

连续过渡型多晶物相深度分布的 X射线衍射测试方法*

骆 建 殷 宏 陶 琨

(清华大学材料科学研究所, 北京 100084)

(1994年9月1日收到)

提出了以X射线衍射测量连续过渡型多晶物相深度分布的方案。该方案在入射角大于全反射角的常规条件下, 实现了严格的真实尺度下的物相定量深度分布测量。以计算谱对方法及程序的正确性进行了验证, 并用实际样品对方法的可行性进行了验证。

PACC: 6110F

1 引 言

在日益发展的薄膜、薄膜反应、表面处理等课题研究中, 分析表面物相的生成和分布是很有益处的。自80年代中期以来, 采用非对称X射线衍射进行此方面的多晶样品的研究工作不少, 其原理是利用较小的角度入射, 以提高表层分析的灵敏度。在某些方面, 它取得了很大的成功, 如 Toney 等人^[1]以此方法证实了 TEM 未能发现的 γ 氧化铁表面存在的数纳米的 α 相, 所以掠入射和非对称衍射(当入射角大于全反射角时, 可称非对称衍射)近年来日益受到重视, 其中的一个重要方向是通过改变入射角度和X射线波长, 以取得不同深度信息。

有关深度分布方面的工作, 可以从不同角度进行分类, 一种是从定性或定量的角度进行分类。属于定性的一类工作, 虽然也可用深度分布一词, 但实际上只给出哪一层在上, 哪一层在下, 并没有给出物相含量随深度变化的具体数字和曲线^[2-4]。另一类则力图发展出定量的方法, 给出具体的含量-深度曲线。至今作者所见文献主要有四篇, 即文献[1, 5-7], 其中文献[5]采用同步辐射改变波长, 文献[1]和[6]基本是同一工作, 采用改变入射角的技术, 文献[7]是改变X射线管来改变波长。文献[6]用一个线性过渡区模型拟合 γ 氧化铁表面的 α 相, 结果发现膜厚为90 Å, 误差范围为15 Å, 过渡区为0 Å, 但误差范围达150 Å, 此结果并没有得到比膜厚多出多少信息。另外一种半定量分析的测量方法, 采用X射线的平均穿透深度作为深度尺度。定义有信息深度(X射线平均穿透深度等类似名词) $t = \sin \alpha / 2\mu \approx \alpha / 2\mu$, $t = \sin \alpha / \mu \approx \alpha / \mu$ 和 $t = 2 \sin \alpha / \mu \approx 2\alpha / \mu$ 三种, 其中 α 为入射角, μ 为线吸收系数。不同作者之间相差达4倍。实际上, 由于X射线的吸收是

* 国家自然科学基金部分资助的课题。

指数衰减的,参与衍射物质在不同深度时,单位量物质对衍射强度的贡献不同。在某一特定入射角度下,X射线所反映的信息在深度实际上是一个指数分布,故采用这种方法,不可能确定真实的深度尺度的定量分布。文献[1,5,7]均采用这一类方法,其中文献[5]研究了深度约为 6000 Å 的成分,用不同的晶面所得到的绝对差异达 70%;文献[7]用改变靶材(Cu,Mo,Co)的方法,总研究深度为 60 μm,由于只有三种波长,因而只给出了三个成份点。

要得到正确、严格的深度分布,只能严格按理论公式求解计算。本文的目的是建立一种新的 X 射线衍射(XRD)多晶分析方法。它用不同的入射角的 X 射线反映不同深度的物相,并在计算机上解出具有严格深度尺度的定量物相的深度剖面分布。

运用 X 射线衍射进行物相的深度分析,按所遇问题和所采取方法不同,可区分为两类:一是几十埃至数百埃的超薄膜,分析时采用掠入射,入射角小于或接近临界全反射角;在计算理论强度时,不能采用普通的运动学理论。二是分析数百埃到数微米的范围,这类问题一般采用数度的人射角入射。本文重点探讨第二类问题。

2 方案与原理

从实验方案的选用上来考虑,对于普通的无织构样品,可以用一般的小角入射平行光束法测量数据。由运动学理论,平行光束法的理论强度为

$$I_{A,\alpha,\theta} = K_{\alpha,\theta} \cdot Q_{A,\theta} \int_0^\infty V_A(x) \cdot \exp(-\gamma \cdot Y(x)) dx, \quad (1)$$

$$Y(x) = \int_0^x \sum_{A'} \mu_{A'} \cdot V_{A'}(x) dx, \quad (2)$$

$$\gamma = 1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta - \alpha), \quad (3)$$

其中 α 为入射角, x 为深度, θ 为 Bragg 角, μ 为线吸收系数, A 为物相代号, A' 为各物相, $V(x)$ 为体积分,为深度的函数,一般可写成分段函数的形式, Q 为相应的对称衍射几何的无穷厚样品的积分强度公式中除吸收系数项以外的部分, K 为几何因子,可由标样确定。

具体分析时,首先根据总体情况及分析要求,确定各物相使用的衍射线和入射角范围,然后变化此入射角,并测各物相的相关衍射线,求其积分强度,得到的数据再进行计算机拟合计算。

计算机拟合计算基于如下方法,设定一个假设的初始物相深度分布,由这个分布,计算出不同入射角下的理论计算强度,和实验强度相比较,求其偏差,并对假设的深度分布进行比较,调整,再比较,再调整,如此迭代。当两者在误差范围内一致时,即可认为所得的深度分布即为实际的物相深度分布。其解算方法一般可由非线性最小二乘法或线性约束最优化方法来实现^[6]。为此,须选定一个目标函数。目标函数 RE 应有下述特征:当设定物相分布与实际分布一致时,如不考虑实验误差,应有 $RE = 0$;当 RE 趋向于零时,设定的物相分布应连续一致且稳定地趋向实际分布。目标函数的选择,原则上有很大自由度,其选择的好坏直接关系到算法的稳定性。当一次测量所有的物相时,可把各相含量加和为 1 作为约束条件,当一次只测量其中部分物相时,可把各相含量加和小于 1 作为

约束条件;根据目标函数中是否包含 B-B 法的积分强度,又可区分不同的方法。

目前,大量物相的具体结构尚未完全确定,因而不能算出 Q 值,在这种情形下,除了采用不含 Q 的目标函数外,还可采用如下方法。

对于不同的 θ ,选用不同的入射角,以保证 γ 相同,下述推导并不困难:

$$\frac{I_{A, \theta, A}^{\alpha, A, \theta}}{Q_{A, \theta} \cdot K_{\alpha, A}^{\theta}} = \int_0^{\infty} V_A(x) \cdot \exp(-\gamma_n \cdot Y(x)) dx \quad n=1, 2, \dots \quad (4)$$

$$\sum_A \frac{I_{A, \theta, A}^{\alpha, A, \theta}}{Q_{A, \theta} \cdot K_{\alpha, A}^{\theta}} \cdot \mu_A = \int_0^{\infty} \sum_A (\mu_A \cdot V_A(x)) \cdot \exp(-\gamma_n \cdot Y(x)) dx \quad n=1, 2, \dots \quad (5)$$

从(2)式得

$$\sum_A V_A(x) \cdot \mu_A = Y'(x), \quad (6)$$

$$\int_0^{\infty} \sum_A (V_A(x) \cdot \mu_A) \cdot \exp(-\gamma_n \cdot Y(x)) dx = \int_0^{\infty} \exp(-\gamma_n \cdot Y(x)) Y'(x) dx = \frac{1}{\gamma_n}, \quad (7)$$

于是有

$$\sum_A \frac{I_{A, \theta, A}^{\alpha, A, \theta}}{Q_{A, \theta} \cdot K_{\alpha, A}^{\theta}} \cdot \mu_A = \frac{1}{\gamma_n} \quad n=1, 2, \dots \quad (8)$$

这是一组 $1/Q$ 的线性方程,可由最小二乘法解出。

对于有织构的样品还须考虑织构的影响。这需要特殊的衍射方案,在改变入射角的同时消除织构的影响,有关研究工作正在进行中。

$V(x)$ 也不限于分段函数形式,可采用各类不同的分布函数来拟合。这实际上是假定物相分布服从某种物理模型,这可以根据相关的材料物理规律来设定。一般而言,这种假定是合理的,也是有用的。例如,对于表面化学热处理的样品而言,采用误差函数来估计其相分布是合理的,在表面相为 A , 内层相为 B 时,有

$$V_r(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \phi\left(\frac{x-t}{\sqrt{2}\sigma}\right), \quad (9)$$

$$V_{r'}(x) = 1 - V_r(x), \quad (10)$$

其中 t 和 σ 为相应的参数, t 为表面层的厚度, σ 为两相混合区的标准宽度。

3 计算机模拟计算

在实验验证该方案可行性之前,首先在计算机上模拟进行了初步验证。假设一个三相共存,且有一定深度分布的体系,用计算机理论计算出它在不同入射角下衍射峰的积分强度,再采用该方法解算物相的深度分布。计算证明了这一算法的有效性。其深度分辨率约为 $100 \text{ \AA}$, 有效分析深度为 $1/\mu$ 的数量级,其中 μ 为线吸收系数。

进一步的工作研究了在一定的误差条件下算法的稳定性。将计算的理论积分强度值给一个随机的波动,再进行解算,发现在误差较小时,算法是稳定的,误差较大时,则有可能得到完全不同的分布。具体误差限根据相数、各相的吸收系数和物相分布不同而异。一般说来,要求实验误差小于 $5\% - 10\%$ 。

4 实验验证

采用渗氮低碳钢样品进行了验证性测试, 实验在日本理学 D/Max-RB 型 X 射线衍

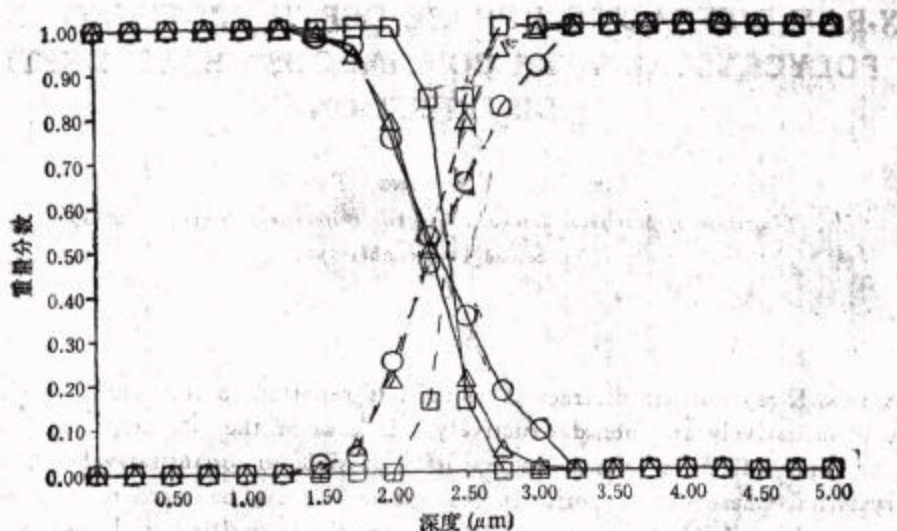


图1 X射线衍射物相深度分布测量结果 ○为采用无模型方法; △为采用误差函数分布法; □为采用自动计算Q值法; —为γ相; - -为γ'相

射仪上进行, 采用平行光束附件 (或称薄膜附件), 入射角分别为 1° , 2° , 3° , 5° , 8° , 10° 和 θ° .

除基体相 α 外, 样品表层中含有 γ , γ' 两相. 采用无模型、误差函数分布模型、 Q 值未知三种方法计算了表面两相 γ , γ' 的深度分布, 其结果示于图 1, 与 SEM 观察一致. SEM 的结果示于图 2.

在使用此方法测试块状样品时, 应特别注意样品边缘处的基体衍射. 尤其是在表层较厚时, 由于 X 射线的穿透能力不足, 表层的吸收可使下层的衍射强度下降几个数量级, 如样品边缘处有圆角暴露在 X 射线中而产生埋层衍射 (未经表层吸收), 将造成很大的误差.

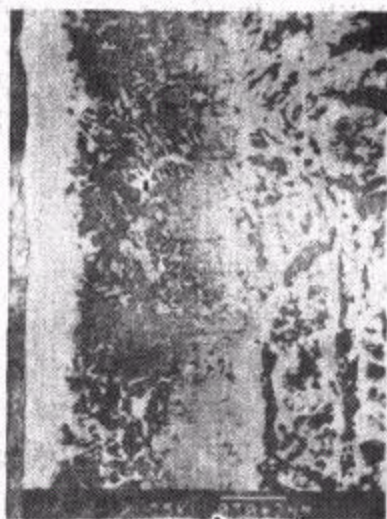


图2 SEM 断面图 γ 相存在于约 0—2 μm; γ' 相存在于约 2—10 μm

- [1] M. F. Toney *et al.*, *J. Mater. Res.*, 3(2) (1988), 351.
- [2] R. D. Tarey, *Rigaku J.*, 4(1987), 11.
- [3] Cong Qiuzi, *J. Appl. Cryst.*, 25(1992), 582.
- [4] Q. Z. Cong, D. Y. Vu, L. J. Wen and F. Q. Zhang, *Thin Solid Films* 213(1992), 13.
- [5] F. Pons, S. Megtert and J. C. Pivin, *J. Appl. Cryst.*, 21(1988), 197.

- [6] T. C. Huang, *Adv. X-Ray Anal.*, **33**(1990), 91.
[7] A. V. Riessen, B. H. Oconnor, *Adv. X-Ray Anal.*, **35**(1992), 169.
[8] 何旭初等, 线性约束最优化(南京大学出版社, 1986).

X-RAY DIFFRACTION PHASE DEPTH PROFILING FOR POLYCRYSTAL WITH CONTINUOUS PHASE DEPTH DISTRIBUTION

LUO JIAN YIN HONG TAO KUN

(*Institute of Materials Science, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(Received 1 September 1994)

ABSTRACT

A new X-ray powder diffraction method is reported to test phase depth distribution quantitatively and non-destructively. In case of the incident angle is larger than the total reflection critical angle, it is possible to quantitatively measure the polycrystalline phase depth profile in real scale. It can be used to the sample of continuous phase depth distribution. The method was verified with computer simulation and experiment of practical sample.

PACC: 6110F