

X 射线衍射多晶谱计算机深度层析 技术探索*

骆 建 陶 琨

(清华大学材料科学研究所, 北京 100084)

(1994年9月1日收到)

提出了一种可用于将来自不同真实深度处的X射线衍射谱信息各自分离出来的技术方案, 可以得出不同深度处的衍射强度、峰位和线形。该方法是定量和无损的, 并且其深度尺度是真实尺度。此外并提出了吸收深度的概念。这一技术可称为直接法X射线衍射计算机深度层析技术, 其可行性用Ni/Mo双层膜样品进行了初步验证。该方法可应用于定量无损地测量峰形、峰位和峰强的深度剖面, 并有可能用于界面层分析。

PACC: 6110F; 6890

1 引 言

发展各类表层分析技术一直是材料科学研究中的一个重点领域。但大多数非破坏性表层分析技术只能得到近表面一定范围的信息的综合反映^[1,2], 因此, 发展一种技术用以分解来自不同深度的结构信息是很有益处的。

近年来, 在利用X射线多晶衍射进行深度分布分析方面有一些研究工作, 其原理是利用不同入射角入射, 以获得不同深度的信息, 但不提供深度分布曲线, 因此属定性分析。一种半定量分析的测量方法是用X射线的平均穿透深度作为深度尺度。这类方法可应用于物相、结晶度、应力等多种深度分布的分析, 但由于在某一特定入射角度下, X射线衍射所反映的是沿深度而单调指数衰减的信息的综合, 故采用这种方法, 所得到的并非是某深度处的信息, 其深度的概念也不是在真实尺度上的, 是不严格的, 因而也不能得出真正定量的深度分布。有关的讨论可见于文献[3]。

本文提出一种类似于深度CT的技术, 尽管其算法与普通CT不太相同, 但是它能达到把叠加在一起的来自不同深度的X射线衍射谱信息分解的目的。这种方法依赖于采用不同入射角的衍射反映深度的信息, 并通过计算机技术解析出来自某一特定的深度的小薄层的X射线衍射谱。通过不同深度处的谱, 不仅可以作各类深度分析, 而且有利于表面、界面的分析, 从而进行更为细致的定性、定量研究。由于是直接解析而非拟合, 此方法可称之为直接法X射线衍射多晶谱的计算机深度层析技术。

* 国家自然科学基金部分资助的课题。

2 基本方案

根据样品的大体情况,对各个物相均选定其某一衍射线为测量对象,并确定非对称 X

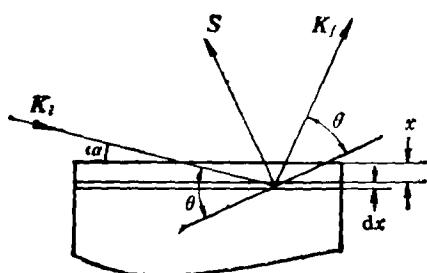


图1 衍射几何示意图

射线衍射入射角的大体范围。在不同入射角下,使用平行光束法测量各物相的所用衍射线,以获得来自不同深度的基本信息。在入射角大于全反射临界角,要求深度分辨率大于相干散射区的情形下,衍射信息可表示如下:如图1,以样品外形方向为坐标系。 k_i 为入射波矢, k_f 为衍射波矢, α 为入射角, s 为衍射晶面法线, θ 为衍射角, x 为深度,则有

$$I_{\text{all}}(k_i, k_f) = A \cdot \int_0^{\infty} I(x, k_i, k_f) e^{-\gamma \cdot Y} dx, \quad (1)$$

其中

$$Y = Y(x) = \int_0^x \mu(x) dx, \quad (2)$$

其中 $I_{\text{all}}(k_i, k_f)$ 为相应的实验衍射强度, $I(x, k_i, k_f)$ 为来自距样品表面深度 $x-x+dx$ 之间的小薄层处的单位厚度的衍射能力(即不考虑吸收也不考虑下述 A 因子时的衍射强度), $\mu = \mu(x)$ 为线吸收系数, $\gamma = \gamma(k_i, k_f)$ 为一个可以计算的衍射几何因子, A 为一个平行光束法的几何因子,它与实验条件有关,也与 k_i 和 k_f 有关,但与组织结构的深度分布无关,因此可由实验测得。

由图1可知, $\alpha = \alpha(k_i)$, $s = s(k_i, k_f)$, $\theta = \theta(k_i, k_f)$, 并且 $I(x, k_i, k_f)$ 只与深度、 θ 和 s 有关,故可写为 $I(x, \theta, s)$, 因此,在一定的 k_i 的条件下(α 一定), (1)式也可写成

$$I_{\text{all}}(k_i, k_f) = A \cdot \int_0^{\infty} I(x, \theta, s) e^{-\gamma x} dx. \quad (3)$$

为便于在计算机上解析,方程(3)可写成离散形式:

$$I_{\text{all}}(k_i, k_f) = A \sum_n I_n(\theta, s) C_n(k_i, k_f), \quad (4)$$

其中

$$C_n(k_i, k_f) = \int_{x_{n-1}}^{x_n} \exp\left[-\gamma \int_0^x \mu(x) dx\right] dx, \quad (5)$$

n 为薄层的深度序号。在 $\mu(x)$ 已知的情况下, C_n 是可以计算的。

对于无择优取向的样品并在采用常规非对称衍射的情况下, s 与强度无关,而 k_i 和 k_f 只决定于 α 和 θ , 因此(4)式可写成

$$I_{\text{all}}(\alpha_i, \theta) = A_i \sum_j I_n(\theta) \cdot C_n(\alpha_j, \theta), \quad (6)$$

其中 i 为变化的人射角的序号。例如总共只两层,并只取 α_1 和 α_2 两个人射角,则由(6)式有

$$I_{s11,\alpha_1} = A_1[I_1(\theta) \cdot C_1(\theta, \alpha_1) + I_2(\theta) \cdot C_2(\theta, \alpha_1)], \quad (7)$$

$$I_{s11,\alpha_2} = A_2[I_1(\theta) \cdot C_1(\theta, \alpha_2) + I_2(\theta) \cdot C_2(\theta, \alpha_2)]. \quad (8)$$

如设 $\mu(x)$ 已知, 则上述方程为线性方程组: $I_1(\theta)$ 和 $I_2(\theta)$ 可求解如下:

$$I_1(\theta) = [I_{s11,\alpha_1} \cdot C_2(\theta, \alpha_2)/A_1 - I_{s11,\alpha_2} \cdot C_2(\theta, \alpha_1)/A_2]/\Delta, \quad (9)$$

$$I_2(\theta) = [I_{s11,\alpha_2} \cdot C_1(\theta, \alpha_1)/A_2 - I_{s11,\alpha_1} \cdot C_1(\theta, \alpha_2)/A_1]/\Delta, \quad (10)$$

其中

$$\Delta = C_1(\theta, \alpha_1) \cdot C_2(\theta, \alpha_2) - C_1(\theta, \alpha_2) \cdot C_2(\theta, \alpha_1). \quad (11)$$

实际需分更多层数, 同样以线性方程组求解。考虑到不适定的问题, 用正则化最小二乘法求解为佳^[4]。

对于有择优取向的样品, $I_s(k_i, k_f)$ 不仅是深度和 θ 的函数, 也是 s 的函数。而且此时 $I_s(k_i, k_f) = I_s(\theta, s)$, 即只是深度、衍射角 θ 和衍射面法线的函数。而固定上述三个参数后, k_i, k_f 仍有一定的选择自由度。从而可以由(5)式按需要改变不同的 k_i, k_f (改变 α), 以获得一组有效的方程组。用与上述类似的方法, 即可解出 $I_s(\theta, s)$ 。

如前所述, 所得到的是已经排除了吸收因素和衍射几何因素影响的衍射能力, 因此其结果可直接用于定量分析。

3 吸收深度

上述求解都是基于 $\mu(x)$ 已知的假设, 可以适用于某些情况, 如表面淬火的马氏体和残余奥氏体共存的情况, 以及已知物相膜层厚度求解线位和线形的深度分布的情况。如果 $\mu(x)$ 未知, 则可以用下述几种方法解决。

1. 进行真实尺度上的定量物相深度分布分析, 具体可参见文献[3]。用此方法所测得的数据即可进行。由其结果可以得到 $\mu(x)$, 则可以求解。

2. 引入吸收深度的新概念, 定义

$$Y(x) = \int_0^x \mu(x) dx \quad (12)$$

为吸收深度, 定义

$$I^*(Y) = I(Y(x))/\mu(x), \quad (13)$$

于是有

$$I_{s11} = A \cdot \int_0^\infty I^*(Y) \cdot e^{-\tau Y} dY. \quad (14)$$

用类似上述的方法, 可求解上面的方程, 而不须知道 $\mu(x)$ 。

Y 是一个无量纲的物理量, 其物理意义是 X 射线垂直入射时由表面到相应深度处的衰减倍数的自然对数值。它是深度的单调递增函数。可以证明, 对于固定的样品, 由深度到吸收深度的数学变换具有可加性, 因此也可作为一种表示深度的标度。其作用类似于 AES 纵向成分分析中的溅射时间。在吸收系数为常数时, 吸收深度与深度成正比。多数情况下, 如在分析多层膜时, 由迭代法不难从吸收深度得到深度。一般而言, 其迭代计算应比被认为是具有真实深度尺度的 RBS 分析法中的能量损失参量的迭代计算简单。

3. 在某些情况下, 由于上述 Y 的特性及类似于 AES 分析中的溅射时间, 直接使用吸

收深度 Y 作为深度标度是可行的。这时,所解得的强度不同于实际强度,不再具有原来的定量意义,但衍射的峰位和峰形仍是真实的。在诸如界面反应和其它一些主要涉及峰形、峰位的分析中,用吸收深度定量,即使不迭代算出真实的深度也可得到不少有价值的结果。

4 可行性实验

用有择优取向的 $\text{Ni}(4000 \text{ \AA})/\text{Mo}(5000 \text{ \AA})$ 的双层薄膜样品进行了可行性验证。实验在日本理学 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪上进行(其控制及数据处理均已改由 IBM-PC 进行)。由于所测样品有择优取向,所以使用经改造过的具有两个自由度的全部由计算机控制的步进驱动附件,以

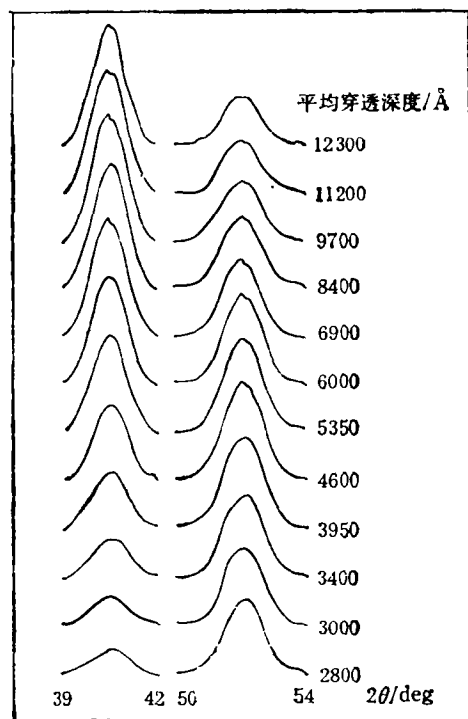


图2 Ni/Mo 双层膜 X 射线衍射测试原始数据 图中标出各个谱由入射角算出的平均穿透深度

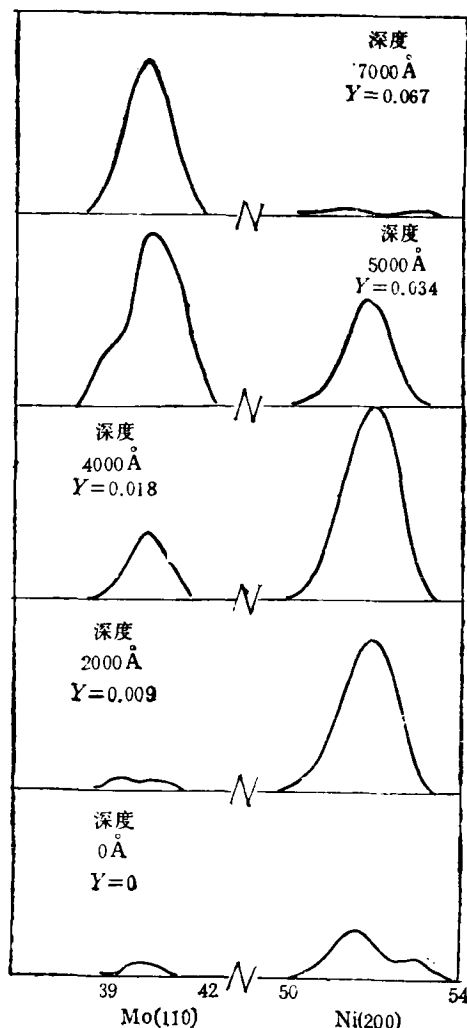


图3 X 射线衍射谱计算机深度层析结果 Y 为吸收深度

达到消除择优取向影响的目的。在不同的人射和出射波矢的条件下(等效于不同的人射角)测量了 $\text{Mo}(110)$ 和 $\text{Ni}(200)$ 衍射线,结果如图2。经 X 射线衍射谱计算机深度层析

处理,结果如图 3 所示,其中以 $\text{\AA}$ 为单位者为真实深度。

由图 2 可以看出,随着入射角的增大, Ni 峰逐步增强而后逐步减弱; Mo 峰逐步增强而后停滞。这是膜的实际厚度,入射线在膜中的实际行程,参与衍射的物质的数量等因素共同作用的结果。是符合规律的。

图 3 示出膜层的分布情况。Ni 膜的厚度比设计值略大,表面由于氧化或/和表面粗糙的原因, Ni 峰较低,界面处两峰共存,有可能是薄膜的粗糙度所致。

对于图 3 中表面和 $2000 \text{\AA}$ 的 Mo 峰处和 $7000 \text{\AA}$ 的 Ni 峰处有微弱的强度的现象讨论如下: 图 3 是由 12 个方程的方程组求解而得,其中每个强度均有误差(如不可避免的计数统计误差 $I = I \pm \sqrt{I}$ 等)。在求解过程中必然有误差的积累,即使用最小二乘法也不可能彻底消除,因此上述几处的强度不可能正好为零,必然有一定的正或负偏差。作者估计表面处 Ni 的强度起伏也是由此而产生。作者认为,由于是初次设计此实验技术和算法,所改造的仪器的机械加工精度也还不够高,所以结果还不够准确,一些细节尚难以作出分析结论。需要进一步提高实验数据的准确度和研究算法以减小结果的误差。但作为初次验证,已证实此方法是成立的,能直接解出不同深度处的衍射谱。

[1] C. A. Evans, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975), 144.

[2] G. Gergely *et al.*, *Vacuum*, 36 (1986), 471.

[3] 骆建、殷宏、陶琨,本刊本期。

[4] A. V. Tikhonov *et al.*, *Ill-posed Problem in Nature Sciences* (MIR Publisher, Moscow, 1987).

COMPUTER DEPTH PROFILING ANALYSIS METHOD FOR X-RAY DIFFRACTION POLYCRYSTALLINE PATTERNS

LUO JIAN TAO KUN

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

(Received 1 September 1994)

ABSTRACT

A new method to extract X-ray polycrystalline diffraction patterns diffracted from different depth in real scale is presented. In this method the X-ray polycrystalline diffraction data of surface layer are collected at different incident angles, and then the X-ray diffraction patterns diffracted from thin sheets at different depth are extracted directly by some special mathematical method. So the depth profiles of peak intensity, peak position and line profile can be obtained quantitatively and nondestructively. The algorithm was deduced in theory, and the feasibility of this method was primarily tested with a Ni/Mo film sample with preferred orientation. This method has the prospective application in the area of the thin films and its reactions, interface and surface processing studies.

PACC: 6110F; 6890