

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

В.Ю.ПЕТУХОВ, Г.Г.ГУМАРОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
МЕТОДОМ СКОЛЬЗЯЩЕГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА**

*Учебно-методическое пособие
к практикуму по курсу «Физика поверхности и тонких пленок»*

**Казань
2009**

УДК 539.21:539.12.04

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
физического факультета
Казанского государственного университета

Рецензент
зав. лабораторией физики и химии поверхности
Казанского физико-технического института им.Е.К.Завоского КазНЦ РАН
чл.-корр. АНТ, д.ф.-м.н., А.А.Бухараев

Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г.

Исследование поверхностных слоев твердых тел методом скользящего рентгеновского пучка // Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань: КГУ, 2009.- 16 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов четвертого курса, приступивших к изучению спецкурса «Физика поверхности и тонких пленок». Рассмотрены вопросы послойного исследования объектов с помощью рентгеноструктурного анализа. Кратко даны общие принципы реализации метода скользящих рентгеновских лучей, приведено описание установки и порядок выполнения работы на приборе. Предложено выполнить некоторые практические задания на рентгеновском дифрактометре по методу скользящего рентгеновского пучка. При выполнении работы учитывается, что студенты уже знакомы с основами рентгеноструктурного анализа из прослушанных курсов и соответствующих выполненных лабораторных работ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ СКОЛЬЗЯЩЕГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА

Цель работы: исследование кристаллической структуры и проведение фазового анализа поверхностного слоя твердого тела.

1. Введение

При исследовании различных физико-химических превращений в поверхностных слоях, протекающих при ионной имплантации, различных видах импульсной термообработки (лазерный отжиг, быстрый термический отжиг и др.), термодиффузии возникает необходимость анализа в этих материалах структурных превращений, происходящих на различной глубине анализируемого слоя. Кроме того, в самом процессе получения тонких пленок различными методами необходим тщательный контроль фазового состава, структуры и толщины синтезируемых слоев, а в случае получения новых тонкопленочных структур – их всестороннее исследование.

Одним из информативных методов исследования кристаллических объектов, включая наноструктурированные материалы, является рентгеновский фазоструктурный анализ.

Послойное исследование объектов с помощью рентгеноструктурного анализа можно осуществить тремя способами.

1. Записью дифракционных картин, полученных при использовании рентгеновского излучения с различной длиной волны, с последующим анализом и математическим моделированием.
2. Чередованием рентгенографирования с послойным удалением материала образца.
3. Изменением угла α наклона первичного пучка относительно

поверхности образца.

Первый метод основан на зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения от длины волны. Так как по мере уменьшения длины волны уменьшается и коэффициент поглощения, то, следовательно, глубина зондирования при этом увеличивается. Это дает основание использовать эту зависимость для получения информации от слоев разной толщины. Однако обычно информативные глубины, дающие вклад в создание дифракционной картины, достаточно велики (микронные области толщин и более), поэтому такой метод не применим для исследования тонких поверхностных слоев. Кроме того, описанная методика весьма трудоемка.

Второй метод является разрушающим, и, кроме того, применим только в случае, если величина анализируемого слоя больше информативной глубины рентгеновского метода и послойное удаление материала поверхностного слоя не приводит к нарушению фазового состава.

Третий метод. При исследованиях слоев с толщиной, меньшей информативной глубины рентгеновской дифракции в схеме фокусировки по Брэггу-Брентано, применяется так называемый *метод скользящих рентгеновских лучей*. Этот метод является наиболее удобным и простым для практической реализации. Метод основан на уменьшении глубины зондирования приповерхностного слоя образца при уменьшении угла скольжения рентгеновского луча. При этом информативный объем образца остается большим, что позволяет послойно исследовать тонкие пленки.

2.Реализация метода скользящих лучей

2.1. Общий принцип метода

Для понимания сути метода рассмотрим вначале самую упрощенную схему. Принципиальная схема рентгенографирования при скользящих углах наклона первичного рентгеновского пучка приведена на рис.1.

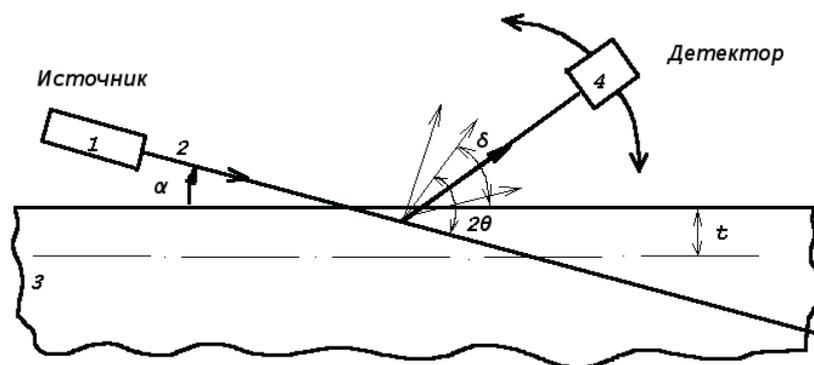


Рис.1. Принципиальная схема рентгенографирования при скользящих углах наклона первичного рентгеновского пучка: 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – первичный пучок; 3 – исследуемый образец; 4 – детектор.

Первичный пучок 2 из источника рентгеновского излучения 1 падает под скользящим углом α (от долей до нескольких градусов) на поверхность исследуемого образца 3. Дифрагированный пучок под углом 2θ регистрируется детектором 4. При записи дифрактограммы источник и образец остаются неподвижными, движется лишь детектор. Поскольку по мере прохождения через образец интенсивность рентгеновского пучка на длине пробега в образце “ x ” с коэффициентом линейного ослабления μ изменяется по закону Бугера

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

то вклад в интегральную интенсивность рефлексов на дифрактограмме от образца будет убывать с глубиной d приближенно по закону

$$I \approx I_0 \exp(-2\mu d/\sin \alpha) \quad (2)$$

Часто за глубину зондирования принимают глубину d_{10} , на которой интенсивность рентгеновского пучка ослабляется в 10 раз

$$d_{10} \approx \ln 10 \sin \alpha / 2\mu \quad (3)$$

Регистрируя дифракционную картину объекта, соответствующую определенному и постоянному углу α , можно получать сведения о фазовом составе, структуре и напряженном состоянии поверхностного слоя средней толщины d_{10} . Так в медной мишени при угле зондирования $\alpha = 1^\circ$ величина $d_{10} \approx 0,3$ мкм для рентгеновского излучения, используемого в дифрактометрах. При этом информация, полученная от слоя материала указанной толщины, является средней или интегральной по этой толщине.

2.2. Рентгеновский дифрактометр для метода скользящих лучей

При послойном рентгенографировании на дифрактометрах общего назначения, т. е. при рентгенографировании неподвижного относительно оси гониометра образца, фокусировка Брэгга-Брентано нарушается; фокус дифрагированных лучей смещается.

Геометрическое уширение, связанное с дефокусировкой, можно в какой-то степени уменьшить, используя *щели Соллера*, ограничивающие горизонтальную расходимость дифрагированного пучка (рис. 2).

В этом случае дефокусировка будет обусловлена только расходимостью первичного пучка и апертурой щелей, равной расстоянию между соседними пластинами, деленному на их длину. Однако при уменьшении апертуры щелей, например до величины, обуславливающей геометрическое уширение $0,2-0,4^\circ$, расстояние между пластинами щелей Соллера может оказаться меньше, чем их толщина. Это приведет к тому, что значительная часть дифрагированного излучения будет поглощаться материалом щелей. Таким образом, кроме уширения линий, связанного с дефокусировкой, в рентгенодифрактометрических исследованиях при малых углах скольжения рентгеновского луча относительно плоскости

образца возникает проблема потери интенсивности.

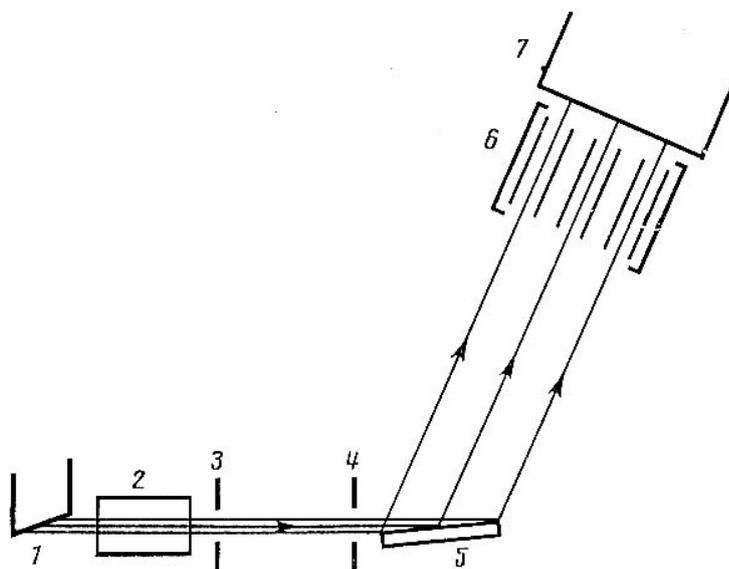


Рис. 2. Схема дифракции в параллельных скользящих лучах. 1 - рентгеновская трубка; 2 - щели Соллера, ограничивающие вертикальную расходимость; 3,4- щели коллимации луча; 5 – образец; 6 – щели Соллера, ограничивающие горизонтальную расходимость; 7 – детектор

Конструктивные параметры системы коллимации первичного луча и системы щелей Соллера 6 выбираются из соображений получения достаточного разрешения и максимальной светосилы. Конечная величина апертуры щелей и расходимость первичного луча вызывают размытие дифракционного пика. При малых углах скольжения расходимость первичного луча незначительна (много меньше угла скольжения), и угловое разрешение в этом случае определяется в основном апертурой щелей Соллера.

Угловое разрешение дифракционной картины, полученной при малых углах скольжения, можно улучшить, если в качестве элемента схемы, определяющей угловое положение дифрагированного пучка, использовать *плоский монокристалл*, жестко закрепленный на кронштейне, несущем

счетчик. Соответствующий ход лучей изображен на рис.3.

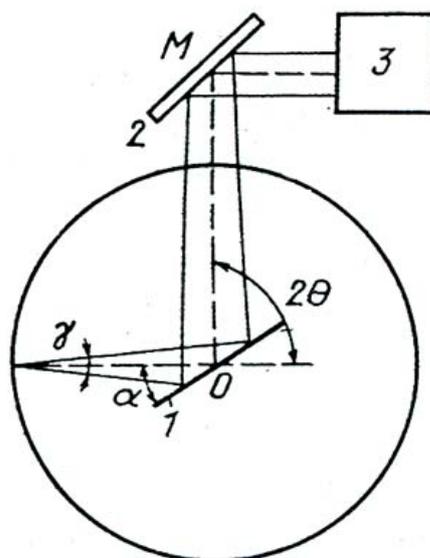


Рис. 3. Оптическая схема метода скользящего пучка с использованием монокристалла: 1-образец, 2 – кристалл-анализатор, 3 - счетчик

В случае совпадения направления радиус-вектора OM с направлением дифрагированного луча кристалл оказывается в отражающем положении и производится регистрация дифракционного максимума. При незначительном смещении (повороте) счетчика кристалл независимо от ширины (т.е. степени дефокусировки) дифрагированного луча выходит из отражающего положения.

Для уменьшения геометрического уширения в нашей лаборатории применен кристалл-анализатор (монокристалл кварца размером $50 \times 20 \times 3$ мм). Кристалл-анализатор жестко крепится на кронштейне, несущем сцинтилляционный счетчик, и устанавливается таким образом, что при выходе кронштейна на направление дифрагированного луча кристалл оказывается под собственным брэгговским углом к этому направлению. При этом весь дифрагированный луч, независимо от его ширины (т. е. степени дефокусировки), попадает в счетчик, так как окно последнего открыто полностью. При незначительном смещении (повороте) счетчика вместе с кристаллом-анализатором последний выходит из отражающего положения и

дифрагированный луч больше не регистрируется. Это позволяет получить очень малое инструментальное уширение дифракционных линий большой интенсивности при регистрации широких (дефокусированных) лучей. Геометрическое уширение, в основном, определяется горизонтальной расходимостью первичного пучка.

Рассмотренная схема реализована на основе гониометра ГУР-8, используемого в серийном дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновских лучей использована трубка БСВ-29 Cu с узким фокусным пятном (0,4 мм).

Описанные методики позволяют получать рентгенограммы тонких пленок в скользящем пучке:

- при неподвижном образце,
- по симметричной схеме,
- кривые качания при исследовании мозаичной структуры.

Отсутствие каких-либо дополнительных конструктивных деталей в окрестностях исследуемого образца позволяет проводить измерения при повышенных и пониженных температурах.

2.4. Расчет толщины анализируемого слоя

Существуют несколько геометрических схем фокусировки и конструкций установок для скользящего первичного луча. Во всех случаях рентгеновские дифракционные картины получаются с помощью монохроматического пучка, падающего под углом до 14° к поверхности исследуемого образца. В качестве примера рассмотрим установку, работающую по схеме Зеемана-Болина (ЗБ). В такой установке луч сфокусирован таким образом, что фокусы падающего и дифрагированного пучков лежат на границе дифракционного круга. Рентгеновским устройствам с фокусировкой по ЗБ свойственны ограниченные диапазоны

углов падения α и углов дифракции 2θ , а также конструктивная сложность, особенно системы ориентирования источника и детектора излучения в направлении на образец.

При схемы асимметричной съемки ($\alpha \neq \delta \neq \theta_0$) абсорбционный множитель A , определяющий поглощение рентгеновского излучения образцом толщиной d имеет вид:

$$A = \frac{s_0}{2\mu} \frac{\sin \delta}{\sin \alpha + \sin \delta} \left[1 - \exp \left(-\mu d \frac{\sin \alpha + \sin \delta}{\sin \alpha \sin \delta} \right) \right] \quad (4)$$

где μ - линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей, α - угол между падающим лучом и плоскостью образца, $\delta = 2\theta - \alpha$, s_0 - площадь сечение первичного пучка у образца. Для образца «бесконечной» толщины член в квадратных скобках в уравнении (4) равен единице. Тогда доля мощности пучка k , рассеянного слоем толщиной d :

$$k = \frac{I_d}{I_\infty} = 1 - \exp \left(-\mu d \frac{\sin \alpha + \sin \delta}{\sin \alpha \sin \delta} \right) \quad (5)$$

где I_d - мощность, рассеянная слоем толщиной d , I_∞ - мощность, рассеянная слоем «бесконечной» толщины.

При заданном k толщина анализируемого слоя определяется из выражения:

$$d = \frac{\ln(1-k)}{\mu} \frac{\sin \alpha \sin \delta}{\sin \alpha + \sin \delta} \quad (6)$$

Величина k , соответствующая максимальной глубине d_{\max} , с которой еще детектируется сигнал, определяется чувствительностью используемой аппаратуры и может быть найдена экспериментально. Например, при неизменных α и δ можно найти толщину фольги, покрывающей шлиф из другого материала, при которой отражения от шлифа уже не будут регистрироваться. Обычно, для оценки d_{\max} с точностью 10-15% (дифрактометр типа ДРОН и сцинтилляционный счетчик) можно принять $k = 0,95$.

Для оценки анализируемой толщины в методе скользящих лучей

необходимо знать значение линейного коэффициента μ для исследуемого вещества (см. выражение (1)). Пусть поперечное сечение рентгеновского пучка равно S , а плотность ослабляющего вещества ρ . Тогда показатель степени в (1) можно переписать следующим образом:

$$-\mu d = -\frac{\mu}{\rho} \frac{\rho S d}{S} = -\frac{\mu}{\rho} m \quad (7)$$

Произведение $\rho S d$ есть масса вещества в анализируемом объеме, а отношение $\frac{\rho S d}{S} = m$ -масса вещества, приходящаяся на единицу площади.

Величина μ/ρ является массовым коэффициентом ослабления и измеряется обычно в $\text{см}^2/\text{г}$. Введение массовых коэффициентов оказывается удобным, потому что при этом отпадает необходимость определять коэффициенты ослабления для всего бесконечного множества химических соединений, т.к. μ/ρ для сложных веществ очень просто определяется через μ_i/ρ_i для составляющих их элементов. Это возможно, потому что поглощение и рассеяние рентгеновских лучей осуществляется в основном внутренними электронами атома, состояние которых не зависит от того, входит атом в химическое соединение или нет.

Если обозначить через p_i весовую долю, которую i -ый элемент составляет от общего веса соединения, то поверхностная плотность для каждого элемента в отдельности будет равна $p_i m$. Тогда общее ослабление будет определяться произведением:

$$\prod_i \exp \left[-\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i p_i m \right] = \exp \left[-m \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i p_i \right] \quad (8)$$

Очевидно, что сумма, стоящая в показателе степени экспоненты, является массовым коэффициентом ослабления для сложного вещества:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i p_i \quad (9)$$

В случае, когда известна плотность исследуемого соединения ρ , для нахождения линейного коэффициента ослабления можно воспользоваться

формулой (9). Преобразуем формулу (9), умножив и разделив каждое слагаемое в показателе степени на A_i . Так как $p_i m$ – есть масса i -того элемента на 1 см^2 , то отношение $p_i m / A_i = n_i$ определит, очевидно, число атомов i -того элемента, приходящееся на 1 см^2 слоя.

$$-\mu d = -m \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i p_i = - \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \frac{m p_i}{A_i} A_i = - \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i n_i A_i \quad (10)$$

Выражение (10) удобно применять при исследовании тонких приповерхностных слоев в тех случаях, когда известна концентрация атомов n_i , приходящаяся на единицу площади. В случае ионно-лучевого синтеза это будет доза имплантации, которая известна для каждого эксперимента. При этом предполагается, что все имплантированные атомы участвуют в дифракции.

2.5. Полное внешнее отражение

Хотя, в общем случае, рентгеновская дифракция не является методом, чувствительным к структуре поверхности, использование рентгеновского пучка под скользящими углами дает методу дополнительные преимущества при исследовании тонких приповерхностных слоев. Дело в том, что оптимальное соотношение «сигнал/шум» достигается при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла для **полного внешнего отражения**.

Согласно закону преломления Снеллиуса, соотношение между углами падающего и преломленного пучков записывается следующим образом:

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_r \quad (11)$$

где α_i и α_r – углы падения и преломления, соответственно, а n_1 и n_2 – абсолютные показатели преломления сред (см. рис.4.)

В отличие от видимого света, для которого коэффициент преломления

большинства материалов больше единицы, в случае рентгеновского излучения коэффициент преломления большинства материалов меньше единицы, хотя и незначительно (типичные значения отклонения от единицы $\sim 10^{-5}$). Показатель преломления зависит как от характеристик вещества, так и от длины волны излучения. В упрощенном виде эту зависимость можно записать в следующем виде:

$$n = 1 - \delta = 1 - 2,7 \times 10^{-8} (\sum Z_j / \sum A_j) \rho \lambda^2 \quad (12)$$

где Z_j и $\sum A_j$ – суммарный атомный заряд и суммарная атомная масса элементарной ячейки, соответственно, ρ – плотность вещества в г/см^3 , а λ – длина волны в нм.

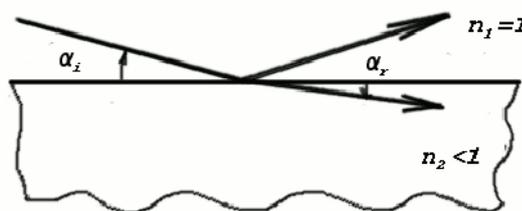


Рис.4. Преломление волны рентгеновского излучения на границе между вакуумом и материалом

Угол падения равен критическому $\alpha_i = \alpha_c$, когда $\alpha_r = 0$, то есть $\cos \alpha_c = n_2$, что для малых углов дает $\alpha_c = \sqrt{2} \delta$. Для длины волны рентгеновского излучения в районе 0,15 нм типичные величины критического угла лежат в диапазоне $0,2 - 0,6^\circ$.

Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких нанометров (например, для кремния эта глубина равна 3,2 нм, а для золота – 1,2 нм). В результате формируется так называемая исчезающая

волна, которая распространяется параллельно поверхности. Поэтому такая волна дает информацию о структуре поверхностного слоя.

Контрольные вопросы

1. Какими характеристиками оптической схемы съемки дифрактограммы и физическими свойствами изучаемого объекта определяется толщина исследуемого слоя?
2. Какими способами можно реализовать метод скользящих лучей? В чем преимущества и недостатки используемых методов?
3. Как зависит толщина анализируемого слоя от угла падения первичного пучка на образец?
4. Почему полное отражение в случае световых лучей называется внутренним, а в случае рентгеновских внешним?

Задание

1. По формуле (6) рассчитать зависимость глубины проникновения рентгеновских лучей для заданной структуры подложка - тонкая пленка.
2. При помощи специального клея закрепить образец в глубокой кювете для рентгенодифракционных измерений, тщательно соблюдая параллельность поверхности образца и верхнего края кюветы.
3. Снять дифрактограммы по схеме Брэгга-Брентано и по схеме скользящего пучка при различных углах падения для заданного образца с тонкой пленкой.
4. По углу падения первичного пучка, при котором начинает наблюдаться дифракционная картина от подложки, на которую нанесена тонкая пленка, оценить толщину тонкой пленки, используя формулу (6).

5. Определить параметры кристаллической структуры тонкой пленки.
6. Измерить ширину линий от подложки в спектрах, полученных в геометрии Брэгга-Брентано и в скользящей геометрии. Оценить вклад в уширение, обусловленный расфокусировкой дифрагированного пучка в скользящей геометрии.

Литература

1. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961.-863 с.
2. Физика твердого тела: Лабораторный практикум/Под ред. Проф. А.Ф.Хохлова. Том1. –Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2000.- 360 с.
3. К. Оура, В.Г.Лифшиц, А.А.Саратин, А.В.Зотов, М.Катаяма. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006.- 490 с.
4. Н.И.Штыпуляк, И.И.Якимов, В.В.Литвинцев. Рентгенодифрактометрические исследования структуры приповерхностных слоев в параллельных скользящих лучах.- ПТЭ.- 1988.- №5. - С.181-184.
5. Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. Рентгеновская дифрактометрия.- М.: Физматгиз, 1963. - 380 с.
6. Н.Д. Малыгин, А.Ф. Щуров, Т.А. Грачева. Метод рентгеноструктурного исследования сверхпроводящих пленок. Заводская лаборатория.-1992.-Т.58. № 9.- С. 32-34.
7. О. К. Колеров, В. Д. Юшин, В. Т. Скрыбин. Рентгеноструктурный метод неразрушающего послойного исследования поликристаллов. Заводская лаборатория.-1987.- № 12.- С. 44-49.
8. Е.В. Шелехов, А.Н. Иванов, Е.И. Фомичева. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения. Заводская лаборатория.- 1989.- №12.- С. 41-47.