直接应用到计算超晶格的 X 射线衍射上来。

X 射线衍射动力学理论源自高本方程⁽³¹⁾:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_0}{\partial S_0} &= -i\pi K C \chi_{-h} \Psi_h \\ \frac{\partial \Psi_h}{\partial S_h} &= -i\pi K C \chi_h \Psi_0 + i2\pi K \beta_h \Psi_h \end{aligned} \quad (2-17)$$

其中 Ψ_0 、 Ψ_h 为 X 射线入射和衍射振幅, χ 为介质极化率, C 为偏振因子, K 为 X 射线在真空中的波矢, S_0 、 S_h 分别为平行于 k_0 、 k_h (X 射线波矢)的单位矢量, F_h 为结构因子, $\beta_h = (|k_h| - k_0) / K$, $\chi_h = -r_e \lambda^2 F_h / (\pi V_c)$, r_e 为经典电子半径, V_c 为晶胞体积。

令 $Z = \Psi_h / (\sqrt{|b|} \Psi_0)$, $b = \gamma_0 / \gamma_h = -\sin(\theta_B + \alpha) / \sin(\theta_B - \alpha)$, 则式(2-17)可化为

$$i \frac{dX}{dA} = -BX^2 - 2EX - B \quad (2-18)$$

其中 $B = -F_A / |F_A|$, $E = \sqrt{|b|} \pi V_c \beta_A / (|F_A| r_e \lambda^2)$, $A = r_e |F_A| Z / (V_c K \sqrt{|\gamma_0 \gamma_H|})$, Z 为深度方向坐标。式(2-18)的解为:

$$X_j = \frac{S_j X_{j-1} + i(B_j + E_j X_{j-1}) \tan[S_j(A_j - A_{j-1})]}{S_j - i(E_j + B_j X_{j-1}) \tan[S_j(A_j - A_{j-1})]} \quad (2-19)$$

$$S_j = iB_j \sqrt{1 - E_j^2 / B_j^2}$$

式(2-19)即为动力学理论所用的迭代公式, 迭代的初始条件利用无穷厚的完整晶体中 $Z_j = Z_{j-1}$ 的边界条件可定出:

$$X_0 = -E_0 (1 - \sqrt{1 - B_0^2 / E_0^2}) / B_0 \quad (2-20)$$

上海冶金所的朱南昌博士等用上述理论编制了模拟程序, 对半导体超晶格的摇摆曲线进行了研究⁽³¹⁾。本文中提及的半导体超晶格的动力学理论模拟所用的程序是向他们提供的。

我们用上述动力学理论模拟了 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5} / \text{Si}$ 超晶格(周期为 22.4nm, 其中 Si 层厚 20nm, $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 层厚 2.4nm, 共 20 个周期)在有周期随机涨落和系统偏差时的 Si(004)附近的超晶格卫星峰, 其结果如图 2-25(随机涨落)和图 2-26(系统偏差)所示。其中两种偏差的模型均同前节所述。动力学偏差对峰形、峰宽、峰强、峰位的影响效果分别与前文中运动学理论计算的结果相同。

下面我们分别用运动学理论和动力学理论对四种参数的 $\text{GaAs} / \text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ 超晶格在 $\text{GaAs}(002)$ 和 $\text{GaAs}(004)$ 附近的卫星峰进行了计算。四种参数列如表 2-3 中。表 2-3 中 $\xi_{200} = 157\mu\text{m}$, $\xi_{400} = 7.5\mu\text{m}$ 分别为 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 时超晶格中 GaAs 与 $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ 的平均消光距离。上述超晶格中 GaAs 和 $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Al}$ 分层的厚度比为 1:1。

表 2-3 用于模拟的 $\text{GaAs} / \text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ 超晶格参数:

编号	周期(nm)	周期数	总厚度 T(nm)	T / ξ_{200}	T / ξ_{400}
S ₁	4	21	84	5.35×10^{-4}	1.11×10^{-2}
S ₂	4	150	600	3.82×10^{-3}	7.94×10^{-2}
S ₃	40	21	840	5.35×10^{-3}	0.111]
S ₄	20	100	2000	1.27×10^{-2}	0.265

模拟出的超晶格卫星峰的峰宽列于表 2-4 中。表中 K 表示运动学理论, D 表示动力学。表中所列数字单位为秒。从表 2-4 中可以看出, 运动学理论的结果与动力学理

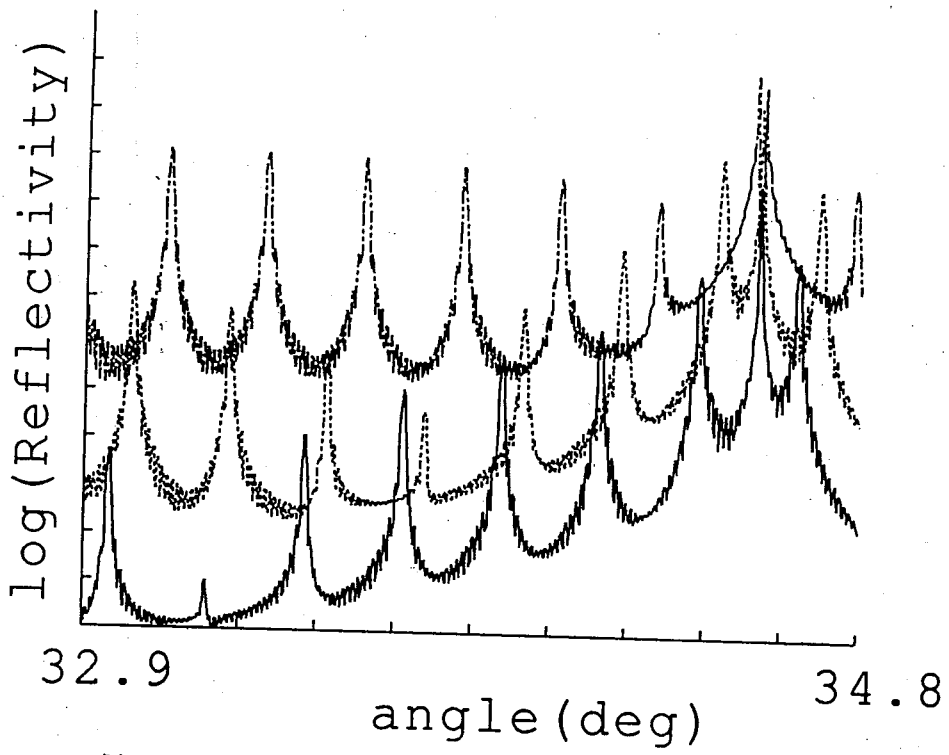


图 2-21 Si(004)附近的 GeSi / Si 超晶格峰,
 (— 完整, ---界面晶格弛豫层厚 1.2nm, -·-·-界面晶格弛豫层厚 1.8nm)

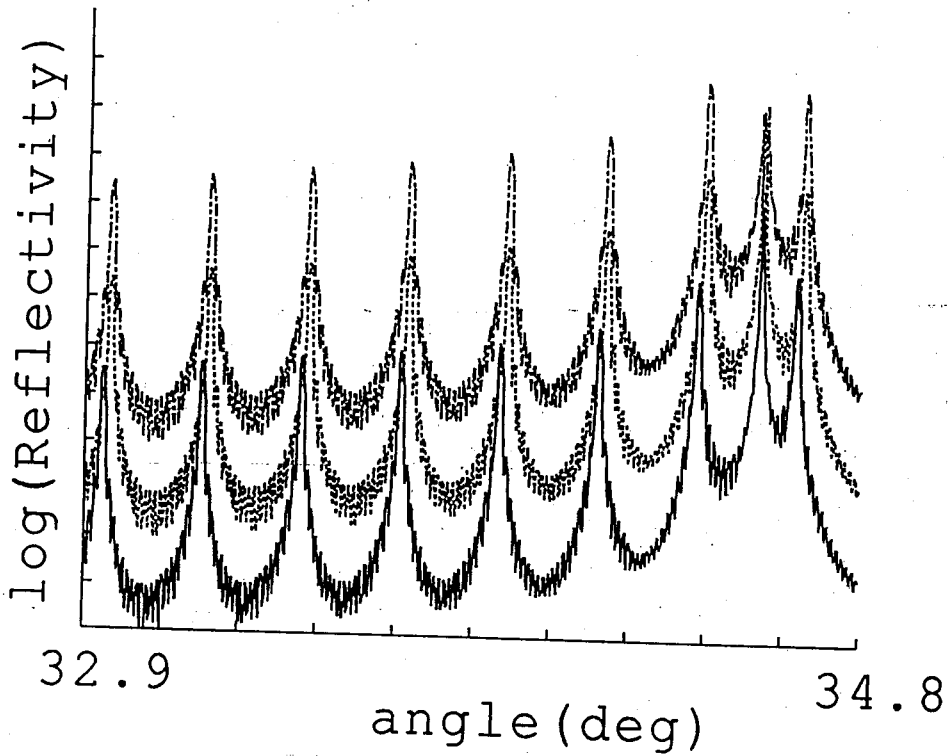


图 2-22 Si(004)附近的 GeSi / Si 超晶格峰, 超晶格外延层与衬底失配
 (— $c=0.8$, --- $c=0.5$, -·-·- $c=0$)

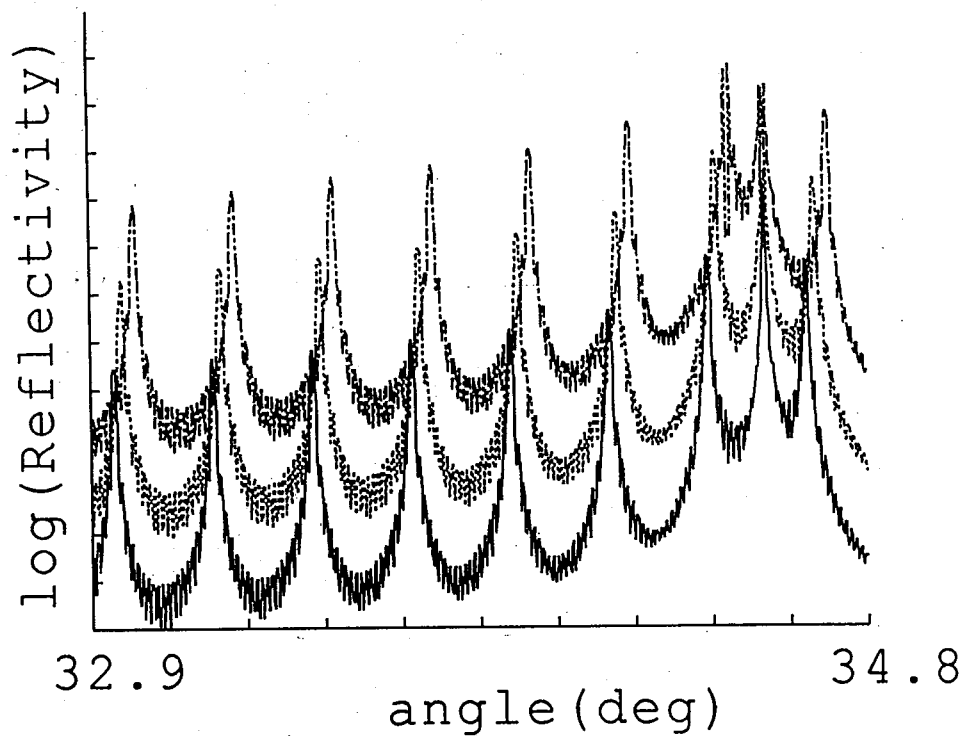


图 2-23 Si(004)附近的 GeSi/Si 超晶格峰, 超晶格中 GeSi 层与 Si 层失配, GeSi 层的 c 分别为 0.8(—), 0.5(- - -), 0(- · - ·)

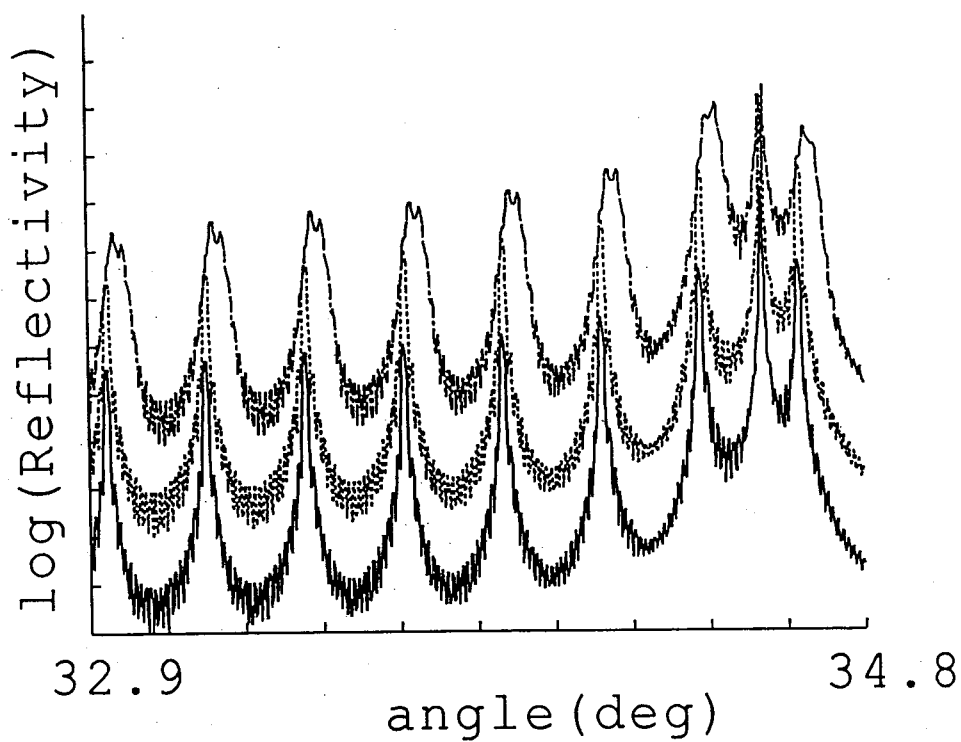


图 2-24 Si(004)附近的 GeSi/Si 超晶格峰. — 完整, - - - GeSi 层 $c = 0.95$, 与 Si 层失配, - · - · GeSi 层从衬底到表面失配逐渐增大 c 从 1 变线性到 0.5

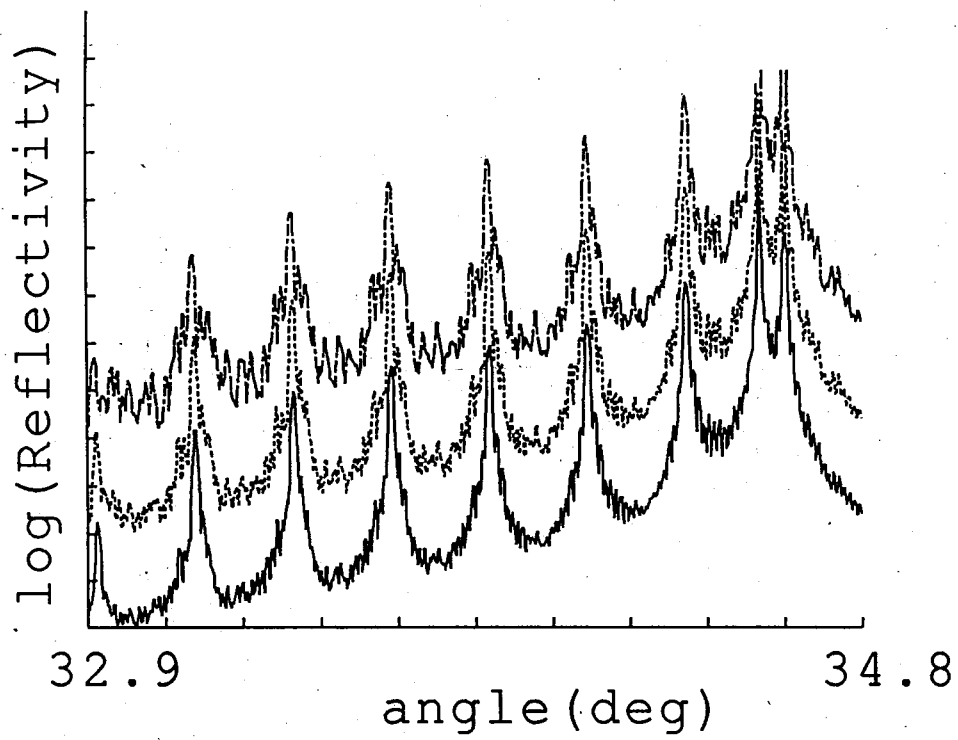


图 2-25 Si(004)附近的有周期随机涨落的 GeSi/Si 超晶格峰,
 (— $S=0.11\text{nm}$, --- $S=0.22\text{nm}$, -·- $S=0.44\text{nm}$)

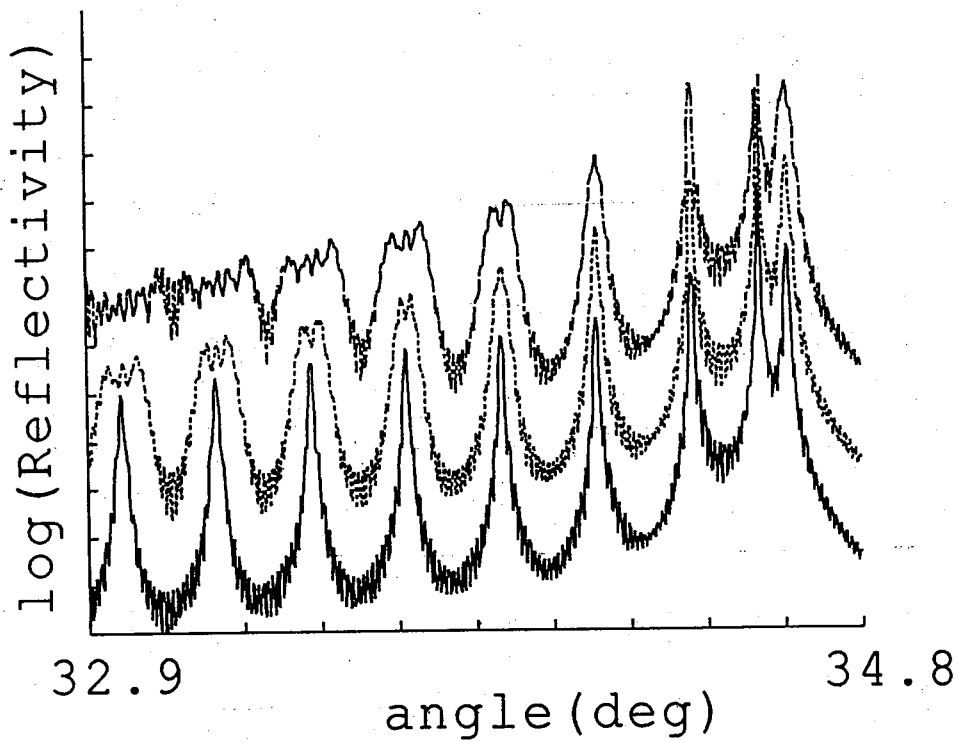


图 2-26 Si(004)附近的有周期系统偏差的 GeSi/Si 超晶格峰
 (— $\sigma=0.22\text{nm}$, --- $\sigma=1.12\text{nm}$, -·- $\sigma=2.24\text{nm}$)

论的结果, 在 GaAs(002) 附近的卫星峰峰宽两者不多, 在 GaAs(004)附近的卫星峰两者差别略大, 其中 S_4 的零级峰差别大, 动力学理论计算出的峰宽一般比运动理论计算出的大。

表 2-4 超晶格峰的半高宽 (单位: 秒)

级数	GaAs(002)附近						GaAs(004)附近					
	K			D			K			D		
	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
S_1	171.3	174.3	173.4	175.2	175.0	174.9	279.3	199.3	238.9	300.3	200.3	246.9
S_2	24.8	25.3	25.4	25.4	25.0	25.0	29.0	28.4	28.6	28.5	28.5	30.9
S_3	17.9	17.4	17.6	18.0	17.7	17.5	22.9	20.3	20.7	23.1	22.2	20.7
S_4	7.5	7.5	7.6	7.6	7.7	7.8	10.3	8.6	8.8	10.2	12.7	8.6

GaAs(002) 附近的零级峰的峰强、运动学理论的值约为动力学理论的 $1/50$, 而在 GaAs(004)附近约为 $1/500$ 。在实际模拟中, 更重要的是卫星的峰强比, ± 1 级峰与零级峰的峰强比列于表 2-5 中。

表 2-5 超晶格卫星峰与零级峰的峰强比

级数	GaAs(002)附近				GaAs(004)附近			
	-1		+1		-1		+1	
	K	D	K	D	K	D	K	D
S_1	0.18	0.13	0.16	0.12	6.5×10^{-4}	4.7×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-3}
S_2	0.18	0.12	0.15	0.12	5.2×10^{-4}	5.3×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}
S_3	0.19	0.15	0.13	0.10	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}
S_4	0.18	0.15	0.15	0.11	7.6×10^{-5}	1.9×10^{-4}	4.3×10^{-3}	1.1×10^{-2}

由动力学理论计算出的 ± 1 级峰与零级峰的峰值比较运动学理论的结果小, 即动力学计算出的高级峰与低级峰的峰强比要小, 这更接近于实验值, S_4 的 GaAs(004) 附近的卫星峰强运动学理论比动力学理论的结果相差一个数量级, S_3 的也相差达一倍左右, 这两种情况 T/ξ 已大于 10%, 所以运动学理论的误差增大。

由此可见运动学与动力学理论计算的差别在于: ①动力学理论与运动学理论算出的峰宽差别较小, 动力学理论计算结果稍大。②动力学理论计算的高级峰与低级峰的峰强比较运动理论结果小, 用动力学理论可比运动学得到更好的结果。

由上述讨论可知在 T/ξ 小于 10% 的情况下运动学理论与动力学理论的计算结果比较相近, 在 T/ξ 大于 10% 后运动学理论计算出的峰强比与动力学理论有较大的差别。

§9 小结

在本章中我们模拟了周期的随机涨落、系统偏差、局域偏差和两种周期共存等四种周期共存等四种周期缺陷对超晶格 (多层膜) 的 X 射线衍射峰的影响, 通过模拟我们看到它们的共同点: 都使峰强下降, 其中随机涨落、系统偏差对 1 级峰的影响小, 对高级峰影

响大, 从而影响各级峰的峰强比。而另外两种偏差对 1 级峰的影响就很大, 而对某些高级峰可以没有影响或影响很小。

周期的系统偏差和两种周期共存可以使小角峰的峰位发生移动, 故当存在这两种偏差时, 直接由峰位用布拉格公式计算平均周期就会有大的误差。特别对系统偏差, 小角各级峰的位移不同, 高级峰移得多, 因此用小角峰间距求平均周期的办法, 有局限性。

峰形对周期性的偏差最敏感。不同的周期偏差, 虽然都使峰强下降, 但对峰形的影响各不相同, 有明显的特征。只有周期破坏了, 峰形才改变。界面过渡层若在各个周期内相同的就只使峰强下降, 峰强比改变, 而不影响峰形。

半导体超晶格的界面匹配情况对超晶格卫星峰的峰位、峰强和峰强比都有影响, 若匹配情况出现非周期性的变化, 超晶格的卫星峰峰形也会变化。

一般来说小角的峰形、峰强比高角卫星峰对周期偏差等缺陷的影响敏感。只有系统偏差时例外。因为吸收, 小角穿透深度小, 所以小角衍射感受到的实际的系统偏差值较小。但正由于小角衍射峰的吸收问题, 造成了峰位的移动, 所以小角峰位对系统偏差很敏感。

在超晶格厚度与消光距离的比值小于 10% 时, 运动学理论的计算结果与动力学理论的结果很相近。

参考文献

1. V. S. Sperious and T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.* 56, 1591(1984)
2. C. M. Falco, F. E. Femander and J. M. Slaughter, in *Proc. of the MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 10, Pittsburgh, MRS, 211(1989)*
3. H. Takenka, H. Takaoka, Y. Ishii and H. Hashizume, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2021(1989)
4. B. M. Clements and J. G. Gay, *Phys. Rev.* B35, 9337(1987)
5. P. Aurray, M. Baudet and A. Regreny, *J. Appl. Phys.* 62, 456(1987)
6. P. C. Huang, S. R. Stock, A. Torabi and C. J. Summers, in *Advances in X-Ray Analysis, Vol. 33, Edited by C. S. Barrett et al., Plenum Press, New York, 67(1990)*
7. 蒋最敏, 中国科技大学博士学位论文(1989)
8. 刘文, 中国科技大学博士学位论文(1989)
9. 高琛, 中国科技大学博士学位论文(1990)
10. Chen Gao, Zniming Jiang and Ziqin Wu, *J. Appl. Phys.* 62, 874(1990)
11. Gao Chen, Guo Shiping, Yuan Siangyang and Wu Ziqin, *Solid State Commun.* 96, 69 (1990)
12. K. M. Yoo and P. R. Alfao, *Appl. Opt.* 28, 2456(1989)
13. Guo Shiping et al., to be published in *J. Appl. Phys.*
14. M. A. G. Halliwell and M. H. Lyons, *J. Crystal Corowth* 68, 523(1984)
15. C. R. Wie and T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.* 59, 3743(1986)
16. L. Tapfer, W. Stolz, A. Fischer and K. Ploog, *Surface Science* 174, 88(1986)
17. A. H. Compton and S. K. Allison, *X-Ray in Theory and Experiment, Von Nastrand, 1946.*
18. 姜晓明, 中国科技大学博士学位论文。(1988)

19. P. J. Orders and B. F. Usher, *Appl. phys. Lett.* 50, 980(1987)
20. J. Hornstra and W. J. Bartels, *J. Cryst. Growth* 44, 513(1978)
21. A. Segmüller and A. E. Blakeslee, *J. Appl. Cryst.* 6, 19(1973)
22. W. L. Bartels and W. Nijman, *J. Cryst. Growth* 44, 518(1978)
23. W. Sevehans, M. Gijs, Y. Bruynseraede, H. Homman and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* 34, 5955(1986)
24. Xian-Cheng He, He-Sheng Shen and Zi-qin Wu, *J. Appl. Phys.* 67, 3481(1990)
25. A. Renwick, in *Physics, Fabrications and Applications of Multilayered Structures*, Proc. of a NATO Advanced Study Institute, Ile de Bender, Bandol, France, 1987, pp.384
26. A. V. Andreev, A. G. Michette and A. Renwick, *J. Mod. Opt.* 35, 1667(1988)
27. S. Takagi, *Acta Crystallogr.* 15, 1311(1962)
28. D. Taupin, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crystallogr.* 87, 469(1964)
29. B. Klar and F. Rustichelli, *Nuovo. Cimento.* B13, 249(1973)
30. B. C. Larson and J. F. Barhorst, *J. Appl. Phys.* 51, 3181(1980)
31. 朱南昌、李润身、陈京一、许顺生, *物理学报*, Vol. 39, 770(1989); 朱南昌、李润身、许顺生, *物理学报*, (1991)

第三章 Ta/Al 多层膜的双晶衍射

§1 引言

双晶衍射技术早在 1917 年就已有应用⁽¹⁾。到 60 年代, 近完整半导体材料的出现才使双晶衍射有了用武之地。60 年代中 Cohen 等^(2, 3)用双晶衍射方法测量了 Si 晶体表面掺杂时形成的表面畸变峰及弯曲晶片的曲率半径。Takagi⁽⁴⁾和 Taupin⁽⁵⁾在 60 年代发展了畸变晶体中的 X 射线衍射动力学理论, 大大推动了双晶衍射在测量近完整晶体的表层和内部缺陷方面的应用。

X 射线双晶衍射按两个晶体的几何关系和衍射角的差异可分为 $(n, -n)$, $(n, -m)$, (n, n) 及 (n, m) 等排列⁽⁶⁾。由衍射晶面和晶体表面的几何关系, 可再分为对称衍射、掠入射衍射和掠出射衍射⁽⁹⁾。单晶的衍射图通常用双晶衍射术测量。 $(n, -n)$ 排列的双晶衍射测出的是单晶衍射图的卷积, 它是无色散排列, 双晶摆动曲线的峰的半高宽是单晶衍射峰的 $\sqrt{2}$ 倍, 峰的形状和参与衍射的 X 射线的光谱范围与强度分布无关⁽⁸⁾。为测量第二晶体中的缺陷, 第一晶体要求采用尽可能完整的晶体, 有时要找到合适的第一晶体做 $(n, -n)$ 双晶衍射往往是很困难的, 因此不得不采用有色散的 $(n, -m)$ 双晶衍射, 它的摆动曲线不仅与第一晶和第二晶的衍射图有关, 还与入射 X 射线的光谱强度分布有关。

双晶衍射技术已在半导体超晶格的高角卫星峰测量中广泛应用。由于半导体单晶制备技术已很高, 高质量的单晶容易得到, 故而在测量中一般均采用 $(n, -n)$ 排列。由于半导体超晶格高角卫星峰强度大, 所以也可在前级采用双晶单色器获得高质量的人射光。如七十年代 Segmüller 等用 Ge(220)和 $\overline{\text{Ge}}(2\overline{2}0)$ 晶体作前单器, 测量了 GaAs/AlAs⁽⁹⁾和 GaAs/GaAsP⁽¹⁰⁾超晶格的高角卫星峰。在这以后, 许多半导体超晶格衍射的研究都是用双晶衍射技术进行的^(11~17)。从超晶格的衍射峰的峰位和峰强可以得到其结构参数。如第 2 章中所述, 随着 X 射线衍射动力学理论模拟的应用, 使人们对超晶格的摇摆曲线的分析更加细致。

在国内, 双晶衍射对半导体超晶格的结构研究也早已开展。如中科院半导体所的姜力、王玉田等用运动学理论导出的公式从超晶格的卫星峰中得到了结构参数⁽¹⁸⁾。中科院上海冶金所朱南昌等用双晶衍射研究了半导体超晶格的摇摆曲线, 并用动力学理论进行了模拟⁽¹⁹⁾。中科院物理所的麦振洪等研究了半导体异质结构和超晶格的双晶衍射, 并用动力学理论进行了模拟⁽²⁰⁾。

对多层膜来说, X 射线小角衍射峰同样也是分析其结构参数的依据。通常标准的 X 射线衍射仪没有前单色器。由于入射 X 光的发散度和光谱分布, 得到的小角衍射峰较宽。多层膜小角峰的角度较小, 一般用小角衍射的方法, 用带前单色器的小角衍射仪(SAX)来测量多层膜的小角衍射曲线。用前单色器和狭缝配合可减小入射光的发散度和光谱分布范围。如 Nevot 等⁽²¹⁾用石英(1011)、Kortright 等⁽²²⁾用 Ge(111)、蒋最敏等⁽²³⁾用 Si(004)作前单色器测量了多层膜的小角衍射峰, 类似的工作还有许多⁽²⁴⁾。在以上工作中, 主要讨论了峰强的变化, 未涉及峰形的变化。更精确地测量小角各级峰反射率曲线, 前单色器用双晶⁽²⁵⁾甚至四晶。^(26, 27)这样入射光强度衰减很多, 若无同步辐射

这类强光源，很难用于测量有周期缺陷的多层膜。因为有周期缺陷时，多层膜的衍射峰强度下降。

我们用 Si(111)作出第一晶体；在转靶 X 光机上测量了 Ta / Al 多层膜的摇摆曲线，并从畸变的峰形上，通过模拟得到了更多的结构信息。

§2 实验

1. 样品制备

Ta / Al 多层膜样品是在南京大学微结构实验室磁控溅射仪上制备的。它的样品垂直放置，靶的位置固定，样品台转动。其样品台与靶的相对位置的俯视图示意图如图 3-1 所示。样品架共有十个位置，故一次可做十个样品。通过样品台转动，样品依次溅射上两种材料。转动速度和每个靶的溅射速率决定了周期值及周期内的层厚比。靶的溅射速率是由预先测定的溅射速率与溅射功率的关系，通过选择适当的溅射功率而定。Ta 靶和 Al 靶均是直流磁控。在样品生长时，溅射功率随电压波动或是其它因素引起的波动等等均会引起周期的偏差。

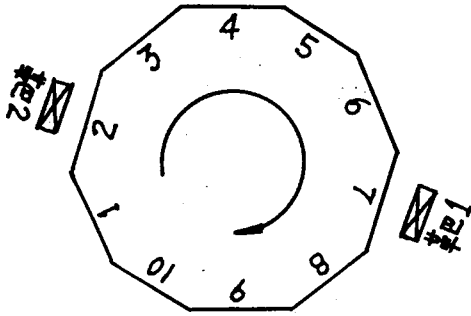


图 3-1 磁控溅射仪样品室示意图

2. 双晶实验

双晶衍射实验在高能物理所同步辐射室的双晶衍射仪上进行。双晶衍射的实验布置如图 3-2 所示。光源 S 为 Mo 靶，焦斑为 $10 \times 0.2 \text{mm}$ ，光栏(Slit)与焦点的距离为 45cm，狭缝的宽度为 0.1mm。这样由光栏限制的人射光的发散角 $\Delta\theta_s$ 为 6.67×10^{-4} 弧度，即 137.5 秒。第一晶体取对称切割的 Si(111)，它的布拉格角为在 6.494° ($\text{MoK}\alpha_1$ 的布拉格角)。 $\text{MoK}\alpha_1$ 和 $\text{MoK}\alpha_2$ 的波长分别为 0.07093nm 和 0.07135nm，它们在 Si(111)上衍射时的角距离为 0.74×10^{-4} 弧度即 $139''$ ，故 $\text{MoK}\alpha_2$ 已被入射光束中滤掉。

双晶衍射台置于日立 RU-200 转靶 X 光机上，实验时所用功率为 40kV40mA。双晶台的几个转轴均由步进马达控制，转动角误差小于 0.5 秒。整个实验过程可由微机控制。

实验时首先要调整光路。先调整双晶台的位置和转角，使光源、光栏、双晶台上的两

个晶体的转轴处于一条直线上。然后放上第一晶体，将第一晶体转角转至零度角，调节前后位置和倾角使第一晶体表面位于两个轴的连线上并且保持垂直。将双晶台转角转到 $2\theta_{B1}$ (第一晶体的布拉格角) 位置；转动第一晶体到 $-\theta_{B1}$ 位置，并调整第一晶的倾角，使第一晶体的衍射光束通过第二晶轴上的样品的中心位置。放上样品，仔细调节样品的前后位置和倾角，使其表面处于光路的中心，并且与第一晶体的表面平行，使两个晶体处于 $(n, -m)$ 位置。在测量样品的摇摆曲线时，转动样品的转角 θ ，将探测器置于 2 倍的样品的布拉格角位置。

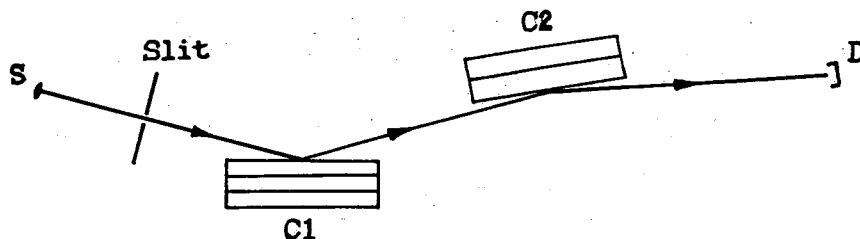


图 3-2 双晶衍射的实验布置图

§3 理论模拟

双晶衍射的摇摆曲线是第一晶体和第二晶体的衍射图的卷积。当有色散时，卷积中还应包括入射光的光谱分布^(28, 29)。

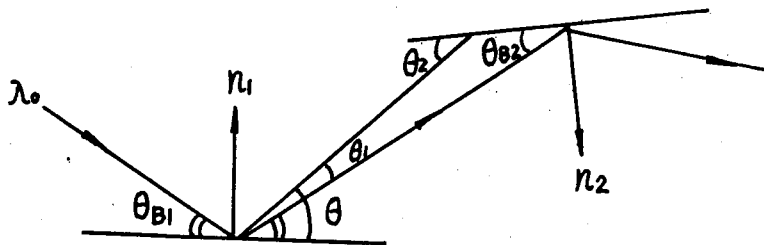


图 3-3 双晶衍射中的角度关系

设入射光的角发散度为 2Δ ，光谱的中以为 λ_0 ，光谱分布为 $I(\lambda - \lambda_0)$ ，第一晶体的布拉格角为 θ_{B1} ，第二晶体的布拉格角为 θ_{B2} ，第一晶体和第二晶体的反射曲线分别为 $R_1(\theta)$ 和 $R_2(\theta)$ ，则对 $d\lambda = \lambda_0 \text{ctg} \theta_B d\theta$ 的光的布拉格角 θ_1 为：

$$\theta_1 = \theta_B + d\theta = \theta_B + \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \operatorname{tg} \theta_B \quad (3-1)$$

经第一晶体反射后的强度为:

$$I(\lambda - \lambda_0) R_1 \left(\theta - \theta_{B1} - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \operatorname{tg} \theta_{B1} \right) \quad (3-2)$$

该光束在第二晶体上的反射角为 θ_2 (见图 3-3) 为:

$$\theta_2 = \theta_1 + \theta' = \theta - \theta_{B1} + \theta' \quad (3-3)$$

这一束波经第二晶体反射后的反射率为:

$$\begin{aligned} R(\theta' - \theta_{B2}) &= I(\lambda - \lambda_0) R_1 \left(\theta - \theta_{B1} - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \operatorname{tg} \theta_{B1} \right) \\ &\quad R_2 \left(\theta - \theta_{B1} + \theta' - \theta_{B2} - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \operatorname{tg} \theta_{B2} \right) \\ &= I(\lambda - \lambda_0) R_1(y) R_2[\theta' - \theta_{B2} - D \times (\lambda - \lambda_0) + y] \end{aligned} \quad (3-4)$$

其中 $y = \theta - \theta_{B1} - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \operatorname{tg} \theta_{B1}$, $D = (\operatorname{tg} \theta_{B2} - \operatorname{tg} \theta_{B1}) / \lambda_0$ 为色散率。总的衍射强度为:

$$I(\theta' - \theta_{B2}) = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\lambda - \lambda_0) R_1(y) R_2(\theta' - \theta_{B2} - D \times (\lambda - \lambda_0) + y) dy d(\lambda - \lambda_0) \quad (3-5)$$

其中 $\varepsilon = \lambda_0 \Delta \operatorname{ctg} \theta_{B1}$ 。

当 $D=0$ 时, 即 $(n_1 - n)$ 排列双晶衍射的强度为:

$$I(\theta' - \theta_{B2}) = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} I(\lambda - \lambda_0) d(\lambda - \lambda_0) \int_{-\infty}^{+\infty} R_1(y) \cdot R_2(\theta' - \theta_{B2} + y) dy \quad (3-6)$$

这时, 双晶衍射图与入射光的光谱分布无关。

由(3-5)式可知, 色散率 D 越大, 入射 X 光谱分布对最后的衍射强度的影响越大。在我们多层膜的实验中, 色散的因素不可忽略, 在模拟中必须考虑。X 射线特征谱线的光强分布可用下式近似⁽³⁰⁾。

$$I(\lambda - \lambda_0) = I_{Max} / \left[1 - (\lambda - \lambda_0)^2 / \omega_\lambda^2 \right] \quad (3-7)$$

MoK α_1 线的 ω_λ 为 $2.91 \times 10^{-5} \text{nm}^{(31)}$ 。在模拟中 I_{max} 取为 1。

Si(111)的反射曲线的半高宽在 MoK α_1 ($\lambda=0.0709\text{nm}$)时为 3.24 秒, 相对实验中多层膜衍射峰的半高宽小一个量级, 对实验结果影响较小。关于它的计算许多专业书上均有介绍⁽²⁸⁻³⁰⁾。对多层膜 X 射线衍射峰的模拟, 用上一章中所述的在计算两种周期共存时的运动学理论。所用到的 Ta 和 Al 的原子散射因子、吸收因子、电荷密度等均用固体材料的数据, 从《X 射线晶体学国际表》中有关部分查得。

§ 4 结果与讨论

用上述的双晶衍射实验测试了一些 Ta/Al 多层膜的小角 1 级峰的摇摆曲线, 其中典型的三个样品为: 1 号样品, 有 161 个周期, 其中除第 81 个周期的周期值为 4.5nm 外其余的周期值为 3nm, Ta/Al 的层厚比为 1: 1。2 号样品有 500 个周期, 周期值为 2.2nm, Ta/Al 的层厚比为 1: 2, 3 号样品有 65 个周期, 周期值为 6nm, Ta 与 Al 的层厚比为 1: 3。

图 3-4(a)(b)分别为 1 号和 2 号样品的在无前单色器的转靶 X 光衍射仪上测的小角衍射峰。1 号样品 1 级峰的半高宽约为 0.2° , 2 号样品 1 级峰的半高宽为 0.16° , 均大大超过了多层膜的反射图上的衍射峰半高宽($\sim 0.01^\circ$), 因而从峰形上看, 它们都很完整, 没有反映出多层膜中周期性的质量。

3 个样品的小角 1 级峰的摇摆曲线分别如图 3-5(1 号), 图 3-6(2 号)和图 3-7(3 号)所示。1 号样品的 1 级峰, 峰半高宽为 74 秒, 而且峰分裂, 一大一小两个峰的角距离为 $54''$, 并且峰形也不对称。2 号样品的小角 1 级峰的峰宽也只有 $64''$, 远小于上述普通转靶 X 光衍射时的峰宽($0.16^\circ = 576''$), 峰明显不对称, 在峰的小角一侧有角间距为 $64''$ 的 3 个明显的小峰。3 号样品的峰形比较完整, 峰的半高宽只有 $39.7''$, 接近于模拟的峰宽。可见 3 号样品的周期性较好。

1 号样品和 2 号样品的衍射峰峰形都有严重的畸变。下面我们考虑了周期的不完整因素, 对它们进行了模拟。

如第二章所述, 多层膜质量表现在周期性的偏差和界面的粗糙两个方面, 它们都影响衍射峰的峰强, 但只有周期性被破坏才严重影响峰形, 界面内的粗糙对峰形的影响可以忽略。许多关于多层膜界面粗糙的工作也证明了这一点⁽³²⁻³⁴⁾。所以在以下的讨论中, 我们只考虑周期性的偏差。

通过第二章的讨论我们已知多种周期性偏差都能影响峰形, 但它们对峰形的影响各不相同, 象 2 号样品的 1 级峰那样。在峰的一侧产生多个小峰的情形正是前面所模拟的周期的系统偏差对小角衍射峰的影响。图 3-8 给出了 2 号样品的小角 1 级峰的理论模拟值, 其中(a)为 2 号样品本身的反射曲线, (b)为考虑了入射 X 光的光谱分布和第一晶体的反射曲线后进行卷积之后的结果。模拟中考虑的系统偏差大小为 $\sigma=0.2\text{nm}$, 即从衬底到表面, 周期线性地从 2.4nm 减少到 2.0nm, 相邻两个周期的差值仅为 $8 \times 10^{-4}\text{nm}$ 。图 3-8(b)中小峰的角间距为 $62''$, 峰强比也与实验值相当。模拟值与实验值符合较好。

1 号样品的情况较复杂。按名义上的参数 3 号样品中第 81 个周期的周期值为其它周期的 1.5 倍, 它将使 1 级衍射峰分裂。图 3-9 给出了按名义结构的模拟曲线。点划线表示

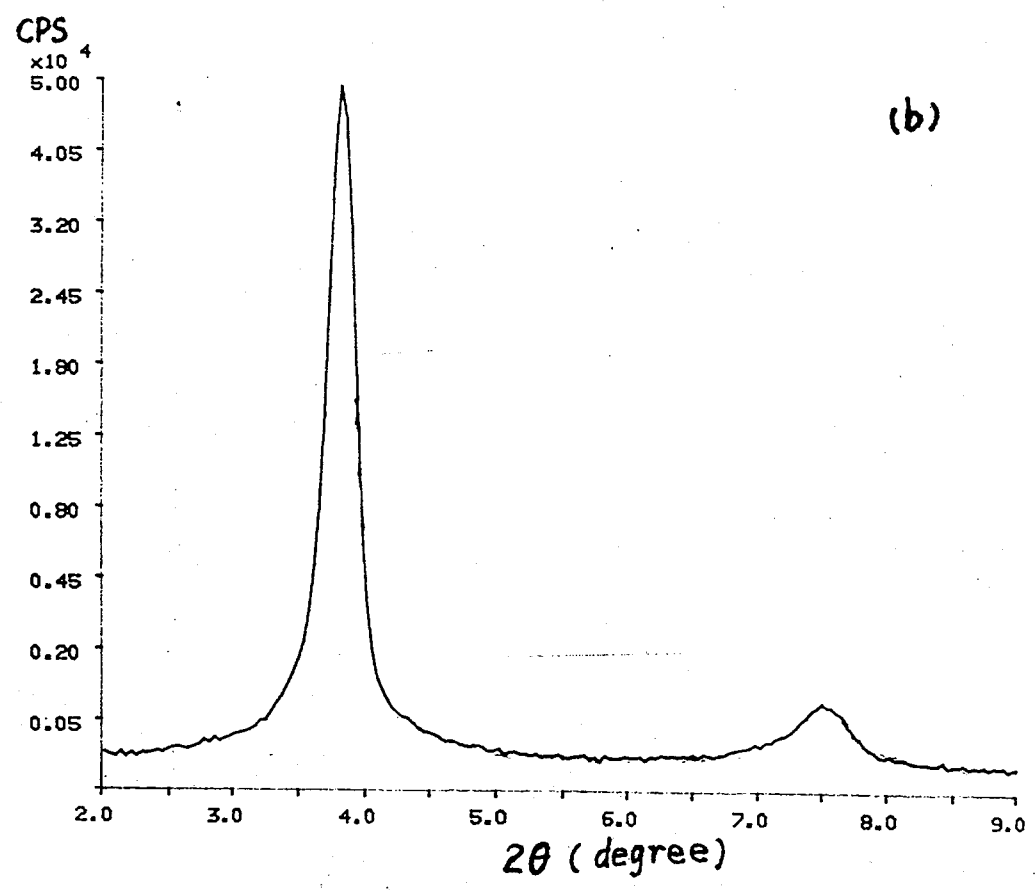
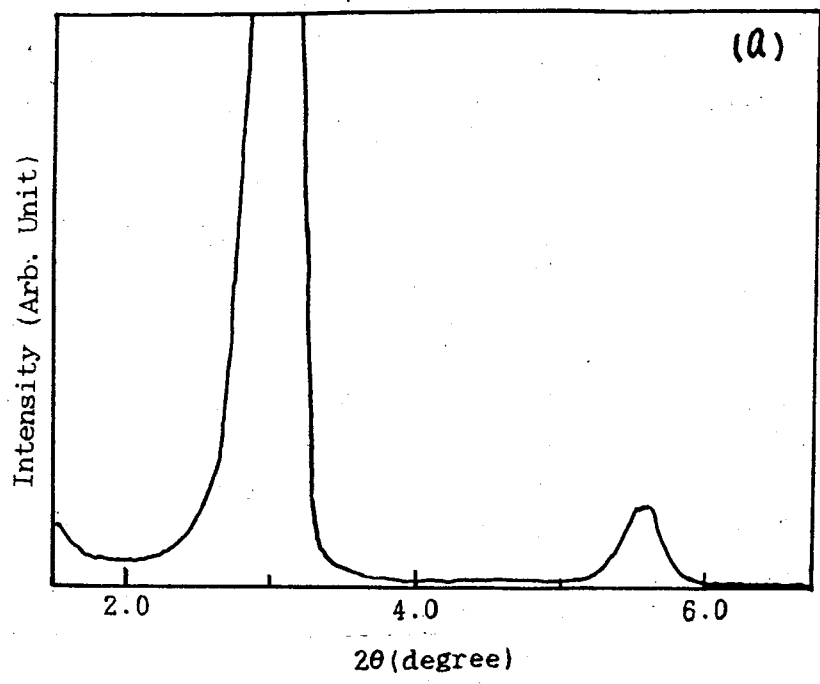


图 3-4 Ta / Al 多层膜的小角衍射峰(a)1号样品(b)2号样品

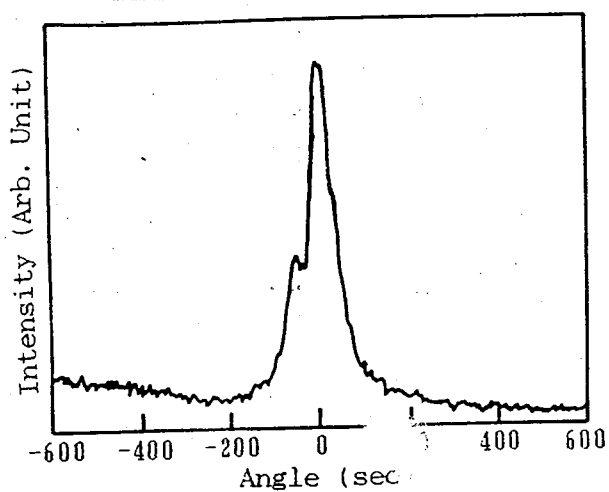


图 3-5 1号样品 1级峰的双晶摇摆曲线

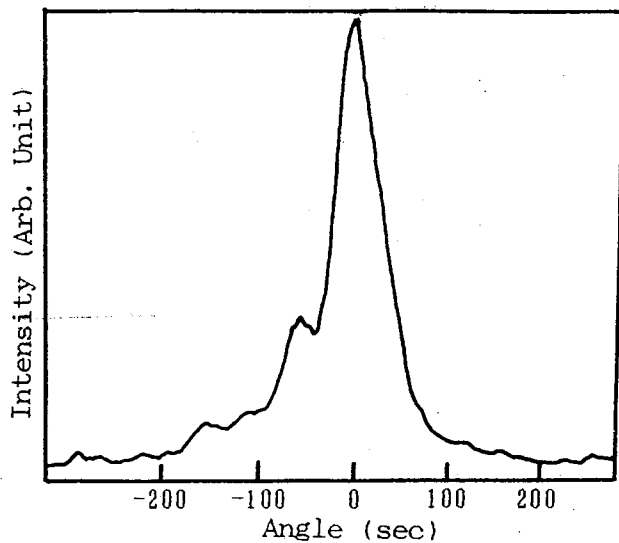


图 3-6 2号样品 1级峰的双晶摇摆曲线

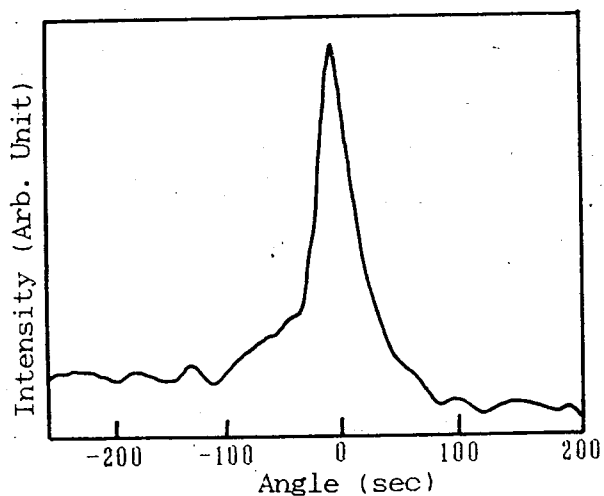


图 3-7 3号样品 1级峰的双晶摇摆曲线

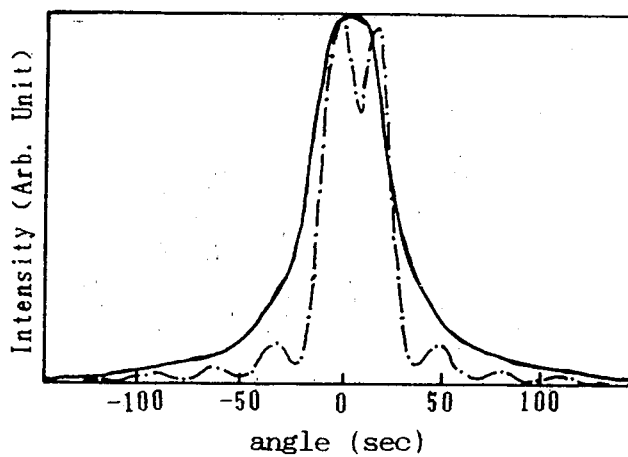


图 3-9 1号 Ta/Al 多层膜样品按名义结构模拟的 1级峰(—·—·— 卷积前一 卷积后)

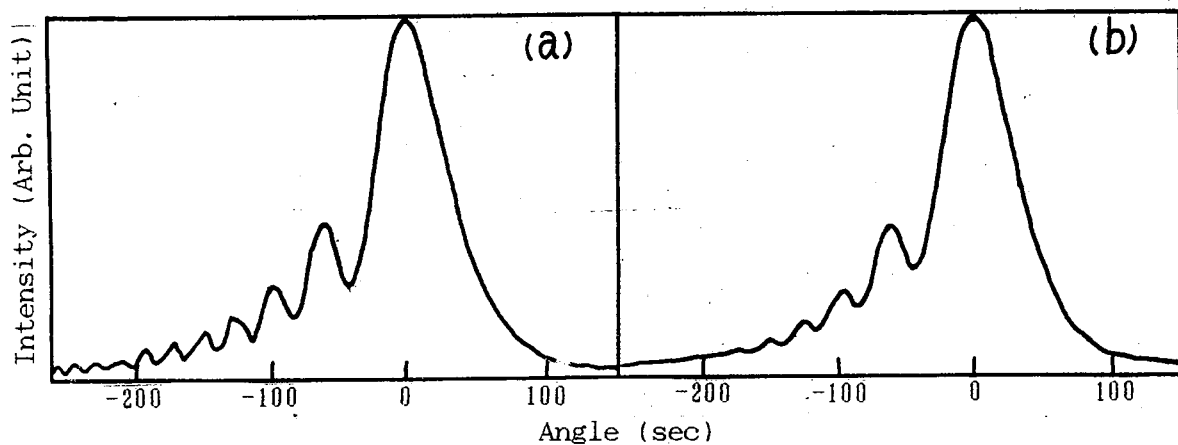


图 3-8 2号样品小角 1级峰的理论模拟(a)卷积前(b)卷积后

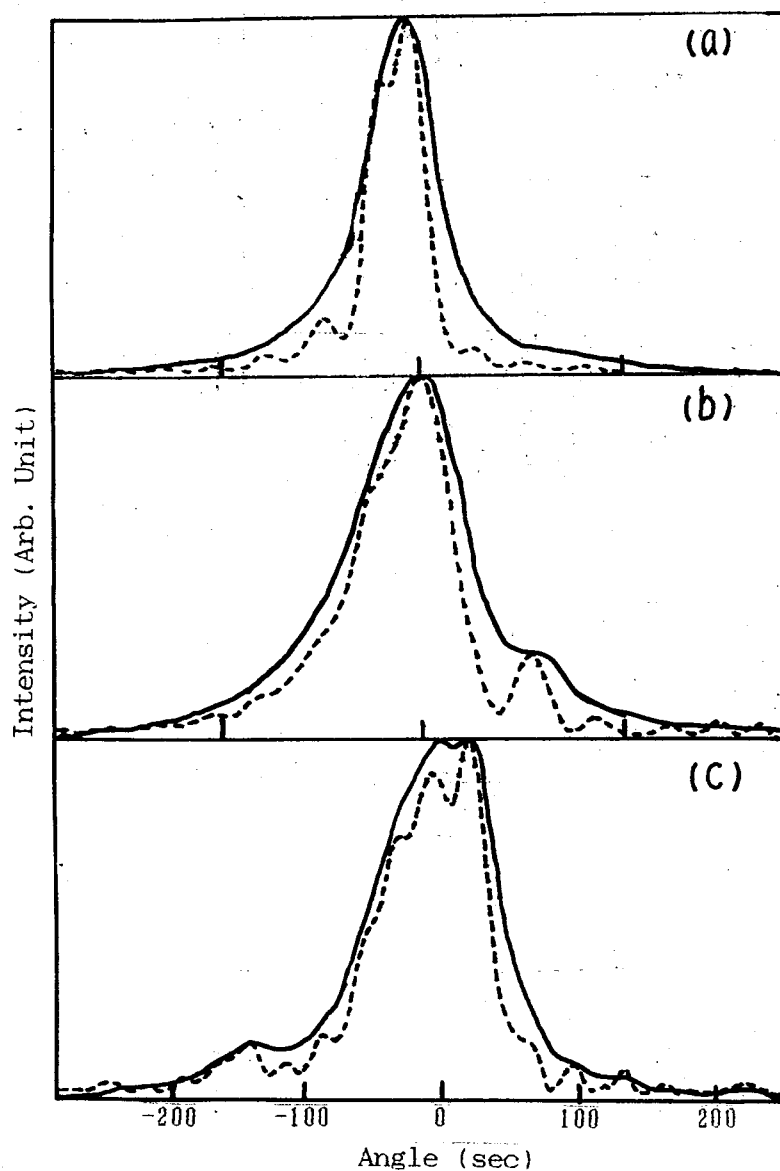


图 3-10 1号样品存在周期随机涨落、系统偏差时的模拟1级峰(---卷积前 — 卷积后)

(a) $S = 0.03\text{nm}$, $\text{FWHM} = 30.6''$, $\Delta\theta = 15''$ (卷积前)
 (b) $\sigma = 0.27\text{nm}$, $\text{FWHM} = 54''$, $\Delta\theta = 54''$
 (c) $\sigma = 1.5\text{nm}$, $S = 0.15\text{nm}$, $\text{FWHM} = 84''$, $\Delta\theta = 25''$

多层膜本身的1级峰，它分裂成大小相近的两个峰，分裂的角距离为18秒，经过卷积之后，两个峰合并为一个峰，半高宽为43秒，与实验值相差甚远。

在模拟中首先考虑了周期的系统偏差与随机涨落的影响。当这些偏差取值较小时不能得到分裂角距离为54"的两个峰。当偏差较大时，峰的强度下降得很多，而且会在峰的周围产生许多明显可见的小峰，而不象实验曲线上仅有的两个。图3-10给出了周期的系统偏差、随机涨落和两种情况同时发生时偏差量较为适中的情况下的模拟曲线，它们与实验值相比均有一定差距，因而不能用它们来解释1号样品中存在的主要问题。

经过多次的模拟比较，我们认为在1号样品中有两种周期共存，其结构和名义上的结构如图3-11所示。第一种周期从上表面第一到第三十五个周期，其值为2.93nm，其余的周期值同名义上的结构。上下两种周期值只相差2.3%。用这个样品结构模拟出的1级峰与实验曲线如图3-12所示。在卷积前，1级峰分裂成三个明显的峰，在卷积以后，只有两个明显分裂的峰，与实验曲线相似。表3-1列出了它们的角距离 $\Delta\theta$ 和峰的半高宽FWHM。

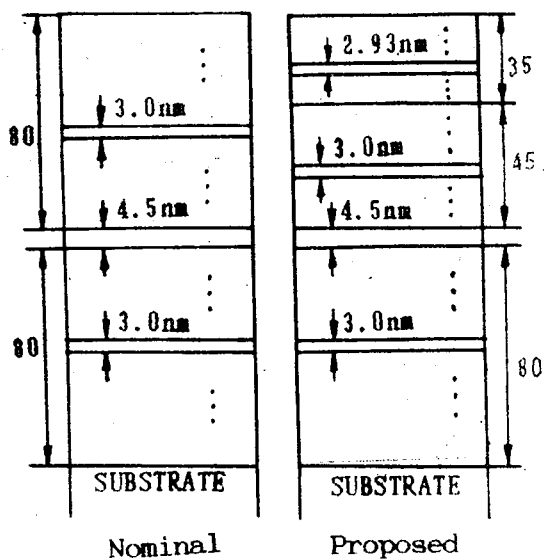


图 3-11 1号样品名义上(nominal)结构和建议的(proposed)结构

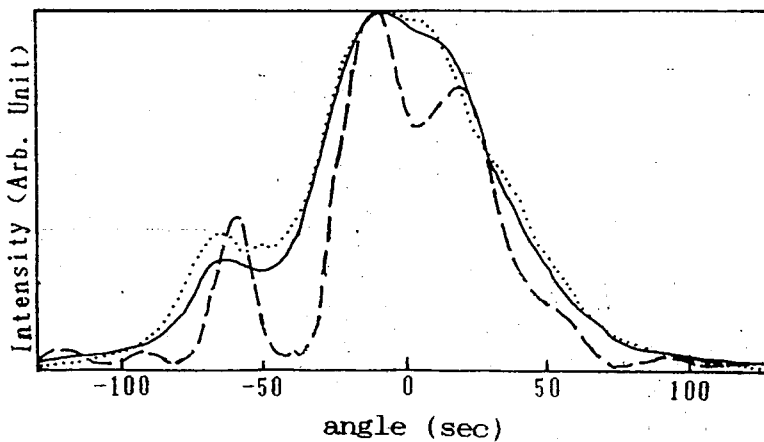


图 3-12 1号样品小角 1 级峰的实验曲线(···)与模拟曲线(---卷积前、——卷积后)

表 3-1 1号样品 1 级峰的半高宽(FWHM)和峰分裂的角距离

卷积	nominal structure		proposed structure		experiment	
	FWHM	$\Delta\theta$	FWHM	$\Delta\theta$	FWHM	$\Delta\theta$
without	35"	18"	55"	47"		
with	43"	0	69"	50"	74"	54"

由此可见两个周期共存时, 模拟的结果与实验值比较接近。在多层膜生长过程中, 由于工艺条件的不稳定造成周期相差 2.3% 的二种周期的存在是可能的。这样的二种周期共存要由电镜去测量是很困难的, 双晶衍射是测量这种周期偏差的有效方法。

由于周期偏差的影响, 1 号与 2 号样品的峰宽都比完整的多层膜的峰宽。从峰宽上也可判断周期质量的好坏。卷积的结果也使峰增宽, 并使靠近的峰合并成一个大峰或是使它们的裂距发生变化。实验中应在光强许可的情况下, 尽量减小入射光的发散度。

§ 5 结语

用双晶衍射的方法测量多层膜的摇摆曲线可以从峰形上了解多层膜的周期性。我们用此方法测量了一些 Ta/Al 多层膜样品, 并对其中三个典型的样品进行了讨论, 通过对其中两个峰形畸变的样品中的周期性缺陷的模拟, 得到了与实验相符的峰形。

由于有缺陷的多层膜的衍射强度弱, 故而为了得到较强的衍射峰, 不得不损失一些分辨率。如光栏的选择不能太小, 不宜用多晶衍射来提高分辨率。在有色散的双晶衍射中, 色散率越大, 入射光的光谱分布影响就越大, 分辨率(峰宽)越大。在选择第一晶体时, 应尽量选择与样品的周期相近的完整晶体, 以提高分辨率。在技术条件许可的情况下, 可用更强的光源(如同步辐射)来测量多层膜的衍射曲线, 使高级峰也能出现, 从而增加模拟结构的可靠性。就目前的条件而言, 双晶衍射不失为判断多层膜周期性的一个有效手段。

参考文献

1. A. C. Compton Phys. Rev. 10, 95(1917)
2. B. G. Cohen, Solid-State Electronics 10, 33(1967)
3. B. G. Cohen and M. W. Focht, Solid-State Electronics 13, 105(1970)
4. S. Takagi, Acta Crystallogr. 15, 1311(1962)
5. D. Tanpin, Boill, Soc, Franc. Miner. Crystallogr. 87, 469(1964)
6. J. S. Thomsen, X-ray Spectroscopy, (ed. by L. V. Azaroff), McGraw-Hill, 1974, pp.26
7. M. Renninger, Adv. in X-ray Analysis, Vol.10, 32(1966)
8. R. W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, Bell, London, 1954
9. A. Segmüller, P. Krishna and L. Esaki, J. Appl. Cryst. 10, 1(1977)
10. A. Segmüller and A. E. Blakeslee, J. Appl. Cryst. 6, 19(1973)
11. S. Bensoussar, C. Malgrange and M. Sauvage-Simkin, J. Appl. Cryst. 20, 222(1987)
12. L. Tapfer, W. Stolz, A. Fischer and K. Ploog, Surface Science, 174, 88(1986)
13. V. S. Speriosu and T. Vreeland, Jr., J. Appl. Phys. 56, 1591(1984)
14. C. R. Wie, T. A. Tombreilo and T. Vreeland, Jr., J. Appl. Phys. 59, 3743(1986)
15. S. J. Barnett, G. T. Brouwn, D. C. Houghton and J. -M. Baribeau, Appl. Phys. Lett. 54, 1781(1989)
16. Andreas Appel, Ulrich Bonse and Jean-Louis Standenmann, Z. Phys, B: Condensed Matter 81, 871(1990)
17. P. Franzosi and B. Jenichen, J. Appl. Phys. 70, 499(1991)
18. 姜力, 吴苍生, 王玉田, 高维宾, 半导体学报, Vol. 10, 86(1989)

19. 朱南昌, 李润身, 许顺生, 物理学报, Vol. 39, 770(1990)
20. 麦振洪, 崔树范, 王超英, 吴立生, 物理学报, Vol. 40, 6(1991)
21. L. Nevot, B. Pardo and J. Corno, Rev Phys. Appl. 23, 1675(1988)
22. J. B. Kortright, St. Joksck and E. Ziegler, J. Appl. Phys. 69, 168(1991)
23. Zuimin Jiang, Xiaoming Jiang, Wenhan Liu and Ziqin Wu, J. Appl. Phys. 65, 196(1989)
24. B. A. Vidal and J. C. Marfaing, J. Appl. Phys. 65, 3453(1989)
25. R. Barchewitz and R. Marmoret, Rev. Phys. Appl. 23, 1661(1988)
26. V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch and B. Vidal, J. Appl. Phys. 68, 3348(1990)
27. V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch, Y. Lepetre, R. Rivoira and E. Ziegler, J. Appl. Phys. 68, 5146(1990)
28. W. H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, John Wiley & Sons Inc., Chapman & Hall Ltd., 1951
29. R. W. James, The Optical Principle of the Diffraction of X-Rays, Bell, London, 1954
30. A. H. Compton and S. K. Allison, X-Ray in Theory and Experiment, Van Nostrand Company, 1954, pp.272, pp.748.
31. IBID, pp.745
32. D. E. Savage, J. Kleiner, N. Schimke, Y. -H. Phang, T. Jankowski, J. Jacobs, R. Kariotis and M. G. Lagally, J. Appl. Phys. 69, 1411(1991)
33. X. C. He, H. S. Shen and Z. Q. Wu, J. Appl. Phys. 67, 3481(1990)
34. A. V. Andreev, A. G. Michette and A. Renwick, J. Mod, Opt. 35, 1667(1988)

第四章 W(Mo)/Si 和 WSi₂(MoSi₂)/Si 多层膜的比较

§1 引言

作软 X 射线反射镜用的多层膜是由轻重两种元素构成的, 因为轻重两种元素的电荷密度和原子散射因子差别大, 能得到高的反射率。^(1, 2) 在设计高反射率的多层膜时, 吸收因素是不可忽略的, 因为多层膜中两种成份的层厚比的选择与它们的吸收系数有关, 可以从轻重两种成份的吸收系数求出最佳的层厚比^(3, 4)。周期值则可根据 X 射线的波长和对入射角的要求来选择。

按运动学理论, 无吸收时多层膜对 X 光的衍射强度应正比于周期数的平方, 峰宽则反比于周期数。在软 X 射线波段的吸收系数较大, 如 Si 的质量吸收系数在 $\lambda=0.154\text{nm}$ 、 0.607nm 和 6.44nm 时分别为 $68.9\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $2630\text{cm}^2/\text{g}$ 和 $7.74 \times 10^4\text{cm}^2/\text{g}$, 随着波长的增加, 吸收系数有数量级的变化。由此可见, 在计算多层膜软 X 射线反射率时, 吸收的影响不可忽视, 而且多层膜中两种组份的吸收系数在不同波长之下的差值是不同的, 因此在不同波长下的最佳厚度比也会不同, 吸收的影响程度也随之改变。

在多层膜的材料选择中, 除选择原子序数相差较大的轻、重元素这个条件外, 还应考虑两种元素在成膜时界面是否光滑及其稳定性⁽⁶⁾。前者是为了减少界面的粗糙度, 后者是为了解决多层膜的热稳定性问题。同步辐射 X 射线源由于光通量大, 会使被照射样品的温度达到 500°C 以上⁽⁷⁾, 故而要求应用于软 X 射线光学用的多层膜具有良好的热稳定性。多层膜的热稳定性已有许多工作做了研究⁽⁸⁻¹²⁾。W/Si 和 Mo/Si 多层膜都是反射率较好的多层膜, 但它们在 400°C 退火时就开始有界面反应, 从而使反射率下降。W/Si 多层膜最终的反应产物是 WSi₂,^(9, 10, 12) Mo/Si 多层膜中, Mo 与 Si 反应的最终产物是 MoSi₂。⁽⁹⁾ 若能以 WSi₂ 代替 W/Si 多层膜中的 W, MoSi₂ 代替 Mo/Si 多层膜中的 Mo, 那么形成的 WSi₂/Si 和 MoSi₂/Si 多层膜在受热时 WSi₂ 与 Si、MoSi₂ 与 Si 不会再发生反应, 有利于提高多层膜的热稳定性。虽然它们与 W/Si、Mo/Si 多层膜相比, 其中的两种组份的电荷密度、散射因子的差别小了, 但由于吸收的因素, WSi₂/Si、MoSi₂/Si 多层膜的总反射率不一定比 W/Si、Mo/Si 多层膜差。

在这一章中, 我们首先讨论了吸收对多层膜衍射峰的强度、峰宽的影响, 为多层膜周期数的选择提供依据, 然后模拟计算了 WSi₂/Si、MoSi₂/Si 多层膜对波长从 0.607nm 到 10.8nm 的衍射峰强度及宽度, 并与相应的 W/Si、Mo/Si 多层膜的峰作比较。

§2. 吸收对多层膜衍射轮廓的影响

不考虑吸收时, 多层膜 X 射线衍射峰的峰强与周期数的平方成正比, 而峰宽与周期数成反比。不计吸收时, 晶体的衍射峰峰宽与晶体厚度的关系如谢乐公式所示:⁽¹³⁾

$$FWHM = k\lambda / (t \cos \theta_B) \quad (4-1)$$

其中 λ 为 X 光波长, t 为晶体的厚度, θ_B 为衍射峰的布拉格角, k 为系数, 下面我们取 $k=1$ 。在多层膜中, 总厚度 t 应为周期数 N 与周期 D 的乘积。再由布拉格公式 $2D\sin\theta_B = n\lambda$, (n 为衍射级数) 和式(4-1)可得多层膜衍射峰的半高宽与周期数 N 的关系:

$$FWHM = \text{tg } \theta_B / (n \cdot N) \quad (4-2)$$

我们用运动学理论加上吸收的影响模拟了周期为 2.24nm、W 与 Si 的层厚比为 1: 2 的 W/Si 多层膜在 X 射线波长为 3.16nm 时的不同周期数 N 的 1 级衍射峰。峰强与峰宽随周期数 N 的变化分别如图 4-1 和图 4-2 所示。

从图 4-2 中可以看出，峰宽在周期数较少时随周期增加而下降，其趋势与谢乐公式所予言的一致，但峰宽比用式(4-2)算出的小。故此时 k 应取小于 1 的数。当周期数增大到一定的值以后，峰宽不再减小，这是因为吸收的关系，使以下的周期对衍射峰的贡献可以忽略。这个转折点也是模拟曲线与谢乐公式的计算值的交点，把这一点的周期数称为有效周期数 N_{eff} 。X 光的人射振幅在经过 N_{eff} 个周期的多层膜吸收之后，下降为表面的人射振幅的 5% 左右。从图 4-1 中可以看出，峰强的变化与峰宽的变化有类似之处。当周期数较小时，峰强随周期数增加而增加得快。周期达到 N_{eff} 后，峰强随周期数增加而增加得非常缓慢。周期数为 N_{eff} 时的衍射强度已达到最大值的 90% 左右。

N_{eff} 约是人射 X 光振幅下降到 $1/e$ 处的周期数的 3 倍。从图 4-1 和图 4-2 中可知，在 $N_{\text{eff}}/3$ 处的峰强约为 N_{eff} 处的 50%，峰宽也远大于 N_{eff} 处的峰宽。

在以上的计算中，若只改变吸收因子的大小，其它条件不变，可得表 4-1 中的数据，(其中 μ 是正常的吸收因子)。

表 4-1

吸收	FHWM(秒)	峰强	N_{eff}	$N'_{\text{eff}}/N_{\text{eff}}$	强度比	半高宽之比
0.5μ	1120	0.048	176	2	1.98^2	$1/1.98$
0.75μ	1660	0.022	117	1.33	1.33^2	$1/1.34$
μ	2220	0.012	88	1	1	1
4μ	8250	9.68×10^{-4}	24	0.27	0.28^2	$1/0.27$

表 4-2

周期(nm)	$2\theta_B$	FWHM(秒)	n	N_{eff}	$FWHM = \text{tg}\theta_B / (n \cdot N_{\text{eff}})$ (秒)
22.4	90.2	2220	1	88	2353
44.8	29.2	3330	1	24	3352
67.2	42.7	4800	1	11	4891
44.8	90.2	2220	2	44	2352
67.2	57.0	2700	2	20	2800

从表 4-1 中可知，吸收的变化，引起 N_{eff} 的变化，由此产生的峰强与半高宽的变化分别同 N_{eff} 的平方和 N_{eff} 的倒数成正比。

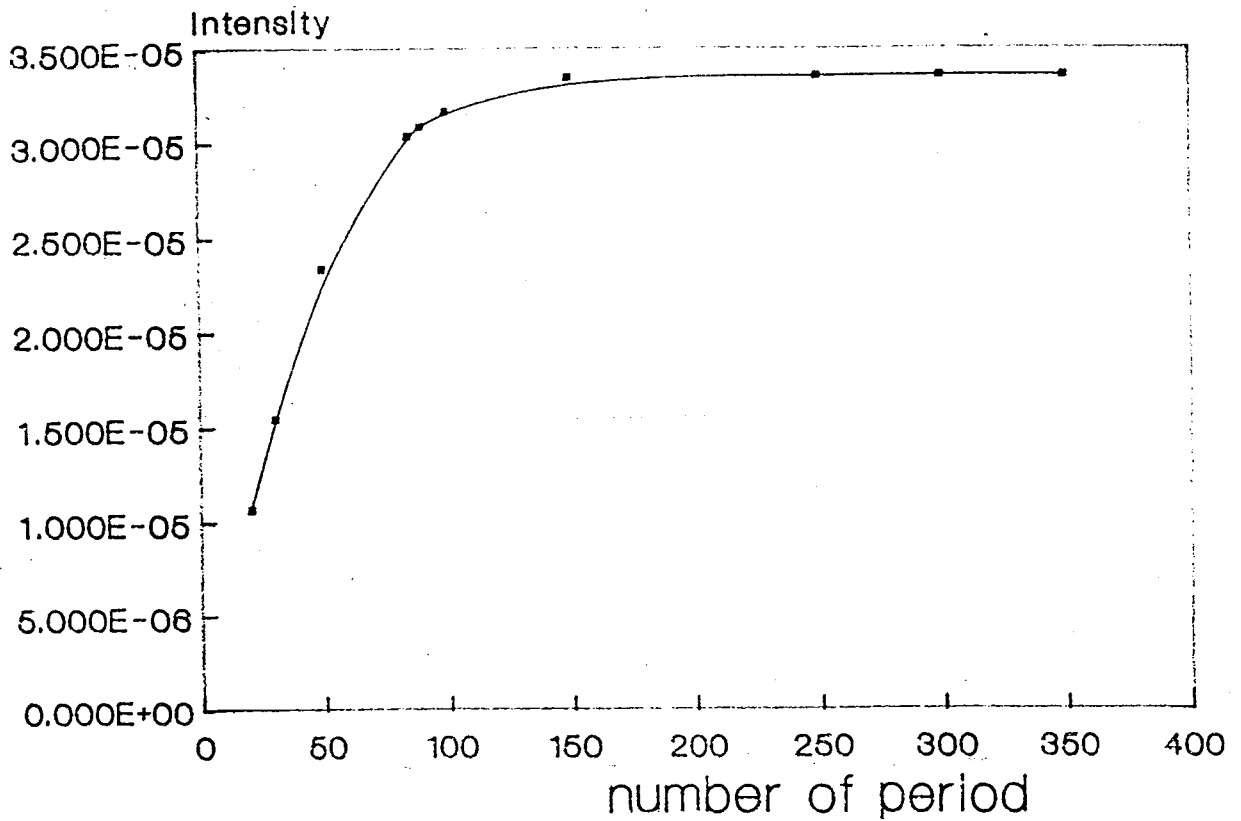


图 4-1 周期为 2.24nm 的 W / Si 多层膜在 $\lambda=3.16\text{nm}$ 时的 X 射线衍射 1 级峰峰强随周期数的变化

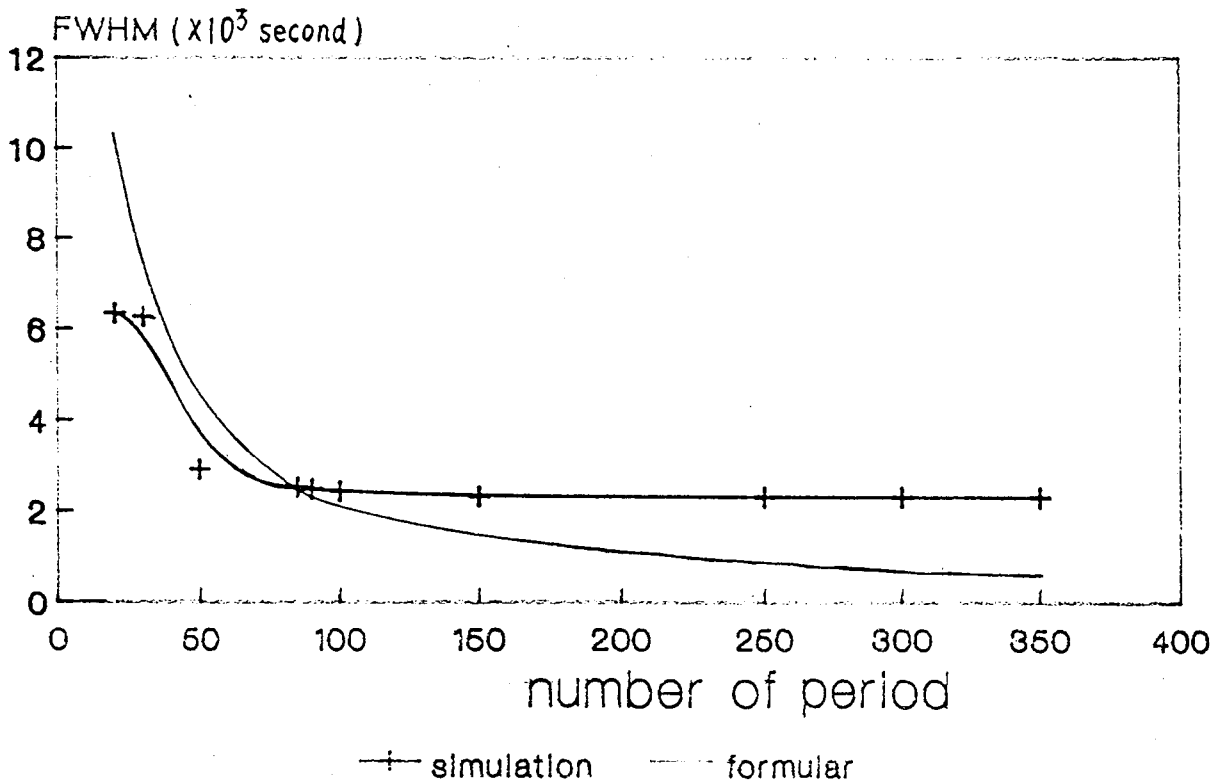


图 4-2 W / Si 多层膜 1 级峰峰宽随周期数的变化 ($D=2.24\text{nm}$, $\lambda=3.16\text{nm}$)

几个不同周期的 W/Si 多层膜在 X 射线波长为 3.16nm 时模拟得到的衍射峰的半高宽与用谢乐公式计算的结果列于表 4-2 中, 模拟中, W/Si 多层膜的周期数为 100, 均大于 N_{eff} .

表 4-2 中模拟的峰的半高宽与公式计算的半高宽值相近。当多层膜的周期数大于等于 N_{eff} 时, 可用 N_{eff} 代入式 4-2 来估计衍射峰的半高宽。

衍射峰的半高宽与多层膜做反射镜(或单色器)时的能量分辨率有关。峰的半高宽是衍射强度在角方向上的分布, 能量分辨率是衍射强度对 X 射线能量(波长) $E(\lambda)$ 的分布, 两者并不完全是一回事。有些人用布拉格公式从峰的宽度来求得能量分辨率:

$$\Delta\lambda / \lambda = \text{ctg } \theta \cdot \Delta\theta / \theta \quad (4-3)$$

这样求出的能量分辨率与实际中的测得能量分辨率是有区别的, 它忽略了入射光强对 λ 的分布。设实际晶体的反射率曲线为 $R\left(\theta - \theta_B - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \tan \theta_B\right)$, 入射光强为 $I(\lambda - \lambda_0)$, 则总的反射率为:

$$R'(\lambda - \lambda_0) = I(\lambda - \lambda_0) \int R\left(\theta - \theta_B - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \tan \theta_B\right) d\theta \quad (4-4)$$

从 $R'(\lambda - \lambda_0)$ 曲线上求出的 $\Delta\lambda / \lambda_0$ 就是能量分辨率。

由上面的讨论可知, 衍射峰的半高宽越窄, 它在应用时能量分辨率越好。吸收限制了多层膜的能量分辨率, 当周期数增加到 N_{eff} 时, 达到最好, 多于 N_{eff} 的周期是多余的, 对衍射峰贡献很小。

§3 WSi₂/Si、MoSi₂/Si 多层膜与 W/Si、Mo/Si 多层膜的反射率比较

W、Mo、Si 在不同波长下的原子数射因子 f_i 和质量吸收系数 μ_p 是不同的, 它们的值可以从文献[5]中查得。WSi₂ 和 MoSi₂ 的质量吸收系数, 由式 $\bar{\mu}_p = \sum_i \mu_{pi} A_i / \sum_i A_i$, (i 为分子内的原子数)求得, WSi₂ 和 MoSi₂ 的密度均按四方体系的晶体计算。Si、W、Mo、WSi₂ 和 MoSi₂ 的密度分别为: 2.33g/cm³, 19.35g/cm³, 10.2g/cm³, 9.827g/cm³ 和 6.284g/cm³。

W、WSi₂、Mo、MoSi₂ 和 Si 的原子散射因子 f_i 如图 4-3 所示。WSi₂ 与 Si 的原子散射因子之差小于 W 与 Si 的之差, 同样, MoSi₂ 与 Si 的原子散射因子差小于 Mo 与 Si 的之差。它们的质量吸收因子 μ_p 如图 4-4 所示。

周期中两个成份的厚度比也影响峰强。Vinogradov 等⁽³⁾ 推导出了正入射条件下能使衍射峰峰强最大的最佳层厚比应满足的方程:

$$\tan [\pi(dA/D)_{opt}] = \pi[dA/D + \beta_B / (\beta_A - \beta_B)] \quad (4-5)$$

Scatter factor f1

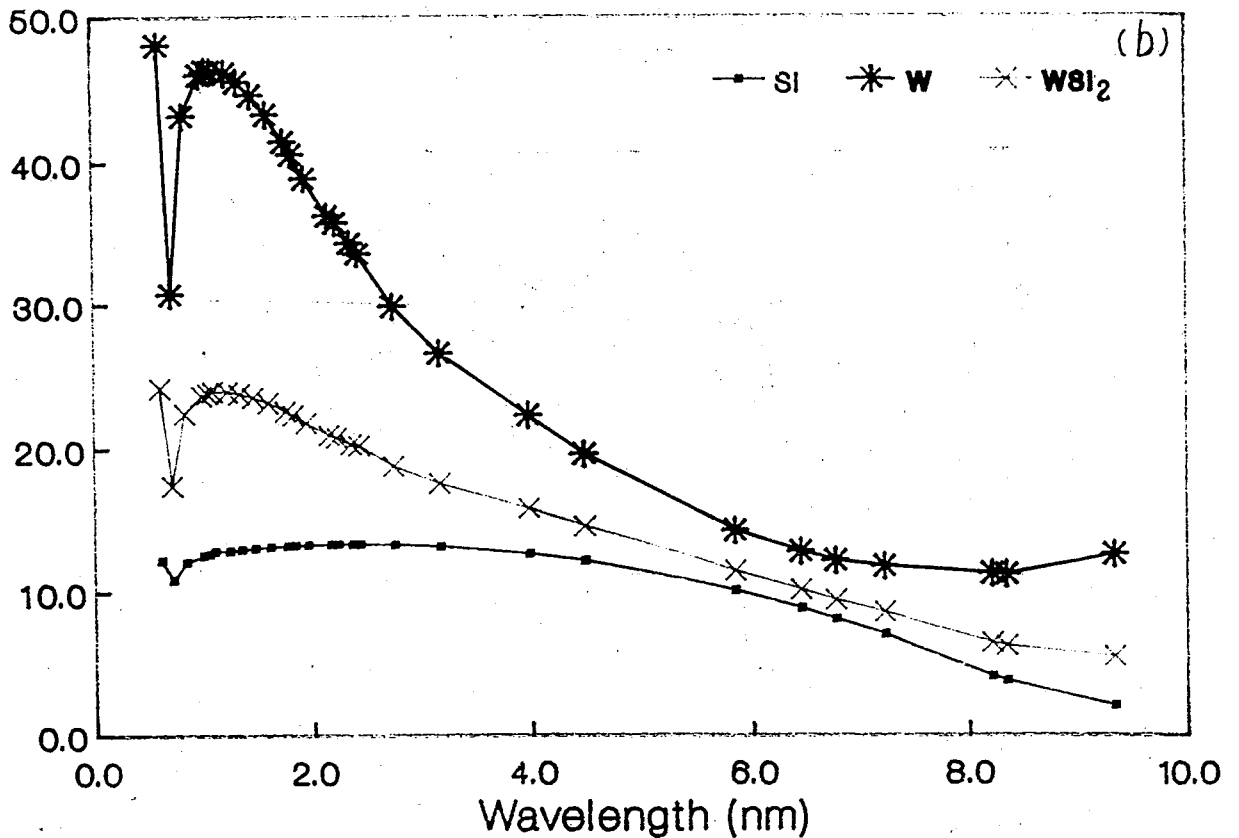
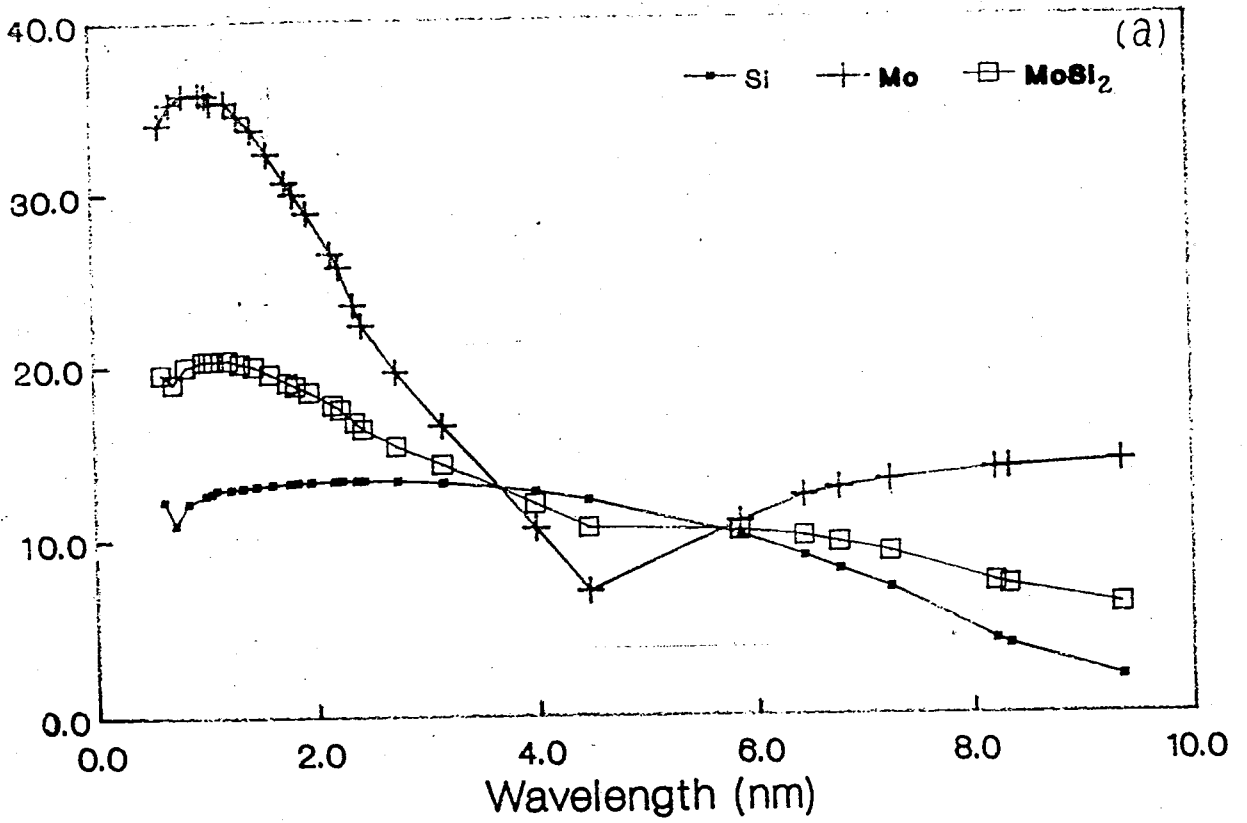


图 4-3 原子散射因子(a)Mo、MoSi₂、Si, (b)W、WSi₂、Si

Absorption factor μ_p (cm^2/g)

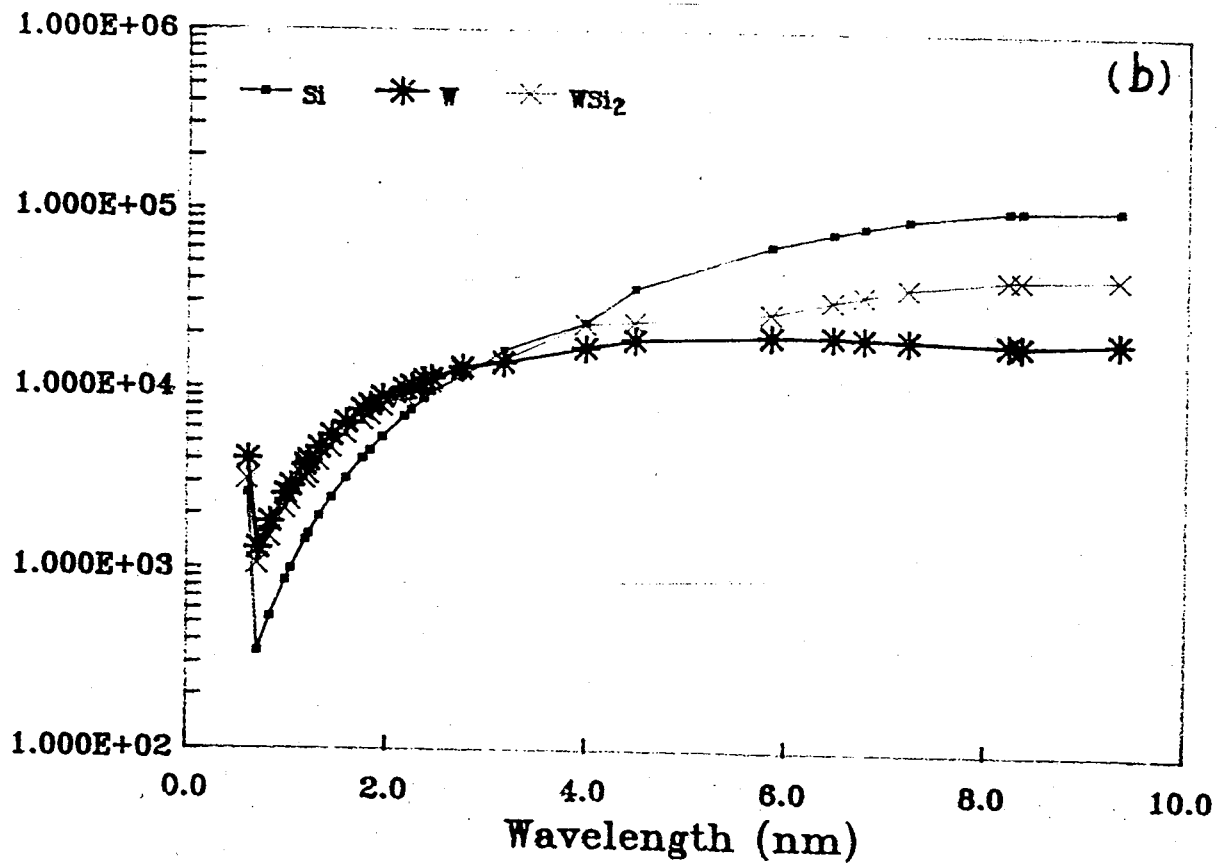
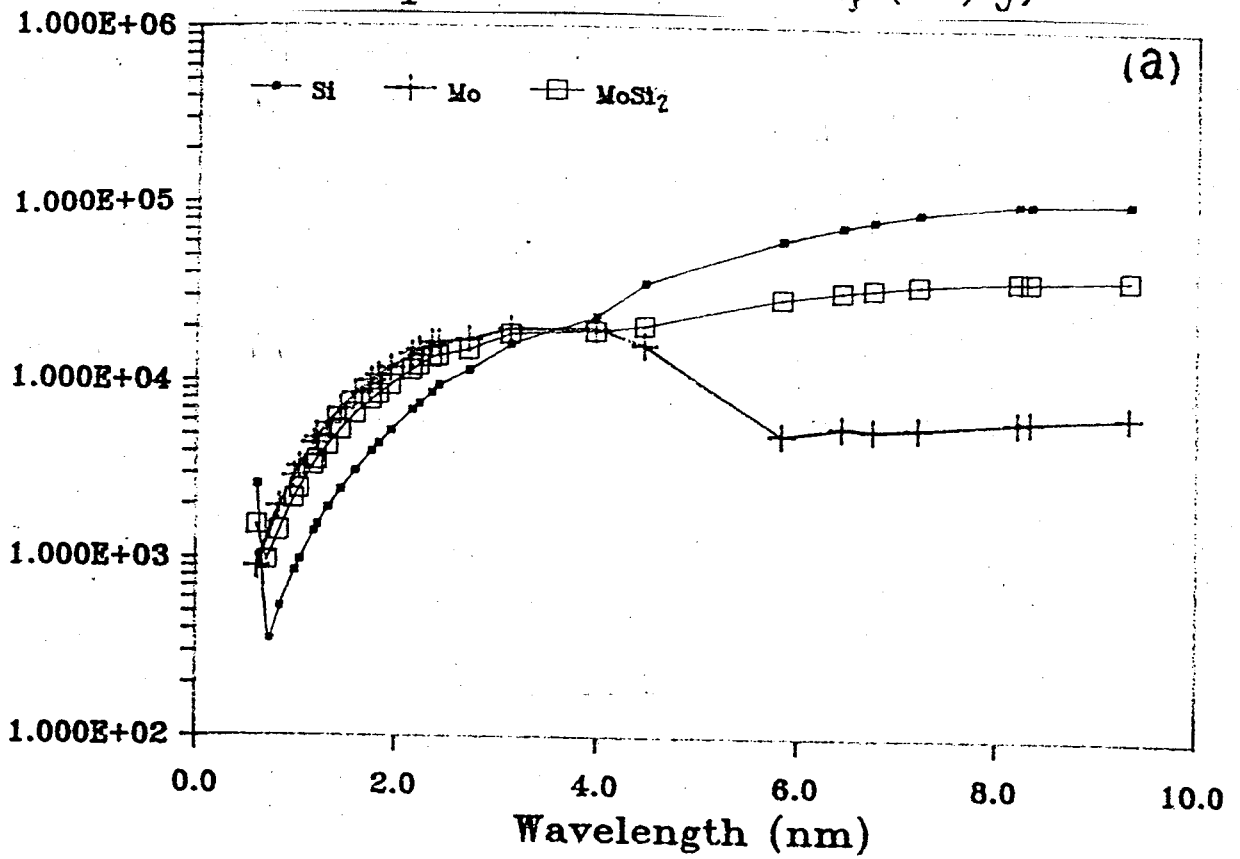


图 4-4 质量吸收系数(a)Mo、MoSi₂、Si(b)W、WSi₂、Si

表 4-3 W(Mo)/Si、WSi₂(MoSi₂)/Si 多层膜在不同波长下的最佳厚度比

λ (nm)	$\mu_1(1/\text{cm})$			x_{opt}		$\mu_1(1/\text{cm})$		x_{opt}	
	Si	W	WSi ₂	W/Si	WSi ₂ /Si	Mo	MoSi ₂	Mo/Si	MoSi ₂ /Si
.607	.613E4	.772E5	.306E5	.28	.31	.929E5	.972E4	.46	.46
.713	.816E3	.246E5	.104E5	.23	.26	.138E5	.616E4	.24	.31
.834	.127E3	.344E5	.146E5	.23	.27	.202E5	.911E4	.25	.31
.989	.201E4	.491E5	.211E5	.23	.28	.302E5	.137E5	.25	.31
1.04	.233E4	.546E5	.235E5	.23	.28	.342E5	.146E5	.25	.31
1.19	.336E4	.710E5	.309E5	.23	.28	.463E5	.213E5	.26	.32
1.23	.363E4	.751E5	.328E5	.23	.28	.495E5	.228E5	.26	.32
1.33	.457E4	.882E5	.388E5	.24	.29	.597E5	.277E5	.26	.32
1.46	.578E4	.104E6	.460E5	.24	.30	.723E5	.339E5	.26	.32
1.60	.743E4	.123E6	.551E5	.24	.30	.883E5	.417E5	.26	.32
1.76	.958E4	.144E6	.656E5	.25	.31	.104E6	.500E5	.27	.33
1.83	.106E5	.153E6	.701E5	.26	.32	.111E6	.537E5	.27	.33
1.95	.125E5	.170E6	.785E5	.27	.32	.123E6	.604E5	.28	.34
2.16	.164E5	.188E6	.895E5	.28	.33	.147E6	.734E5	.30	.34
2.23	.178E5	.197E6	.943E5	.28	.33	.155E6	.779E5	.30	.34
2.36	.205E5	.213E6	.103E6	.28	.34	.170E6	.866E5	.30	.34
2.43	.219E5	.219E6	.107E6	.29	.34	.171E6	.884E5	.31	.35
2.74	.275E5	.252E6	.125E6	.29	.34	.176E6	.960E5	.32	.36
3.16	.384E5	.269E6	.143E6	.31	.36	.206E6	.118E6	.33	.38
3.98	.659E5	.327E6	.192E6	.33	.40	.208E6	.146E6	.38	.42
4.47	.857E5	.364E6	.207E6	.35	.42	.167E6	.150E6	.44	.45
5.84	.151E6	.385E6	.298E6	.40	.44	.531E5	.171E6	.62	.49
6.44	.180E6	.387E6	.329E6	.42	.44	.559E5	.201E6	.62	.49
6.76	.196E6	.381E6	.341E6	.44	.45	.572E5	.217E6	.63	.49
7.22	.217E6	.373E6	.360E6	.45	.46	.589E5	.239E6	.63	.49
8.21	.247E6	.358E6	.383E6	.46	.46	.647E5	.271E6	.63	.49
8.34	.247E6	.354E6	.381E6	.46	.46	.654E5	.271E6	.63	.49
9.34	.254E6	.373E6	.396E6	.47	.46	.699E5	.280E6	.63	.49
10.9	.263E6	.389E6	.411E6	.47	.46	.765E5	.292E6	.62	.49

其中 $\beta = \mu\lambda / (4\pi)$, A、B 代表多层膜的两个分层, 故:

$$\beta_B / (\beta_A - \beta_B) = \mu_{IB} / (\mu_{IA} - \mu_{IB})$$

d_A 为 A 分层的厚度, D 为周期值. 解(4-5)式就可得出最佳厚度比 $(dA/D)_{opt}$. Underwood 等^[4]将(4-5)式推广应用到其它入射角的情况.

表 4-3 列出了 W/Si、WSi₂/Si、Mo/Si 和 MoSi₂/Si 多层膜在波长为 0.607nm 到 10.87nm 时的各分层的线吸收系数和最佳厚度比 x_{opt} (重元素层厚度/周期值). 在以上四种多层膜的衍射峰的计算中, 周期值取 0.707λ , n 为衍射峰的级数, 这样 θ_B 为 45°, 为 90° 反射镜的情形, 周期数取为 300, 层厚比取表 4-3 中所列的值.

Ratio of Intensities

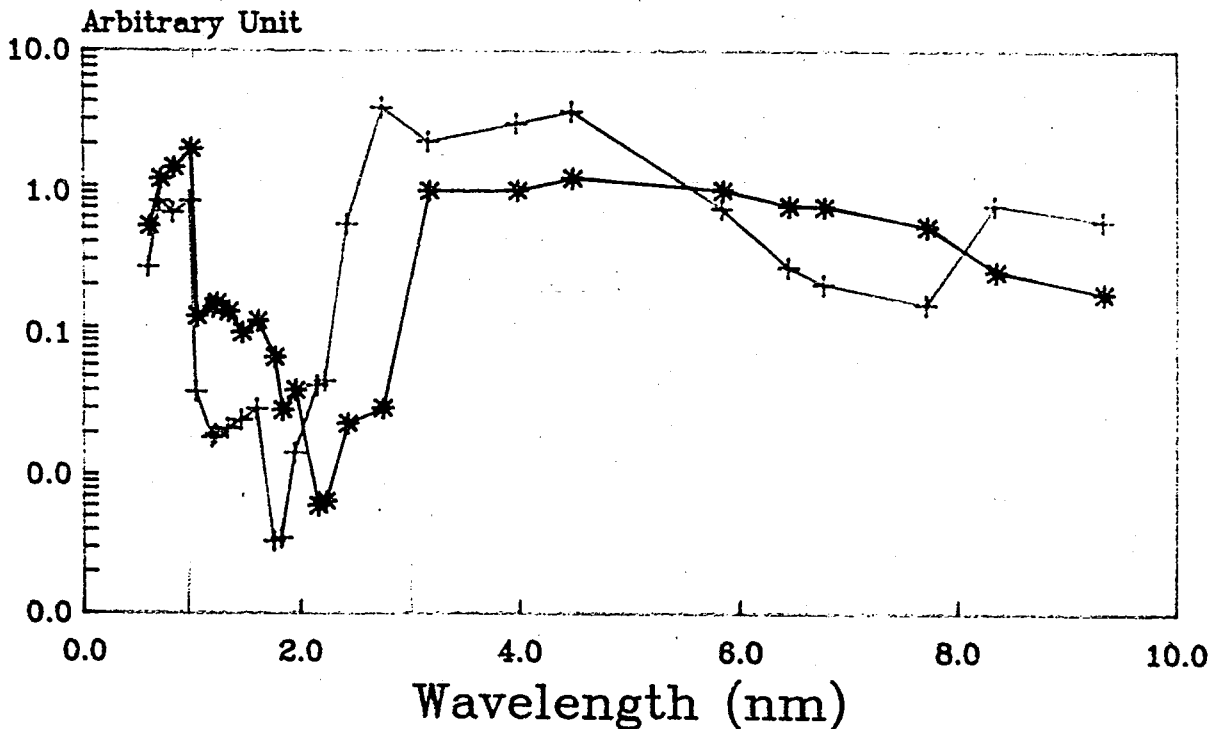


图 4-5 软 X 射线波段峰强比

(+ MoSi₂/Si 多层膜峰强比 Mo/Si 多层膜峰强, * WSi₂/Si 多层膜峰强比 W/Si 多层膜峰强)

图 4-5 给出了 MoSi₂/Si 多层膜的峰强与 Mo/Si 多层膜的峰强之比和 WSi₂/Si 多层膜与 W/Si 多层膜的峰强比. 为使多层膜的周期及各分层厚度不至于太小, 在 λ 从 0.607nm 到 0.989nm 取 5 级峰, 从 1.044nm 到 2.74nm 取 3 级峰, 从 3.898nm 到 10.87nm 取 1 级峰. 从图 4-5 中可见, 从 1.044nm 至 2.74nm, WSi₂/Si 多层膜的 3 级峰强度远小于 W/Si 多层膜的 3 级峰强度. 这是因为在该波段由于吸收的关系, WSi₂/Si 多层膜的

x_{opt} 接近于 0.33, 即 WSi_2 层与 Si 层的层厚比接近于 1: 2, 所以 WSi_2/Si 的 3 级峰很弱, 接近于消光。 $MoSi_2/Si$ 多层膜的情况也是如此。 但在 $\lambda=2.74nm$ 时, Mo/Si 多层膜的 x_{opt} 为 0.32, Mo 层厚与 Si 层厚之比也接近于 1: 2, 所以此时 $MoSi_2/Si$ 的峰比 Mo/Si 的峰强。

在 λ 小于 5.84nm 的其余波段内, WSi_2 的衍射峰强与 W/Si 多层膜的衍射峰强差不多, $MoSi_2/Si$ 多层膜的衍射强度略大于 Mo/Si 多层膜的强度。 这是由于 Si 化物在这一波段内的线吸收系数小于 W 或 Mo 的线吸收系数, 从而 N_{eff} 较大, 拟补了由于电荷密度和原子散射因子之差较小的不足。 图 4-6 给出了这几种多层膜在相应波段内, 相应的衍射条件下的 N_{eff} 值。

在 λ 大于 5.84nm 到 10.87nm 的波段内, 由于 Si 的吸收增加, Si 的线吸收系数已大于 W 和 Mo 的线吸收系数, 从而 Si 化物的吸收也比 W 或 Mo 的大, 所以此时 $MoSi_2/Si$ 和 WSi_2/Si 多层膜的有效周期数比相应的 Mo/Si 、 W/Si 多层膜的有效层数少, 因而衍射强度比也小于 1。 从图 4-5 中的结果可以看出, 此时 $MoSi_2/Si$ 或 WSi_2/Si 多层膜的衍射强度虽比 Mo/Si 或 W/Si 多层膜的衍射强度小, 但还不是数量级的差别。 由于层厚比引起的 3 级峰消光导致的峰强降低却很严重。 所以在选择高级峰做反射用时, 要注意结构消光的问题, 对二种组份的多层膜来说, 1 级峰总是最强的, 没有消光的问题。 式(4-5)所给的最佳厚度比所满足的公式对高级峰不一定适用。 从以上讨论可知, 减少多层膜中的吸收可以增加有效周期数, 从而增加衍射强度。 所以在选择层厚比时, 应尽量减少重元素(或吸收大的组份)所占的比例。

以上模拟的是 90° 反射镜的情况, 证明用 $MoSi_2/Si$ 代替 Mo/Si 多层膜或 WSi_2/Si 代替 W/Si 多层膜, 得到的衍射峰强并不会减小很多, 在有些波段还会增加。 在下面的讨论中我们模拟了同一结构的 $MoSi_2/Si$ 多层膜和 Mo/Si 多层膜在不同的波长下, 以不同的人射角衍射的 1 级峰的情况。

多层膜的结构为: 周期值为 6nm, $x=0.3$, x 为 Mo 或 $MoSi_2$ 层厚在周期中所占的比例, 周期数为 140(已大于计算中的最大的有效周期数)。 模拟出的 $MoSi_2/Si$ 多层膜的 1 级峰与 Mo/Si 多层膜的 1 级峰峰强之比画于图 4-7 中。 各个波长下的 1 级峰的峰位由布拉格公式加折射率修正可得。 由于峰位与这里讨论的问题无关, 所以模拟出的峰位不在此列出。 对应于图 4-7 中各峰的有效周期数如图 4-8 所示。

由图 4-7 可以看出, $MoSi_2/Si$ 多层膜的衍射强度除在 $\lambda=0.607nm$ 和 λ 大于 6.44nm 的波段之外, 其余波段的衍射强度均比 Mo/Si 多层膜的衍射峰强大或近似相等。 与图 4-8 中有效层数相对应, 当 Si 的吸收大时, $MoSi_2/Si$ 多层膜的有效周期数小于 Mo/Si 的有效周期数, 所以这时 $MoSi_2/Si$ 多层膜的衍射强度比 Mo/Si 多层膜的小。 这与前面讨论 90° 反射镜的情况是相似的。 由于没有结构消光的影响, 在 Si 吸收较小的波段内, $MoSi_2/Si$ 多层膜的衍射峰强大于或约等于 Mo/Si 多层膜的衍射强度。

综上所述, $MoSi_2/Si$ 和 WSi_2/Si 多层膜对软 X 射线的反射性能不比 Mo/Si 和 W/Si 多层膜差。 在 λ 从 0.713nm 到 5.84nm 时, 由于 Si 化物的线吸收系数比 Mo 或 W 的线吸收系数小, 使多层膜衍射的有效周期数增加, 由第二节的讨论可知, 它可使衍射峰的强度增加, 而且可使衍射峰的峰宽下降, 从而提高多层膜反射镜的能量分辨率。

Effect number of period

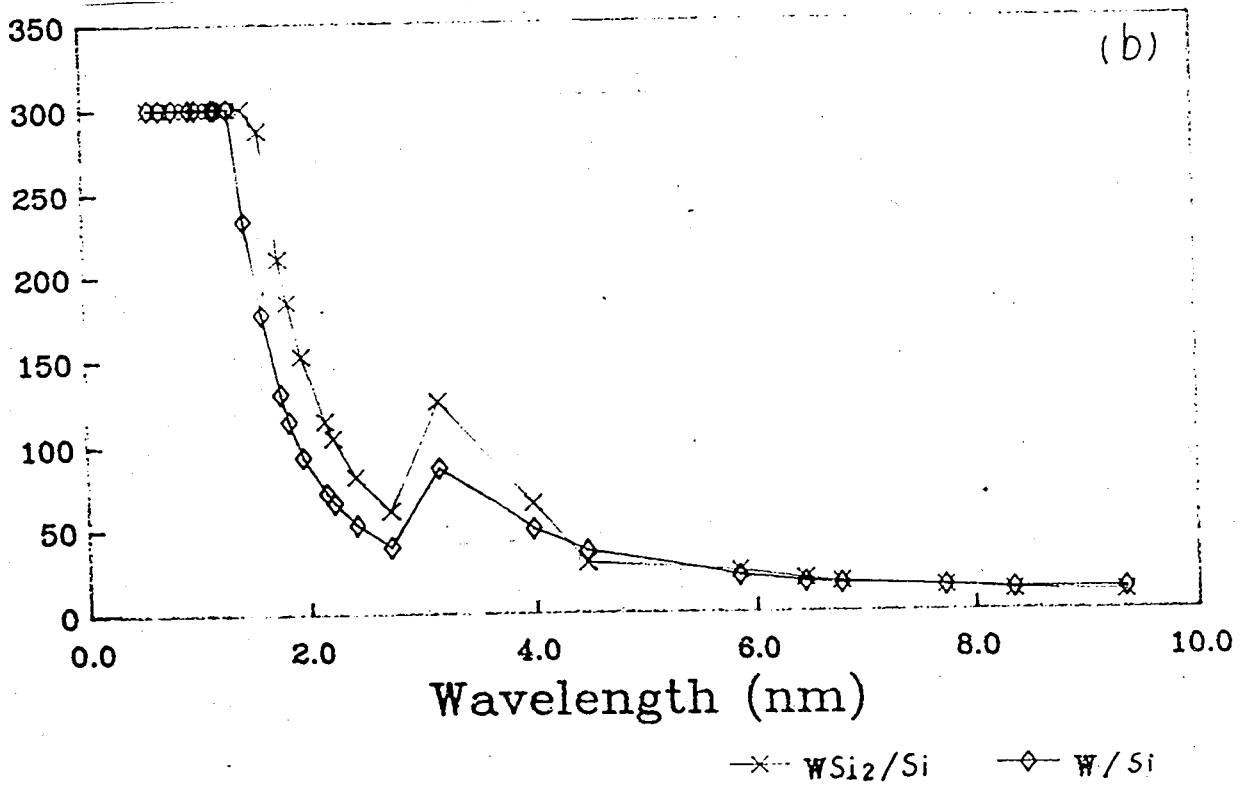
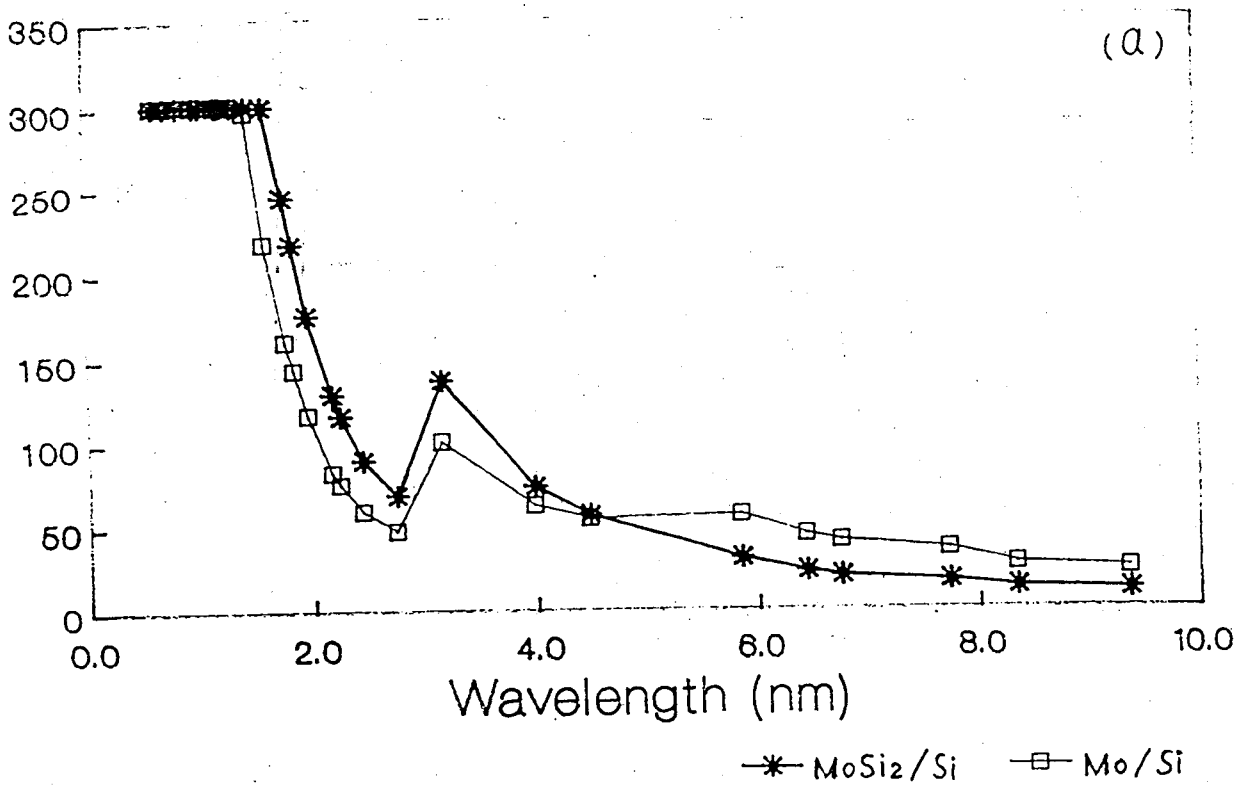


图 4-6 与图 4-5 相对应的不同波长时的有效周期数。

(a) MoSi₂/Si 和 Mo/Si 多层膜, (b) WSi₂/Si 和 W/Si 多层膜

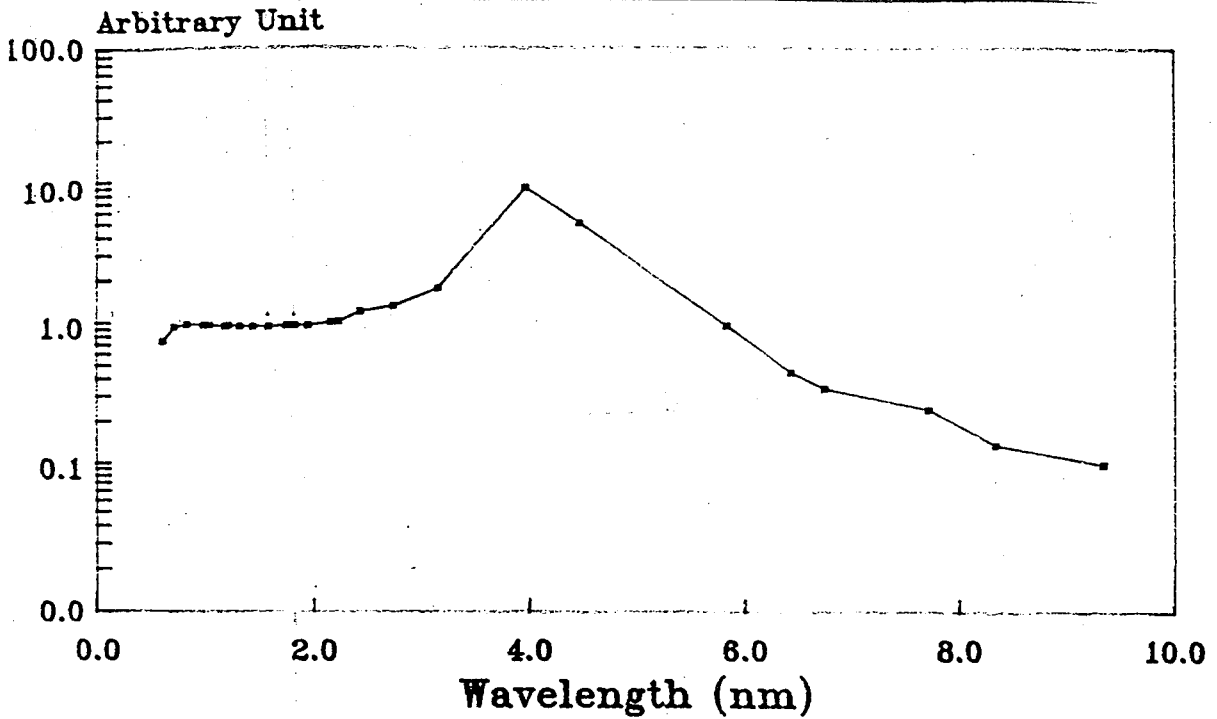


图 4-7 周期为 6nm, $x=0.3$ 的 MoSi_2/Si 多层膜与相同结构的 Mo/Si 多层膜在不同波长下的 1 级衍射峰峰强比

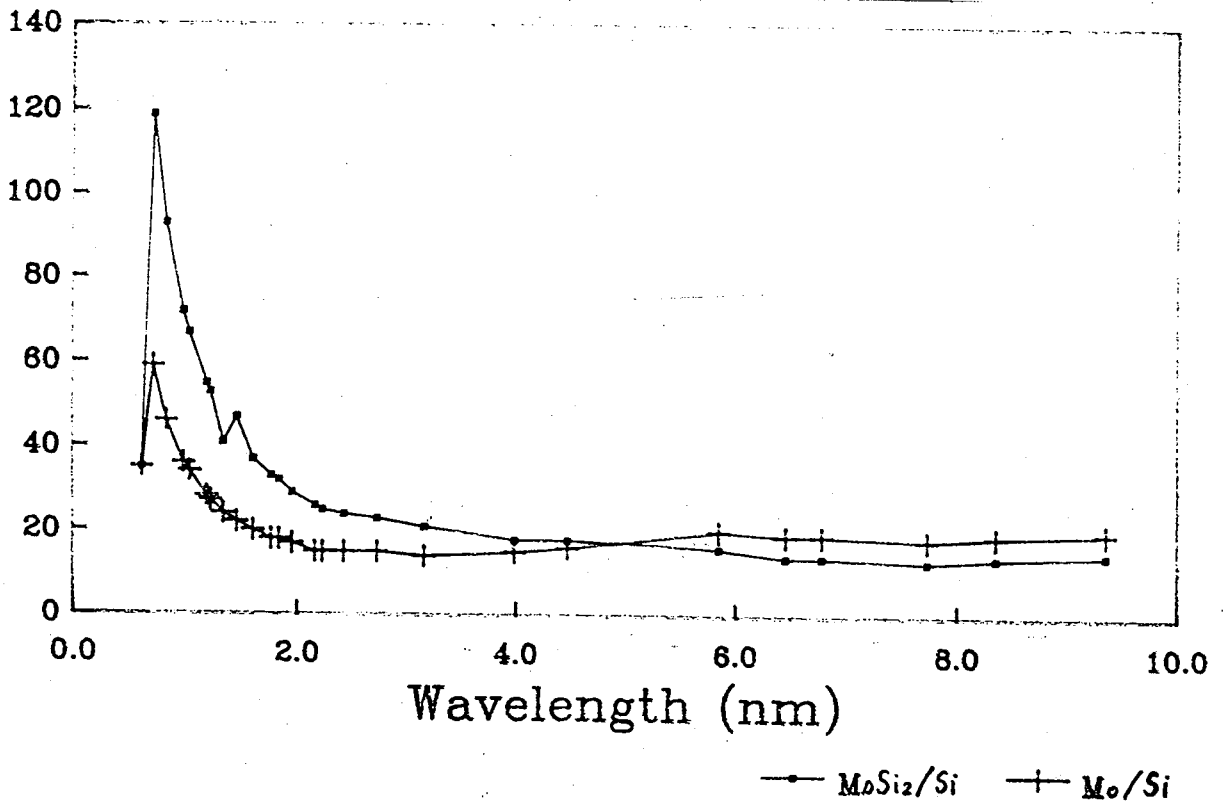


图 4-8 与图 4-7 所对应的多层膜有效周期数

§ 4 结语

吸收在软 X 射线反射镜中是不可忽略的因素。由于吸收的关系，多层膜的周期数的选取有限制。衍射振幅下降到入射 X 光衍射振幅的 5% 时的周期数为有效周期数。当周期数超过这个有效周期数后，衍射峰峰宽不再减小，峰强的增加也非常少。峰强与有效周期的平方成正比，峰宽与有效周期数成反比。所以在考虑吸收的影响之后，多层膜的周期数选择应不大于有效周期数。减小多层膜中吸收大的组份的比例，可以增加有效周期数。

虽然 MoSi_2/Si 或 WSi_2/Si 多层膜中两个组份的电荷密度、原子散射因子之差较 Mo/Si 或 W/Si 多层膜中的小，但由于吸收的影响，在一些软 X 射线波段它们的吸收小，从而有较大的有效周期数，能取得比 Mo/Si 或 W/Si 多层膜更高的衍射强度，而且由于有效周期数大，还能提高能量分辨率。

参考文献

1. E. Spiller, in *New Techniques in X-Ray and XUV Optics*, Proc. RAL Symp. (B. J. Kent and B. E. Patchett, eds.) RL-83-010, Rutherford Appleton Laboratory, 1983, pp.50
2. E. Spiller, in *Low Energy X-Ray Diagnostics* (D. T. Attwood and B. L. Henke, eds.) AIP Conf. Proc., No.75, American Institute of Physics, New York, 1981, pp.124
3. A. V. Vinogradov and B. Y. Zeldovich, *Appl. Opt.* 16, 89(1977)
4. T. H. Underwood and T.W. Barbee, Jr., *Appl. Opt.* 20, 3027(1981)
5. B. L. Henke et al., *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 27, 22(1982)
6. Alan G. Michette, *Optical System for Soft X-rays*, Plenum Press, New York, 1986, pp.118
7. R. Z. Bachrach et al., *Proc. Int. Soc. Opt. Eng. (SPIE)* 477, 10(1983)
8. 姜晓明, 蒋最敏, 刘文汉, 吴自勤, *物理学报* Vol. 37, 1893(1988)
9. Zuimin Jiang, Xiaoming Jiang, Wenhan Lin and Ziqin Wu, *J. Appl. Phys.* 65, 196(1989)
10. V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch and B. Vidal, *J. Appl. Phys.* 68, 3348(1990)
11. V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch, Y. Lepetre, R. Rivoira and E. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 68, 5146(1990)
12. J. B. Kortright, St. Joksch and E. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 69, 168(1991)
13. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1969, pp.253

第五章 多层膜中常用的 Pd、Mo、Si 膜的微结构

§1 引言

完美的多层膜应有突变的、平整的界面，并且界面应稳定。在实际多层膜中，界面粗糙是影响多层膜对 X 光反射率的一个重要因素，如第二章中所述，界面粗糙使多层膜的反射率下降。多层膜界面的粗糙可以由衬底的不平整造成，也可以由材料本身的性能如晶化、界面互扩散、反应等因素造成^[1-3]。多层膜材料的选择、样品的制备方法、生长条件等因素影响多层膜中各层薄膜的结构，从而影响了多层膜界面的粗糙度。

多层膜中各层的厚度一般为 nm 量级，故而材料的结构与体材料有所不同。薄膜为非晶态时，如非晶 Si，在成膜时对界面有平滑作用^[4]。C 在形成薄膜时也是非晶态的，因而 C 在多层膜中也是平整均匀的膜^[5]。膜本身平整会填平下面的粗糙平面从而改善上面的多层膜界面粗糙度。若每层的薄膜都是不平整的，会使界面的粗糙度相互影响，从而上面的周期中界面粗糙度增大^[6]。这对多层膜的反射率是很不利的，因为由于吸收的关系，上层周期对反射率的贡献大。C、Si 为轻元素，只能选其一作为多层膜中的组份之一。多层膜的另一种组份为重元素，一般为金属，易晶化，是多层膜界面粗糙的来源之一^[7]。有报道说，用两种金属混合层可以使重元素层的空隙减小，从而使重元素层的薄膜变得平整，如 W-Rh 混合^[8]及 Au-Pd、Pt-Ir^[2]等。

Pd/Si、Mo/Si 组合成的多层膜是反射率比较好的多层膜。Si 膜一般是非晶的。Pd、Mo 薄膜的电学性能已有许多研究^[9, 10]。在 Pd、Mo 膜的生长初始阶段，电导率从很低开始增加有一个突然变大的阶跃，成为愈渗(渗流)膜，证明了它们的生长为岛状生长^[11, 12]。

界面的稳定性也是多层膜界面粗糙的一个因素。界面反应生成晶态化合物或反应点的不均匀都可造成界面的粗糙，所以希望多层膜中两种成份在界面上没有反应。蒋最敏等发现在 Pt/Si 多层膜中有 Pt_2Si 存在^[13]。Pd 与 Pt 同属一族元素，性能相近，段建中等报道了 Pd、Si 共蒸膜中有 Pd_2Si 存在^[14]。Hentzell 等^[15]发现快速蒸发 Pd 到非晶 Si 上的同时，已有 Pd_2Si 形成。而 Nemanich 等^[16]和沈波^[17]等在蒸发的 Pd/非晶 Si 双层膜中没有发现 Pd_2Si 。我们在 Pd 层薄的 Pd/Si 多层膜中，发现有 Pd_2Si 存在^[18]。单从热稳定性看，则希望由硅化物和 Si 组成多层膜(见第 4 章)，利用交替蒸发超薄金属/Si 多层膜也有可能形成基本上均匀的硅化物。

透射电镜是观察薄膜微结构与形貌的最直接的方法。在本章中，我们用透射电镜观察了与生长多层膜条件相同时溅射的 Mo、Pd、Si 薄膜的结构，并试图用观察到的结果解释 Pd/Si 多层膜中 Pd_2Si 形成的现象。

§2 实验

Mo、Pd、Si 膜及 Pd/Si 多层膜是在由我校、中国科学院沈阳科学仪器厂和上海有线电厂联合设计、制造的超高真空三靶磁控溅射仪上进行的。溅射仪由主真空室(溅射室)、进样室、抽真空系统、机械传动和控制系统等几部分组成。溅射室的极限真空度可

达 10^{-6} 帕量级。实验时，一般将本底真空抽至 1×10^{-5} 帕，然后通入高纯氩气进行溅射。在取、送样品时，通过小的进样室通大气，主真空室通过阀门与进样室阻断，不直接暴露于大气气氛。

Si 靶为射频磁控靶，Mo 靶和 Pd 靶均为直流磁控靶。一次可放入四块样品。样品台由单板机通过步进马达控制进行旋转，并使样品在靶下停留，薄膜生长的厚度由停留的时间和预先测定的溅射速率而定。通过设置在每个靶下停留的时间和旋转的圈数，就可生长所需的多层膜。

Mo、Pd、Si 膜的溅射条件均按生长多层膜时的条件而定。在此条件下，各靶的溅射速率的为每秒：Mo: 0.05nm, Pd: 0.02nm, Si: 0.2nm。

三种薄膜直接溅射到电镜用铜网上或 NaCl 衬底上。Cu 网上预先制备一层福尔马(Formvar)膜，然后在其上喷一层 C 进行固定，以起支撑作用，并模拟多层膜中的情形。在做电镜实验前，将 NaCl 衬底上的膜用 Cu 网捞起进行观察。两种衬底(溅在 NaCl 衬底和 Cu 网上)上的膜的观察结果没有区别，往下不再进行区分。

透射电镜观测是在日立 H-800 透射电子显微镜上进行的。电子的加速电压为 200kV。

§ 3 Si、Mo、Pd 薄膜的透射电镜观察结果与讨论

我们生长了 4.8nm 和 1.6nm 两种厚度的 Si 膜，它们透射电镜形貌相的衬度很弱且很均匀，没有颗粒状或岛状衬度。电子选区衍射结果只有一个很弱且弥散的环。实验结果表明：Si 的溅射薄膜是均匀的非晶薄膜，薄膜的厚度在 1.6nm 时，就已是连续的均匀的膜。

Mo 膜有 3nm 和 12nm 两种厚度。它们的形貌和电子衍射图如图 5-1 所示。从 3nm 厚的 Mo 膜形貌上看，Mo 膜由一个个小颗粒组成，小颗粒聚积成长条岛状，颗粒之间已基本连通，颗粒大小约为 2.4nm，长条岛状之间的间隙很明显，膜区所占面积约为 78%。膜厚为 12nm 时，形貌相衬度增加，膜仍由小颗粒组成，颗粒大小与 3nm 厚的膜中颗粒的大小差不多，仍是约为 2.4nm，但小颗粒聚积成一个个较大的岛状，岛与岛相连并有缝隙，膜区所占的面积约为 87%。

两个厚度的 Mo 膜的电镜衍射图上，都只见一个较弥散的环，经标定为 Mo(110)衍射，它说明 Mo 膜中的晶粒很小。衍射环的宽度反映了材料中晶粒的大小。若 R 为衍射环的半径， d_0 为该环所代表的晶面的面间距， ΔR 为衍射环的强度的半高宽，则晶粒度 d 可由 $d = 1.82Rd_0 / \Delta R$ (谢乐公式)估算。从衍射照片上得到的衍射环强度的半高宽不能直接用来估算晶粒度，这是因为底片的黑度与真实强度和曝光时间的乘积是对数关系而不是线性关系⁽¹⁹⁾。因而黑度与强度分布形状不同。但在实验条件相同的情况下，对照片上得到的环的半高宽进行比较，推断晶粒的相对大小是可行的。用光密度显微计对衍射环作径向扫描，从而得到环的强度(黑度)的径向分布，可以精确地定出底片上的衍射环的半高宽。3nm 与 12nm Mo 膜的 Mo 膜的 Mo(110)环的半高宽分别为 2.74mm 与 2.62mm，对应倒空间的长度分别为 0.72nm^{-1} 和 0.67nm^{-1} ，可见 12nm 厚 Mo 膜的晶粒只比 3nm Mo 膜的晶粒略有增大。

Pd 膜共生长了 0.9、1.4、2.8、5.6 和 11.2nm 等五个厚度。它们的形貌照片和衍射图

如图 5-2 所示。从形貌上可以看出 Pd 膜的生长初期也是岛状。1.4nm 厚时，Pd 岛开始连接形成长条状，至 2.8nm 厚时，长条岛状已基本互相连通，Pd 膜厚度增加到 5.6nm 以后，Pd 颗粒相互连通、聚集在一起，但岛与岛之间仍有缝隙。Pd 膜的 Pd 颗粒大小，膜区所占面积和衍射照片上 Pd(111)环的半高宽及其对应的倒空间的大小列于表 5-1 中。表中所列的 Pd(111)环的半高宽也是从光密度显微计读出的衍射照片的黑度的径向分布上得到的。其中 0.9nm 厚的膜在做电镜观察时，加速电压用的是 150kV，所以环的半径比其它大，半高宽也比在 200kV 加速电压时测出的值大。从实验数据中可以看出，Pd 膜厚度增加时，颗粒的大小也有明显增加。

表 5-1 Pd 膜的透射电镜观察数据

厚度(nm)	0.9	1.4	2.8	5.6	11.2
颗粒尺寸(nm)	2.4	2.9	3.6	4.8	7.2
膜区所占面积(%)	54	56	69	88	790
Pd(111)环半高宽(nm)	2.73	1.44	1.14	0.79	0.74
相应的倒空间长度(nm ⁻¹)	0.49	0.38	0.30	0.21	0.20

Pd 的衍射比 Mo 强。Pd 面心立方结构的(111)、(200)、(220)和(221)环在 1.4nm 厚的膜的衍射图上就可辨出。厚度为 1.4nm 的 Pd 膜衍射环的半高宽就比厚度为 3-12nm 的 Mo 膜的衍射环的半高宽小得多，这说明 Pd 薄膜的晶化情况比 Mo 膜好。

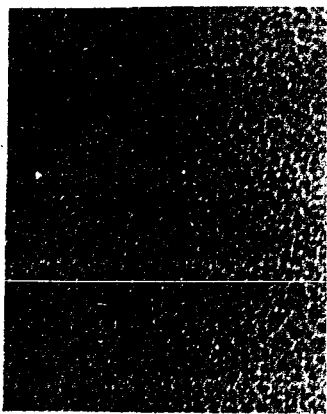
Pd、Mo 膜的衍射图中均没有发现 Si 化物的衍射，这说明 Pd 和 Mo 溅射时都未与底下的 10nm 厚的非晶 Si 反应。

Pd 薄膜和 Mo 薄膜都不是均匀的非晶膜，膜上都有空隙。Pd 膜的空隙随膜厚减小而增加的快。相比之下，Mo 膜的空隙减小得慢。2.8nm 厚的 Pd 膜的空隙所占面积为 31%，而 3.0nm 厚的 Mo 膜中空隙所占面积为 21%。所以在以较薄时，Mo 膜的性能优于 Pd 膜。在形成多层膜时空隙直接影响了界面的平整。此外，晶体颗粒之间高度的不同也会引起界面的粗糙。晶粒较小时，颗粒的高度涨落也较小，这一点 Mo 也比 Pd 强，Mo 膜的晶粒比 Pd 膜的小。

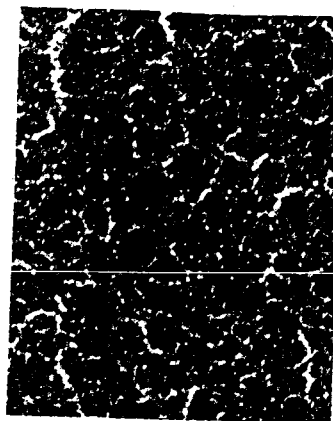
Si 膜是均匀的非晶膜。Pd 或 Mo 在溅射到 Si 上时，由于 Si 较平整，故 Pd-Si 或 Mo-Si 界面也较平整。Si 膜溅射到 Pd 或 Mo 膜上时，先要填平 Pd 或 Mo 膜上的间隙，所以 Si-Pd 和 Si-Mo 界面的粗糙度较大。故在多层膜中，Pd-Si 界面和 Si-Pd 界面及 Mo-Si 界面和 Si-Mo 界面的粗糙情况应是不一样的。

一般的多层膜中，重金属层的厚度为几个纳米，在这个范围内，Mo 薄膜的空隙比 Pd 膜小、晶粒也较小，若不考虑界面扩散、反应的因素，Mo/Si 多层膜中界面的粗糙度应优于 Pd/Si 多层膜。

我们发现 Pd 层厚度小于 2.0nm 的 Pd/Si 多层膜在热处理前就有 Pd₂Si 存在其中，而在 Pd 层厚度大于 3.0nm 的 Pd/Si 多层膜中无 Pd₂Si。图 5-3 为周期分别为 5.8nm 和 9.8nm，其中 Pd 层厚分别为 1.6nm 和 2.0nm 的两种多层膜的 X 射线衍射峰，高角区显示有 Pd₂Si 的峰^[18]。而 Pd₂Si 的形成温度为 100℃ 至 700℃^[20]。从透射电镜观察实验中我们看出，Pd 溅射到 Si 上并无 Pd₂Si 形成。当 Si 往 Pd 上溅射时，Pd 薄层厚度在

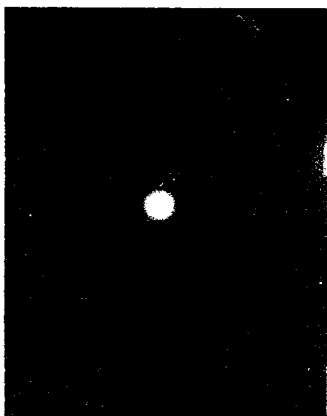


(a)

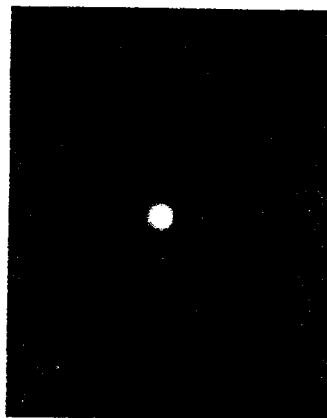


(b)

40nm



(c)



(d)

图 5-1 Mo 薄膜的透射电镜形貌相(a)3nm 厚, (b)12nm 厚和电子衍射图(c)3nm, (d) 12nm 厚

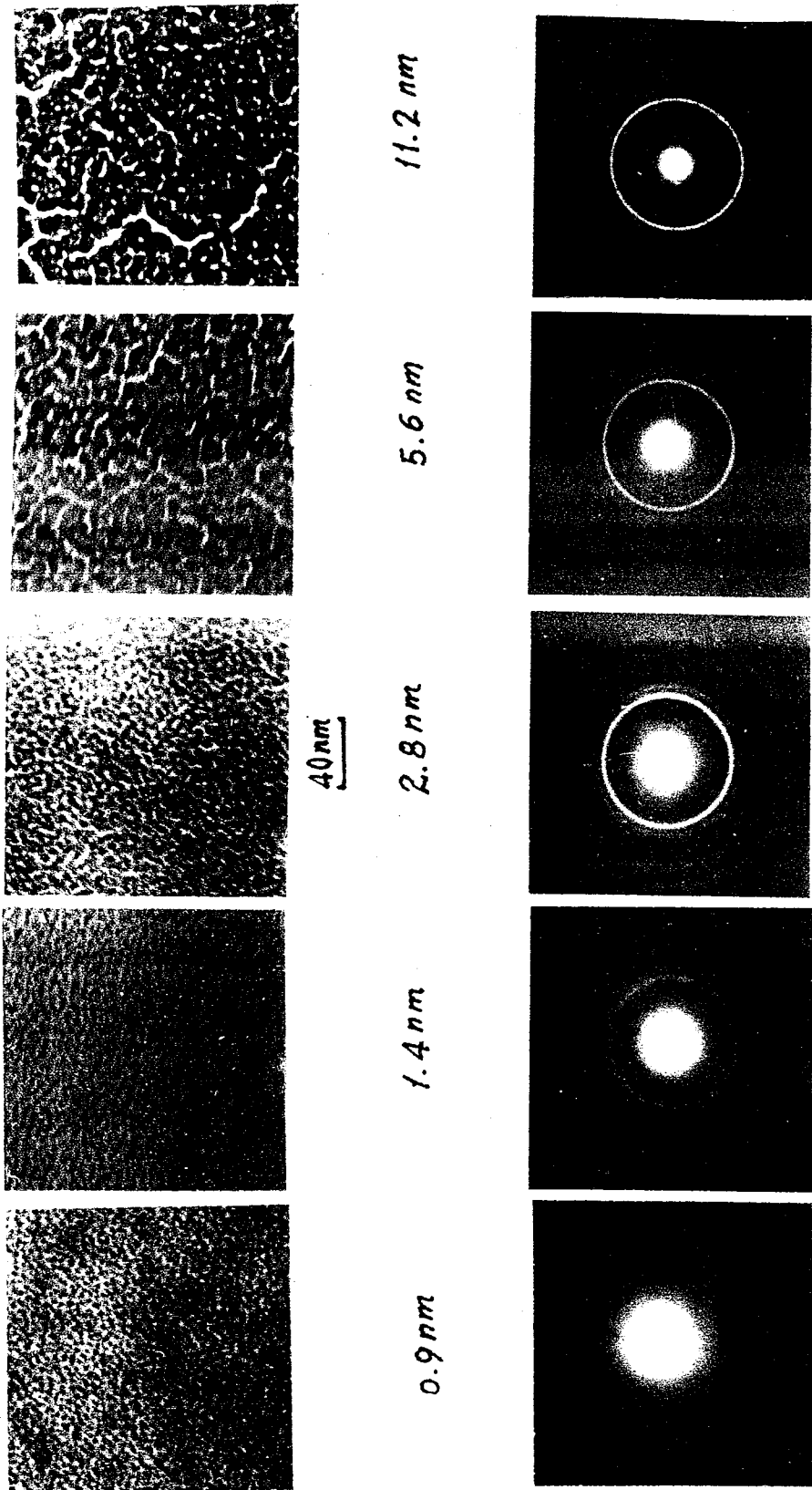


图 5-2 Pd 薄膜的透射电镜形貌相及电子衍射图

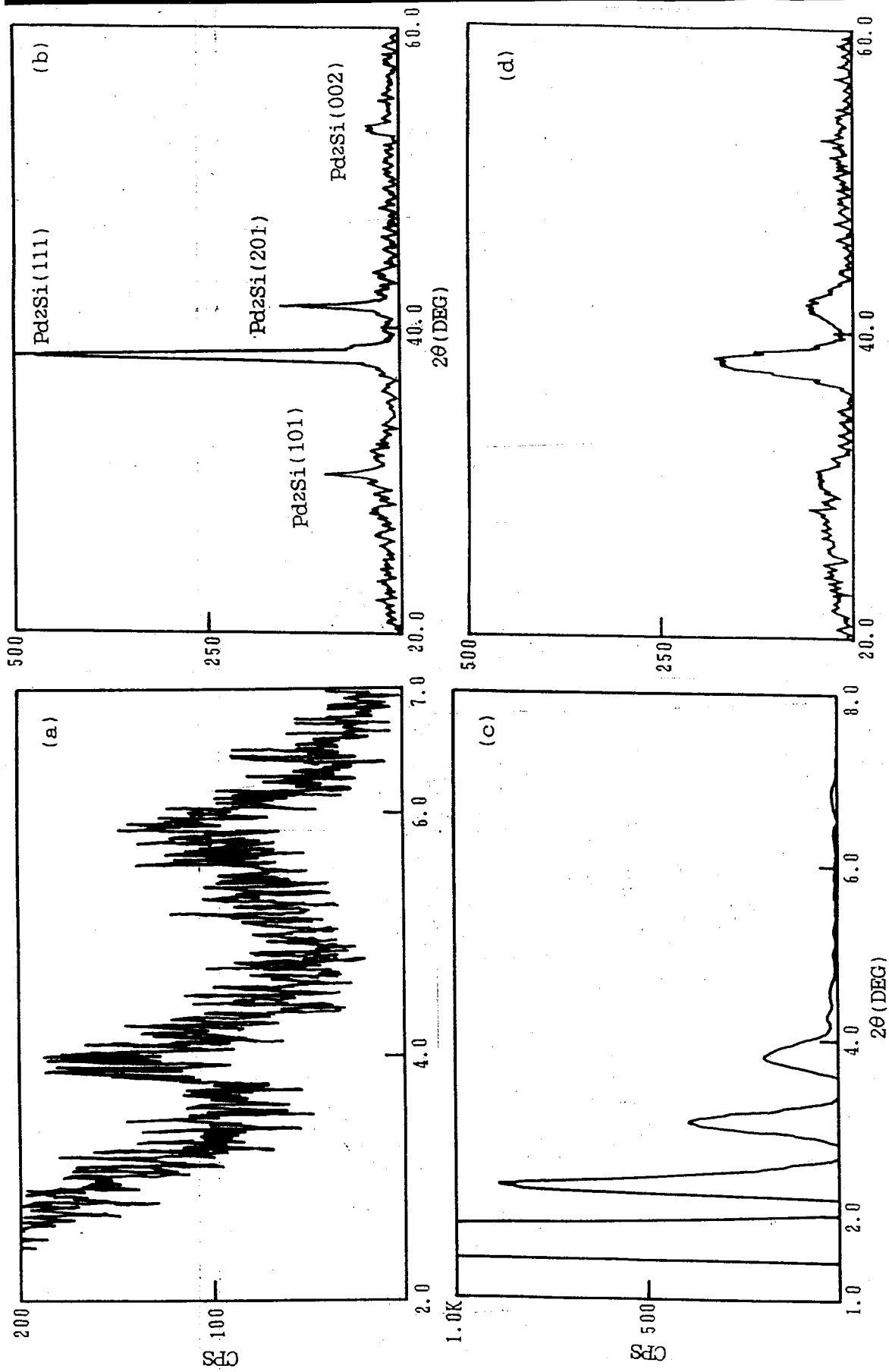


图 5-3 Pd/Si 多层膜的衍射峰。(a)(b)分别为周期为 5.8nm 其中 Pd 层厚为 1.6nm 的小角峰和高角峰, (c)(d)分别为周期为 9.8nm, 其中 Pd 层厚为 2.0nm 的小角峰和高角峰

2.0nm 以下为岛状结构, 岛与岛之间不完全连接, 岛体积也较小, 如果 Pd 岛下面的非晶 Si 膜导热差, 则溅射的粒子能量(几个电子伏特)会给局部带来温升, 使 Si 原子与 Pd 岛内的 Pd 原子互扩散, 反应生成 Pd₂Si。当 Pd 层增厚 Pd 岛长大并相互连接后, 同样多的 Si 原子使 Pd 岛的温升降低而达不到所需的扩散反应温度, 所以在 Pd 层厚大于 3.0nm 的 Pd/Si 多层膜中, 就没有反应生成 Pd₂Si。

§ 4 结语

从 Mo、Pd 单层膜的电镜观察中可以看出, Mo 与 Pd 薄膜都为岛状生长机制。Pd 膜厚从 0.9nm 到 11.2nm 时, 岛不断长大并逐渐相连, 在 2.8nm 厚时, 岛之间已基本相互连通。岛与岛之间的间隙随厚度增加而不断减小, 晶粒也不断长大。Mo 膜在 3.0nm 时, 岛之间也基本相连通, 且间隙也较类似厚度的 Pd 膜少。12nm 厚的 Mo 膜的间隙更少, 晶粒只比 3.0nm 厚的 Mo 膜中的晶粒略大。这样, 当 Si 溅射到 Pd 或 Mo 上时, Si-Pd、Si-Mo 界面的粗糙度就较大。

Si 膜为均匀的非晶膜, 对多层膜中的界面粗糙度无坏影响。Pd-Si 界面, Mo-Si 界面的粗糙度应小于 Si-Pd、Si-Mo 界面。

由于 Pd 层在 2.0nm 以下时, 为孤立的岛状, 使 Si 溅射到 Pd 层上形成多层膜时产生 Pd₂Si。可见岛状生长的 Pd、Mo 金属薄层给多层膜的界面完整度带来十分不利的影响。

参考文献

1. E. Spiller, in Low Energy X-Ray Diagnostics (D. T. Attwood and B. L. Henke, eds.), AIP Conference Proceedings No.75, AIP, New York, 1981, pp.124
2. E. Spiller, in New Techniques in X-Ray and XUV Optics, Proc. RAL Symp. (B. J. Kent and B. E. Patchett, eds.), RL-83-010, Rutherford Appleton Laboratory, 1983, pp.50
3. Dean W. Schulze, J. M. Slaughter and Charles M. Falco, SPIE 984, 75(1988)
4. M. Arbaoui et al., Appl. Opt. 29, 477(1990)
5. R. -P. Haelbich and C. Kunz, Opt. Commun. 17, 287(1976)
6. A. G. Michette, Optical Systems for Sofe X-rays, Plenum Press, New York, 1986, pp.118
7. A. N. Broers and E. Spiller, in Scanning Election Micoscopy I, (O. Johari, ed.) SEM Inc. AMF O'Hare, 1980, pp.201
8. R. -P. Haelbich, A. Segmüller and E. Spiller, Appl. Phys. Lett. 34, 184(1979)
9. A. Palerski and G. Denstsher, Phys. Rev. B34, 431(1986)
10. N. Pandreen et al., Appl. Phys. Lett. 54, 537(1989)
11. L. L. Kazmeski and D. M. Racine, J. Appl. Phys. 46, 791(1985)
12. P. A. Tick and F. P. Fehler, J. Appl. Phys. 46, 791(1975)
13. Z. M. Jiang et al., J. Appl. Phys. 65, 196(1989)
14. J. Z. Duan et al., Solid State Commun. 65, 7(1988)
15. H. T. G. Hentzell et al., Mat. Lett. 3, 255(1984)
16. R. J. Nemanich and C. C. Tsai, J. Val. Sci. Technol. 19, 685(1988)