

北京同步辐射装置 X 射线衍射实验站 在材料科学研究中的应用

王德武 刘建飞

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

1994-04-09 收稿

摘 要

简述了北京同步辐射装置 X 射线衍射实验站的实验装置, 工作性能。利用 X 射线衍射仪开展了非晶周期多层膜、半导体超晶格结构研究, 测量了 Si_3N_4 材料残存应力微区分布。

关键词 同步辐射, X 射线衍射仪, 多层膜, 超晶格, 残存应力。

1 引 言

北京同步辐射装置 (BSRF) X 射线衍射实验站位于 4B9A 光束线的末端。4B9A 光束线是从北京正负电子对撞机 (BEPC) 贮存环弯铁引出的 X 光束线^[1,2]。它提供聚焦、单色化的同步光。X 射线衍射站的样品距光源 29.5m, 大型六圆衍射仪是实验站的关键设备, 它包括德国 HUBER5020 六圆测角仪、支撑测角仪的多维运动平台、入射同步光监测器、衍射 X 射线探测器、步进电机驱动器和控制系统、计算机控制和在线数据采集系统。目前, BEPC 贮存环工作在同步光专用模式下, 电子能量为 2.2GeV 时, 4B9A 束线提供光子的能量范围为 3.5—7.0keV, 单色光通量 2×10^8 光子/s·mm², 能量分辨率 $\Delta E/E \sim 4 \times 10^{-4}$ 。X 射线衍射实验站建成三年来, 相继开展了多方面材料科学实验研究。利用掠入射 X 射线衍射研究了非晶周期多层膜结构, 利用大角 X 射线衍射研究了半导体超晶格的结构, 利用同步光高亮度和更好的准直性测量了 Si_3N_4 材料的残存应力区域分布。以上三个方面的实验皆获得很好的结果。

2 实验装置

4B9A 是一条聚焦的单色光束线, 同步光在水平方向有高的极化度 $\sim 100\%$ 。为了避免因光子极化导致强度损失, 选择德国 HUBER5020 六圆测角仪, 它的 $\omega/2\theta$ 轴可以工作在水平方向。 χ 、 ω 、 2θ 和 ϕ 四个圆是单晶结构测量中常用的, 而探测器臂上的两个圆 ω -A 和 2θ -A 直接用于固体物理研究、测量超晶格结构、研究晶体表面等等。测角仪上

的每个圆都由一个 SLOSYN 步进电机驱动,最大步进速度为 8000 步/秒,计算机通过步进电机控制器对电机实行控制操作。

由于同步光受贮存环电子轨道、电子能量以及单色器等诸多因素的影响,使得光束线的光路有一定的波动。为便于光路准直,建造一台六个自由度的运动平台。对平台有载测量表明,平台线运动精度约 $10\mu\text{m}$, 转角精度 0.05° 。用六个国产 58BYG 步进电机驱动平台,实现各种运动。

BEPC 工作在专用同步光时,电子束流强度 $40\text{mA}—70\text{mA}$, 电子束流的寿命约 6—7 小时。因此,环中的电子随时间逐渐减少,同步光的强度也逐渐减弱。一个平行平板电离室,监测初级束的光强,衍射 X 射线用 NaI(Tl) 探测器来探测,探测效率为 100%。

X 射线实验站整体框图示于图 1。PDP11/53 计算机通过 2922 接口和 CAMAC 机箱控制器 3922 实现整个系统的控制和在线数据采集、实时数据显示以及数据初步分析。每个单宽 CAMAC 插件 E500 步进电机控制器能同时控制八台四相步进电机,用人机对

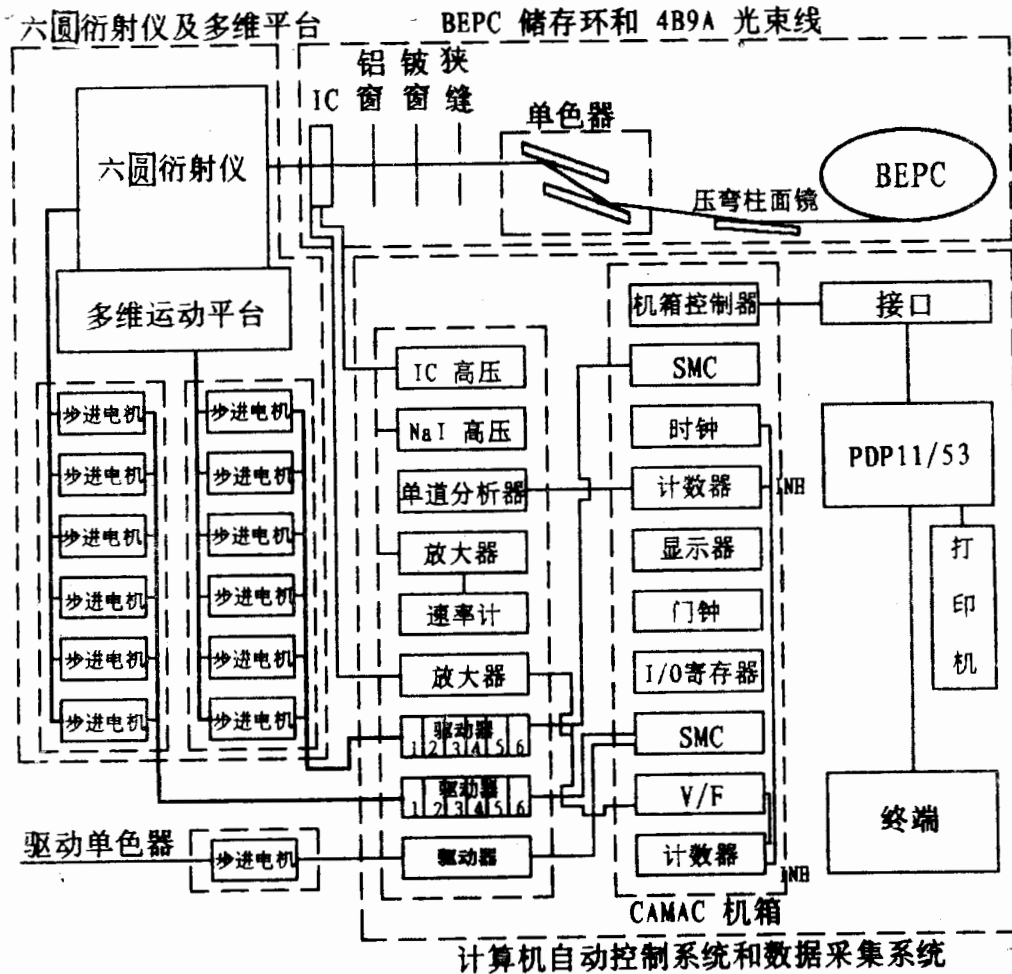


图1 北京同步辐射装置 X 射线衍射站六圆衍射仪系统框图

话方式, 执行步进电机置位、加速/减速、转速和状态显示操作等。

电离室和它的读出电子学实现入射光子通量监测。当 X 射线穿过电离室时, 电离室有微弱电流信号输出, 经过电流/电压放大器放大、V/F 变换, 再由 CAMAC 计数器将电离室的信号记录下来。闪烁探测器的输出信号经过前级放大、线性放大, 送入计数器, 最后将数据读到计算机的内存。已经建立了软件库, 这些软件有效地执行硬件控制和在线数据获取等任务。因此, 光路调准、数据收集全部在计算机控制下完成。这台 X 射线衍射仪系统具有良好的性能。角测量精度为 0.001° , 最小步距角为 $0.9''$ 。

3 实验结果

近三年来, 用 X 射线衍射仪和同步光源做了许多实验工作, 下边三个方面的实验具有典型意义, 为材料科学研究提供了有力的工具。

3.1 非晶态周期多层膜

由高原子序数和低原子序数两种不同吸收材料依次叠置的多层膜是一种新型的光学材料。它可以制成软 X 射线(波长从 10 \AA 到 100 \AA)的单色器^[3], 也可制成偏振光学元件。由于多层膜质量的优劣对 X 射线反射和散射有着直接的影响。所以, 研究多层膜的结构、材料组合、周期多少以及界面情况受到研究者的关注。

实验使用的多层膜样品是在磁控溅射仪上制备出来的, 制样是在高真空条件下进行。样品的衬底用光洁的 K, 玻璃, 或者用磨光的硅片。X 射线以掠入射方式打在样品上, 精确的测量 X 射线低角衍射谱。由相邻的高次衍射峰可以准确地求出周期, 其优点可以消除因零点测量不准所造成的系统误差。多层膜的周期与入射光波长的关系表示为^[4]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Delta\theta} [(2m^2 - 2m + 1) - 2m(m - 1) \cos \Delta\theta]^{1/2}, \quad (1)$$

其中, $m = 1, 2, 3, \dots$ 为衍射级数, $\Delta\theta = \theta_m - \theta_{m-1}$ 是两个相邻的高次衍射峰之间的角距离。

入射光子能量取 5.98 keV , 用准直狭缝将光斑限定在 $10 \times 0.5 \text{ mm}^2$, 前狭缝距样品 590 mm , 衍射的 X 射线由 NaI(Tl) 闪烁计数器探测, 探测器前加一个 0.2 mm 接收狭缝, 样品距狭缝 310 mm 。调光后的衍射仪工作在 $\theta/2\theta$ 联动方式。测量了 40 周期 W/Si 多层膜, 获得了 10 级衍射峰, 从实验数据求得调制周期 88.4 \AA ; 测量了 80 周期 Nb/Si 多层膜, 获得 7 级衍射峰, 求得周期 95.8 \AA ; 测量了 20 周期 W/C 多层膜, 求得调制周期 25.6 \AA 。图 2 给出 W/C 多层膜的 X 射线衍射谱。不难看出, 对 6 keV X 射线, 第一级衍射峰有高的反射率。可见 W/C 多层膜是较好的单色器材料。

3.2 半导体超晶格

超晶格是一种新型的固态微电子与光电子器件, 在工业上有着十分重要的应用。实验上, 通过调节合金成分比和超晶格周期等参量, 改变超晶格材料的能带结构和电子特性。X 射线衍射不仅能精确地测定超晶格结构参数, 合金成分比, 还能提供应变等有价值

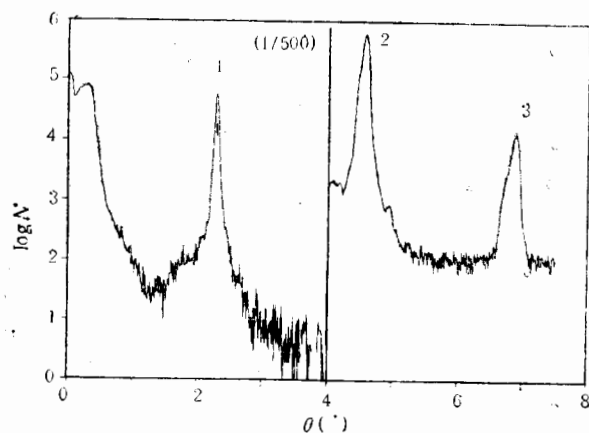
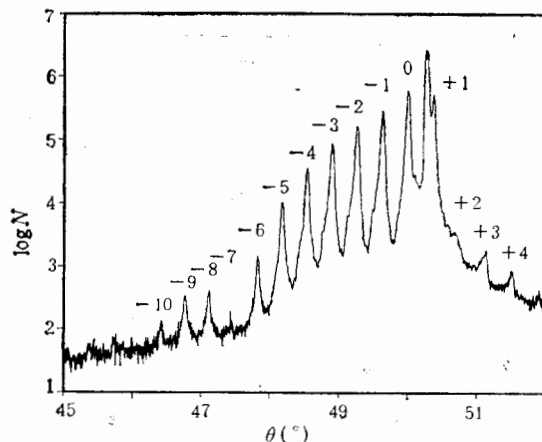


图2 非晶 W/C 周期多层膜 X 射线衍射图谱

图3 半导体超晶格 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 的迴摆曲线

的信息。

选择入射光波长 2.07 \AA , 测得 $\text{Si}(111)$ 峰的半高宽 ($FWHM$) 为 $14.4''$ 。用分子束外延法在 $\text{Si}(004)$ 衬底上生长 20 周期的超晶格 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, 测量 (004) 附近迴摆曲线的强度分布如图 3 所示, 获得 10 级衍射峰。

理论上超晶格的周期 T 和高次衍射峰的角距 $\Delta\theta$ 之间的关系为

$$T = \frac{\lambda |\sin(\theta_B + \alpha)|}{\Delta\theta \sin(2\theta_B)}, \quad (2)$$

其中 λ 是入射光的波长, θ_B 是衬底的 Bragg 角, α 是超晶格晶体表面和衍射面之间的夹角。

对 20 周期两种超晶格样品进行了测量分析。这两种样品的结构理论设计值分别为 $\text{Si}(200 \text{ \AA})/\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}(40 \text{ \AA})$ 和 $\text{Si}(210 \text{ \AA})/\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}(40 \text{ \AA})$ 。实验上仔细地测量了样品的迴摆曲线, 通过对两个相邻的高次衍射峰角间距的测量, 非常精确地测定出超晶格的周

期分别是 248 \AA 和 235 \AA 。依据运动学 X 射线衍射理论^[5], 给出超晶格的结构参数分别为 $\text{Si}(207 \text{ \AA})/\text{Ge}_{0.34}\text{Si}_{0.66}(41 \text{ \AA})$ 和 $\text{Si}(197 \text{ \AA})/\text{Ge}_{0.38}\text{Si}_{0.62}(38 \text{ \AA})$ 。

3.3 Si_3N_4 材料残存应力测量

Si_3N_4 是航空工业的重要材料。本研究旨在解决粘接面附近因残存应力的作用而断裂的问题, 以探索 Si_3N_4 材料与不锈钢粘接工艺^[6]。利用 X 射线大角衍射, 测量了 Si_3N_4 和不锈钢粘接面附近残存应力的微区分布。

利用 X 射线衍射方法可以精确地测定晶面间距的变化, 根据晶面间距的变化计算晶体表面应变, 从而推算出相应的应力大小。选择入射光波长 2.07 \AA , 用二维可调狭缝把入射光束准直, 光斑大小限定在 $1 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 。实验时取两种样品, 样品 No.2 是 Si_3N_4 和不锈钢直接粘接, 没有加应力缓解层; 样品 No.1 是在 Si_3N_4 和不锈钢之间加上应力缓解层。样品被分成若干小区, 如图 4 所示。每个小区因残存应力的差异显示出 X 射线衍射强度和衍射峰位置的变化。改变 Si_3N_4 晶体表面与入射 X 射线的夹角, 依次选择 $0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ 测量 X 射线衍射谱, 根据实验数据, 计算出各点应力 σ 的分布, 结果列于表 1。这一实验结果为国内残存应力测量开辟了新途径, 利用同步光准直性好, 强度高和 X 射线衍射精确的优点, 完成了常规 X 光源难于实现的测量工作。

表 1 用同步光 X 射线衍射测量两种不同工艺处理的 Si_3N_4 样品残存应力分布数值

测量点		A	B	C	D	E
距交面距离 (mm)		0.5	1.3	2.0	0.5	1.3
σ (MPa)	No. 1	510.8	18.8	8.5	140.7	/
	No. 2	521.9	723.5	537.7	328.2	135.5

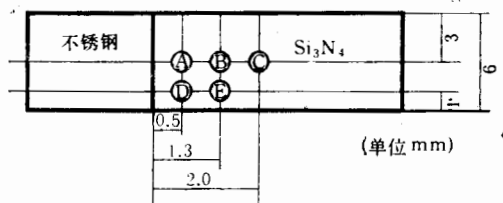


图 4 测量 Si_3N_4 和不锈钢粘接面附近微区残存应力分布示意图
各被测点 A、B、C、D、E 标于图上。

4 结 论

目前 BSRF 的 4B9A 光束线可用光子能量范围为 $3.5 \text{ keV} - 7.0 \text{ keV}$, 能量分辨率

$\Delta E/E \sim 4 \times 10^{-4}$; X射线衍射站的X射线衍射仪比常规衍射仪有更高的角分辨本领,在非晶态周期多层膜、半导体超晶格结构研究中获得了很好的结果。在材料残存应力测量方面,同步辐射光源显示了特有的优点。4B9A束线聚焦镜改镀铂后,可望使入射光子能量扩展到10keV,可以开展大量的粉晶结构测量分析工作,衍射站将在材料科学研究中起更大的作用。

感谢刘东升、杨雨林同志在X射线衍射站早期建设过程中所做的贡献。复旦大学应用表面物理国家重点实验室盛篪先生提供了GeSi/Si超晶格样品,有色金属研究院孙序女士提供了 Si_3N_4 样品,冼鼎昌教授提供了W/C多层膜,崔明启同志提供了W/Si、Nb/Si多层膜样品,在此一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Deming Shu et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **A266** (1988) 243.
- [2] D.W. Wang, B. Z. Dong et al., *Inter. Symp. on Molecular Structure*, p. 404—405, Sep. 1986, Beijing.
- [3] P. DHEZ, *Nucl. Instr. Meth.*, **A282** (1989) 519.
- [4] 王 俊等, *高能物理与核物理*, **18**(1994)13.
- [5] 段晓峰等, *半导体学报*, **13**(1992)14.
- [6] S. Tanak and K. Oguiso, *The Rigaku Journal*, **6** (1989) 28.

Application of BSRF X-Ray Diffraction Station to Researches in Material Science

Wang Dewu Liu Jianfei

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039*)

Received 9 April 1994

Abstract

This paper describes experimental apparatus and performance of the X-ray diffraction station at Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF). Using a SR source of BEPC and the X-ray diffractometer, the study of multilayers and semiconductor superlattice structure, as well as the measurements of residual stress relaxation and distribution around the ceramic-metal (Si_3N_4 /Steel) interface have been developed.

Key words synchrotron radiation, X-ray diffractometer, multilayers, superlattice, residual stress.