

# 同步辐射 X 射线掠入射衍射 实验技术及应用\*

姜晓明 贾全杰 郑文莉 刘 鹏 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

蒋最敏 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

**摘要** 利用北京同步辐射装置漫散射实验站的五圆衍射仪,建立了掠入射 X 射线衍射实验方法. 对 Si 表面生长的 Ge/Si 量子点及其在 Si 表层产生的应变进行了成功测量,表明此方法可以有效地提取表面层的微弱信号. 实验结果表明, Ge/Si 量子点的形成除了在 Si 衬底层形成了晶格具有横向膨胀应变的区域之外,还在 Si 衬底中形成了具有横向压缩应变的区域.

**关键词** 掠入射衍射 表层结构 量子点 微弱信号

## 1 引言

X 射线在材料中的穿透深度为十几微米量级,所以一般情况下,各种 X 射线实验方法探测的是材料的体信息,对材料的表面和表层(10-1000Å)不敏感. 如测量晶体结构的各种常规衍射方法,进行材料成分分析的 X 射线荧光分析技术,70 年代蓬勃发展起来的测量物质内部原子近邻结构的 XAFS 实验技术等手段,在这些用 X 射线作探针的实验过程中,来自表面或表层的微弱信息都掩埋在体结构的巨大信号之中.

70 年代末到 80 年代初,随着同步辐射这种强光源的出现和应用,人们开始利用 X 射线在材料表面的全反射现象来研究材料的表层结构和成分分布. 当单色 X 射线束以小于材料全反射临界角的掠入射角入射到材料的表面时,X 射线在材料表面产生全反射现象. 此时材料内部的 X 射线电场只分布在表面下很浅的表层,其指数衰减深度随入射角而改变,范围从几十埃到几千埃<sup>[1-4]</sup>. 于是,只有表层中的原子参与 X 射线的相互作用,这样大大抑制了一般方法存在的强的衬底信号. 利用 X 射线全反射技术,已逐步发展了 X 射线掠入射衍射和散射方法(GIXD)、全反射荧光分析技术、全反射 XAFS 和全反射驻波法等对表面和表层敏感的实验技术. 与别的研究表面物理的实验方法相比,这些方法的最

1999-12-23 收稿,2000-02-23 收修改稿  
国家自然科学基金资助(19834050)

大优点在于可以通过调节 X 射线的掠入射角来调整 X 射线的穿透深度,从而可以用来研究表面或表层下不同深度处的结构和成分分布,如表面的单原子吸附层、清洁表面的重构、表面下约 1000Å 深度的界面结构以及表面非晶层的结构、表面层中或表面外吸附原子的深度分布等等<sup>[3]</sup>.

## 2 基本原理

波长为  $\lambda$  的 X 射线在材料中的折射率为<sup>[2]</sup>

$$N_x = 1 - \delta - i\beta, \quad (1)$$

其中

$$\delta \equiv r_e \rho_e \lambda^2 / 2\pi; \quad \beta \equiv \mu \lambda / 4\pi. \quad (2)$$

式中  $r_e$  是经典电子半径,  $\rho_e$  是材料中电子的平均密度,  $\mu$  是 X 射线的线吸收系数. 即 X 射线在一般介质材料中的折射率比 1 略小 ( $\delta, \beta$  值的大小为  $10^{-4} - 10^{-6}$ ), 这与可见光在介质中的折射率总大于 1 是不同的. 于是在可见光领域出现的内全反射现象, 在 X 射线领域就表现为外全反射现象, 即当 X 射线相对于介质表面的掠入射角小于某个临界值之后, X 射线不再进入介质, 而是全部反射出来 (吸收会使 X 射线有一定损失)<sup>[1,2]</sup>. 根据折射定律, 容易得到这个全反射临界角  $\alpha_c$  为

$$\alpha_c \cong \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{r_e \rho Z N_A}{\pi A}} \cdot \lambda, \quad (3)$$

式中  $\rho$  为材料的质量密度,  $Z$  和  $A$  为材料的原子序数和原子量,  $N_A$  为阿佛伽德罗常数. 对 Si 晶体材料, 波长为 1.54Å 的 X 光的全反射角为 0.22°.

在掠入射情况下, 可用平面波的简单情形来说明介质材料中的 X 射线波场分布. 在 X 射线的掠入射角小于介质材料的全反射角 ( $\alpha \leq \alpha_c$ ) 时, 介质材料中垂直于表面的  $z$  方向上, X 射线的波矢分量成为一个含有较大虚部的复数, 这个虚部使得介质材料中的电场分布沿  $z$  方向上急速衰减. 需要指出的是, 这种衰减不是由于吸收造成的. 此时, 介质材料内部的 X 射线电场在垂直样品表面的  $z$  方向是瞬逝波, 而在平行样品表面的  $x$  方向上仍然是行波. 在  $z$  方向上的指数衰减长度 (也就是 X 射线的穿透深度) 为<sup>[2]</sup>

$$L^* = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{2\delta - \sin^2 \theta}}, \quad (4)$$

这个穿透深度是随着掠入射角的不同而变化的, 对 Si 单晶材料和 1.54Å 的 X 光  $L^*$  的最小值约为 63Å 左右.

在小于全反射临界角的区域内, 材料中的 X 射线电场只集中分布在由 (4) 式决定的穿透深度内, 从而大大提高了来自表层原子信号的信噪比, 而材料体内的信息得到了很大的抑制. 这些分布在材料表层内的 X 射线电场与材料内的原子相互作用, 产生的次级辐射或粒子就带有材料表层穿透深度  $L^*$  内的结构或成分信息. 探测这些不同的次级辐射或粒子, 就形成了不同的实验方法和手段. 如果我们在掠出射角  $\alpha_f$  处探测这些信号, 则信号的强度可以写成:

$$I_{\text{信号}} \propto |T_i|^2 \cdot \mathcal{R} \cdot |T_f|^2 \tag{5}$$

其中  $T_i$  为穿入函数,代表着入射 X 光在材料中的分布情况; $\mathcal{R}$  为作用因子,代表着不同的作用方式(散射、荧光激发、吸收或光电子发射等过程)和作用大小,是由材料本身的结构和状态决定的; $T_f$  为作用后的信号从材料内部向外部传输的出射函数,它是一个与出射角有关的量. 根据 Fresnel 公式<sup>[1]</sup>,得到入射角  $\theta_i$  时 X 射线电场振幅的透射率为

$$T_i = T(\theta_i) = \frac{2\sin\theta_i}{\sin\theta_i + \sqrt{2\delta - \sin^2\theta_i}} \tag{6a}$$

根据倒易原理,有<sup>[5]</sup>

$$T_f = T(\theta_f) = \frac{2\sin\theta_f}{\sin\theta_f + \sqrt{2\delta - \sin^2\theta_f}} \tag{6b}$$

对全反射过程的理解虽然在许多年以前就已经获得,但只是到了近年,随着强 X 光源特别是同步辐射光源的出现和广泛应用,与全反射技术有关的实验技术才逐步得到应用和发展<sup>[3,4]</sup>. 现在已经得到发展的几种实验方法为 X 射线掠入射衍射和散射方法(GIXD)、全反射荧光分析技术、全反射 XAFS 和全反射驻波法.

我们在北京同步辐射(BSRF)利用漫散射实验站的五圆衍射仪发展了掠入射衍射和散射实验方法,并在最近的同步辐射专用光运行期间对量子点材料的表面微结构进行了实验测量,取得较好的实验结果.

### 3 实验设备

由于同步辐射光源的特性,应用同步辐射 X 光可以实现两种不同分辨率的 GIXD 实验排置:

- 1) X 射线散射波矢在水平面内,此时在平行材料表面方向上测量的分辨率由同步辐射光束的水平发散度决定,约为 1—3mrad;
- 2) X 射线散射波矢在垂直面内,此时在平行材料表面方向上测量的分辨率由同步辐射光束的自然发散度决定,约为 0.4mrad.

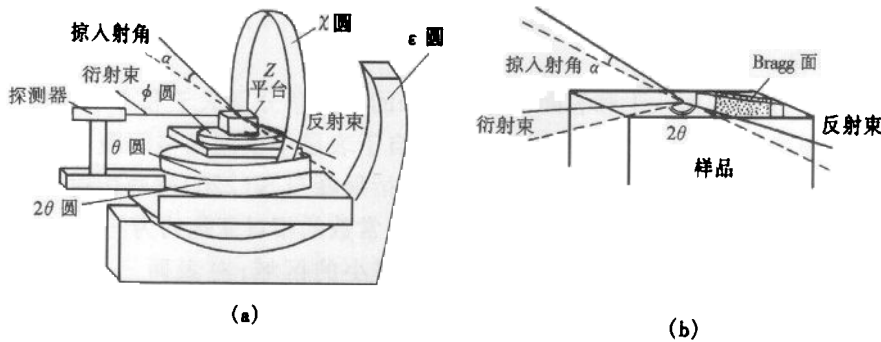


图 1 (a)掠入射 X 射线衍射实验排置;(b)光路原理图

图 1(a)为在 BSRF 漫散射实验站按第一种排置实现的设备情况. 从 4W1 扭摆器出

射的 X 射线经过 4W1C 光束线上的三角弯晶单色器和反射镜分别在水平和垂直方向聚焦之后<sup>[6]</sup>, 波长为  $1.54\text{\AA}$  的单色 X 光束以掠入射角  $\alpha$  入射到位于五圆衍射仪中心的样品上. 掠入射角由  $\chi$  圆来调节, 反射信号由位于样品后的电离室接收; 放置在  $2\theta$  臂上的探测器在平行于样品表面的平面内转到  $2\theta_B$  位置, 接收与晶体表面垂直的晶面在 Bragg 角  $\theta_B$  产生的衍射和散射信号. 散射强度的探测可采用闪烁计数器或一维位置灵敏探测器来完成. 后一种探测器还可通过对掠出射角的分辨来达到对探测深度的分辨; 样品 Bragg 角的调节通过五圆衍射仪的  $\phi$  圆来实现. 为保证光束相对于样品表面的入射角在调节 Bragg 角时保持不变, 样品表面须调节成与  $\phi$  圆平行. 图 1(b) 为掠入射衍射光路原理图.

#### 4 实验测量结果及讨论

样品的制备在复旦大学表面物理实验室的分子束外延设备上完成: 先在电阻率为  $1\text{--}5\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  的 p 型半导体 Si(001) 衬底上, 以  $1\text{\AA}/\text{s}$  的速度生长  $500\text{\AA}$  厚的 Si 缓冲层; 再以  $0.12\text{\AA}/\text{s}$  的速度生长约  $8\text{\AA}$  的 Ge 外延层. 用原子力显微镜在样品的表面观察到尺寸大小均匀、无规分布的直径约  $1000\text{\AA}$ 、高度约  $240\text{\AA}$  的 Ge/Si 量子点结构<sup>[7]</sup>.

GID 实验测量中, 关键的一点是在调节  $\phi$  角寻找晶体的 Bragg 衍射时, 保证入射光的入射角不变, 即要保证样品放置后其表面与  $\phi$  圆的转轴垂直. 对于约  $0.05^\circ$  的最小入射角, 样品放置的误差应小于  $0.01^\circ$ . 经过长期探索, 我们找到了一种简单易行的方法, 可以方便地实现这种高精度的调节, 从而保证了实验的顺利进行.

在不同掠入射角下测量的 Si(220) 衍射附近的  $\theta/2\theta$  (实验中为  $\phi/2\theta$ ) 扫描图谱如图 2 所示. 随着掠入射角从  $0.05^\circ$  增大到  $1.0^\circ$ , Si 衬底的 (220) 衍射强度逐步增大, 对应着 X 射线电场的穿透深度在逐步增大; 而表层结构产生的表面 - I 和表面 - II 衍射峰的强度也在增大, 但与衬底峰强度的比值则迅速减小, 如图 2(b) 所示. 在掠入射角  $\alpha \geq 0.20^\circ$  之后, 表层结构的表面 - I 衍射峰被湮没在衬底的衍射背底中, 不再出现. 而表面 - II 峰即使在  $0.60^\circ$  的掠入射角下, 仍然有比较强的散射强度分布. 由 (4) 式计算可得, 对  $0.05^\circ$ ,  $0.10^\circ$  和  $0.20^\circ$  的掠入射角, 相应的指数衰减长度分别为  $L^* = 65\text{\AA}$ ,  $71\text{\AA}$  和  $153\text{\AA}$ . 由图 2 可以看到, 大部分的表面 - I 峰衍射强度来自深度小于  $100\text{\AA}$  的表层. 由于  $0.40^\circ$  已经大于 Si 晶体的全反射角  $0.22^\circ$ , 此时不能用 (4) 式来简单估算 X 射线的穿透深度, 还需考虑材料吸收的影响.

表层结构产生的表面 - I 和表面 - II 衍射峰的衍射角分别大于和小于衬底 Si(220) 衍射峰的 Bragg 角, 表明这两个峰的衍射分别来自于表层中横向晶格间距小于和大于 Si(220) 面间距  $d(220) = 1.92\text{\AA}$  的区域. 表面 - I 衍射峰与 Si(220) 衬底衍射峰的角度差距为  $\Delta(2\theta) = 0.44^\circ$ , 由  $\Delta d/d = \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$ , 得到晶格常数的相对变化约为  $-0.9\%$ . 即表面 - I 峰来自于横向晶格间距比 Si(220) 面间距要小的区域; 对表面 - II 峰,  $\Delta(2\theta) = -0.73^\circ$ ,  $\Delta d/d \cong 1.46\%$ , 即表面 - II 峰来自横向晶格间距较大的区域.

从 Ge/Si 量子点样品的结构特性, 容易解释表面 - II 峰的存在; 岛状生长的量子点在样品表面的横向不再受到晶格的严格限制(这种严格限制存在于层状生长的外延膜中), 于是 Ge/Si 量子点的晶格除了在垂直表面方向上大于 Si 衬底晶格之外, 为减少 Ge/Si 晶

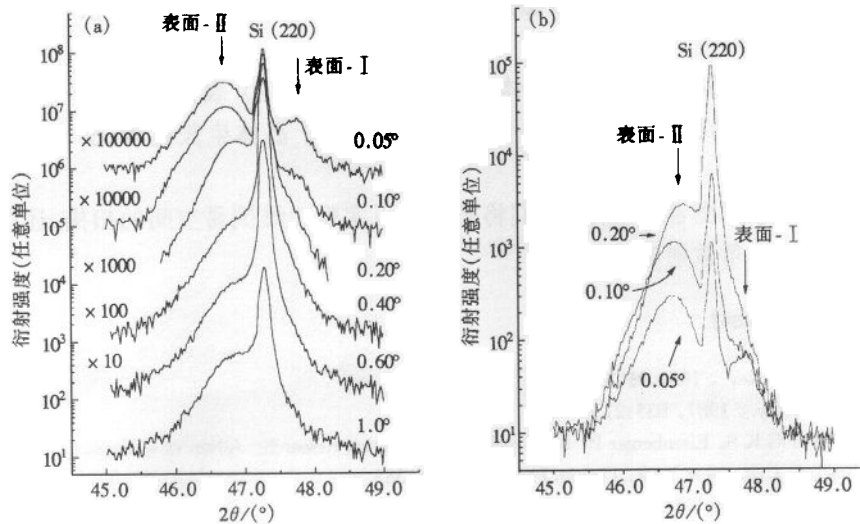


图 2 不同掠入射角下 Si(220)衍射附近的衍射图谱

格中的应变,在平行于表面的横向也会大于衬底的晶格,从而产生表面 - II 峰. 而表面

I 峰的存在,表明 Ge/Si 量子点的这种横向较大的晶格部分影响到了衬底 Si 的晶格中,在量子点底部的 Si 衬底中造成了晶格的横向膨胀,以及与之相随的晶格横向压缩区域(表面 - I 峰的衍射区域). 由上面的讨论可以看到,这种 Si 衬底的晶格横向应变区域的深度是非常浅的. 有关量子点及表层微结构的详细分析和模拟计算还在进行之中,我们将另文发表.

为显示掠入射 X 射线衍射方法的优越性,我们在图 3 给出了同一块样品在常规 Si(400)衍射附近扫描得到的图谱. 此时测量的是与表面平行的(400)晶面的衍射. 可以看到,表面微结构产生的衍射强度十分微弱,与衬底衍射强度相比至少有五个数量级的差别(衬底衍射的双峰系探测器饱和所致). 而对图 2 中 0.05°掠入射角下的情形,表面峰与衬底峰的差别不到一个数量级,从而可以准确地测量表面微结构的衍射.

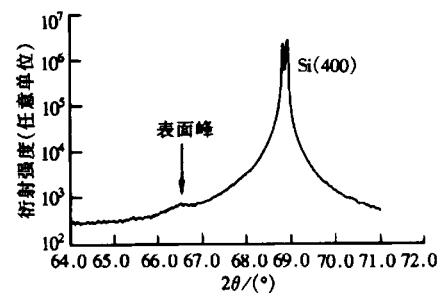


图 3 Ge/Si 量子点材料在 Si(400)衍射附近的强度分布

## 5 结论和发展

利用北京同步辐射装置漫散射实验站的五圆衍射仪,初步建立了掠入射 X 射线衍射实验方法,并成功地测量了 Si 表面生长的 Ge/Si 量子点及其在 Si 表层产生的应变. 此方法可以有效地抑制体结构的信号,从而提取表面层的微弱信号. 实验结果表明,表面 Ge/Si 量子点的晶格在与样品表面平行的横向也偏离了衬底的晶格,并向 Si 衬底传递,在 Si 衬底小于 100Å 的浅表层中形成了横向晶格的膨胀区域和压缩区域.

作为一种对表面和表层结构敏感的实验技术,掠入射 X 射线衍射方法将在如下方面发挥重要作用:

1) 固体表面和界面结构——晶体、超晶格、非晶等;2) 表面相变——重构、溶解;3) 液体和液晶表面结构;4) 固体——液体界面结构;5) 晶体生长过程;6) 表面、界面原子的运动等等.

结合位置灵敏探测器的应用,我们将不仅可以实现二维倒易空间的扫描,还可以完成掠入射条件下的小角散射实验.

### 参考文献 (References)

- 1 Parratt L G. Phys. Rev., 1954, **95**:359
- 2 Dosch H. Phys. Rev., 1987, **B35**:2137
- 3 Fuoss P H, LIANG K S, Eisenberger P. In: Synchrotron Radiation Research - Advances in Surface and Interface Science. Bachrach R Z ed. New York: Plenum Press, 1992. 1:385
- 4 JIANG XiaoMing. Physics (in Chinese), 1996, **25**:623—627  
(姜晓明. 物理, 1996, **25**:623—627)
- 5 JIANG XiaoMing, JING YuHui, ZHENG WenLi et al. High Energy Phys. and Nucl. Phys. (in Chinese), 1996, **20**:460—467  
(姜晓明, 景毓辉, 郑文莉等. 高能物理与核物理, 1996, **20**:460—467)
- 6 JIANG X, ZHENG W, WU J et al. Rev. Sci. Instrum., 1995, **66**:1694 - 1695; ZHENG WenLi, JIANG XiaoMing, JING YuHui et al. Nucl. Instr. Methods, 1997, **B129**:543—547
- 7 ZHU HaiJun, JIANG ZuiMin. Progress in Natural Science (in Chinese), 1998, **8**:122  
(朱海军, 蒋最敏. 自然科学进展, 1998, **8**:122)

## Development of Synchrotron Radiation X-Ray Grazing Incident Diffraction Method\*

JIANG XiaoMing JIA QuanJie ZHENG WenLi LIU Peng XIAN DingChang  
(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

JIANG ZuiMin WANG Xun

(Surface Physics National Key Lab., Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** Synchrotron radiation X-ray grazing incident diffraction (GID) method was developed based on the five-circle diffractometer in the Diffuse Scattering Station at Beijing Synchrotron Radiation Facility. The lateral strain induced by the Ge/Si quantum dots was measured successfully, which showed the capability of the GID method in measuring weak signals from surface structures. The results showed that the formation of Ge/Si quantum dots caused both the lateral expansion-strain and contraction-strain in the surface layer of Si(001) substrate.

**Key words** grazing incident diffraction, surface structure, quantum dot, weak signal

Received 23 December 2000, Revised 23 February 2000

\* Supported by National Natural Science Foundation of China (19834050)