

# 用同步辐射小角衍射方法 研究多层膜周期结构

王 俊 崔明启 徐文轩 黄宇管

王德武 刘建飞 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

1992年10月30日收到

## 摘 要

用磁控溅射方法制备的 W/Si、Nb/Si 多层膜在北京正负电子对撞机同步辐射装置衍射实验站进行了掠入射 Bragg 衍射实验,对多层膜结构的周期性、周期厚度、组分等进行了分析,并与模拟计算结果进行了比较。

**关键词** 同步辐射,磁控溅射,多层膜,小角衍射,结构分析。

## 1 引 言

随着科学技术的发展,软 X 光(一般定义为  $1\text{nm} \leq \lambda \leq 30\text{nm}$ ) 在光学、材料、生物、天文、微电子学及同步辐射等领域逐渐显示出极大的应用前景。近十几年国际上兴起的软 X 光多层膜研究就是该学科主要研究方向之一。用相间的高、低吸收材料制成的周期或非周期多层膜可使软 X 光象可见光一样进行反射、聚焦、成像等。发展至今,多层膜材料制备及研究取得了相当大的进展,其应用也得到广泛的发展,由多层膜材料制备的软 X 光单色器<sup>[1]</sup>、偏振元件<sup>[2]</sup>等都已进入实用阶段。同步辐射光源的优越特性,更进一步推动了多层膜研究的发展。

多层膜性能的优劣一般主要取决于其周期结构(非周期结构除外),周期要求稳定、均匀,界面要求平滑、清晰。小角衍射方法可定性分析周期性,定量分析周期厚度和界面平滑程度,通常均在转靶( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $0.154\text{nm}$ ) X 光机上进行这方面的研究。但由于 X 光机光通量不够大,能量分辨不够好,很难得到完整或精确的信息。同步辐射光源具有通量大、亮度高、频谱连续可调等优点,非常适合于进行这方面的研究。我们在北京正负电子对撞机同步辐射装置衍射实验站(4B9A 束线)对自制的多层膜样品进行了小角衍射实验,观察到十级衍射峰的实验结果。

## 2 样品制备与实验

样品制备在超高真空多靶磁控溅射仪<sup>[3]</sup>上进行,其本底真空可达  $3 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ,大大

减少了杂质及其他气体影响。溅射仪可同时装三块不同靶材,工作在射频、直流两种工作模式。样品制备方法是让衬底依次通过各个靶下方,溅射时间由计算机严格控制,以确保各层厚度的准确性和周期重复性。该方法的优点是膜与衬底附着力强,膜层致密,非常适宜软X光多层膜制备。软X光多层膜每层厚度一般在十几至几十埃,因此膜厚控制是至关重要的。在实验中采用椭偏仪离线测厚,进一步用台阶仪和透射电镜定标,得到精确的溅射速率,由计算机控制时间达到控制膜厚的目的。

多层膜样品衬底为超光滑表面的K9玻璃或硅片,表面粗糙度平均偏差 $<1\text{nm}$ 。衬底表面用蒸馏水、无水乙醇反复擦拭、蒸煮、冲洗,表面清洁后直接送样品预备室。现有三种靶材,分别为Nb(99.999%)、W(99.995%)、Si(99.9999%),靶面尺寸 $\phi 100$ ,衬底最大尺寸 $\phi 50$ ,可确保衬底处于均匀区以内,溅射时衬底以每分钟30圈速度自转,以保证镀膜的均匀性。溅射时充以氩气,压强为 $1\text{Pa}$ 。我们研制了不同材料(W/Si、Nb/Si)、不同衬底(Si(111)、K9玻璃)、不同周期的多种样品。本文重点报道对40周期的W/Si样品的研究,制备该样品时W溅射速率为 $0.73\text{nm/s}$ ,Si溅射速率为 $0.44\text{nm/s}$ ,每周期约 $8.85\text{nm}$ ,总厚度约为 $0.354\mu\text{m}$ 。为克服衬底不平整度带来的影响,在衬底表面镀制了约 $20\text{nm}$ 的缓冲层。

实验在北京同步辐射装置(BSRF)4B9A束线X射线衍射站六圆衍射仪上进行。4B9A束线是一条聚焦类型的单色光束线,单色器为Si(111)双晶单色器,能量范围为 $3-7\text{KeV}$ ,分辨率 $(\Delta E/E)$ 为 $2 \times 10^{-3}$ 。实验中入射波长为 $0.2075\text{nm}$ ,角度扫描范围: $\theta = 0.5^\circ-8.5^\circ$ ,单色器与样品间垂直狭缝小于 $0.1\text{mm}$ ,为克服杂散光影响,在样品与探测器间加一准直孔( $\phi 0.2$ )。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 调制周期 $d$ 的计算

X射线在真空中的折射率为1,但在物质中的折射率比1略小,复折射率为:

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

$$\delta = M\gamma_e\lambda^2(f_0 + f')/2\pi, \quad (1b)$$

$$\beta = M\gamma_e\lambda^2 f''/2\pi = \mu\lambda/4\pi, \quad (1c)$$

式中 $M$ 为物质单位体积中的电子数, $\gamma_e$ 为经典电子半径, $f_0$ 为正常的原子散射因子, $f'$ 、 $f''$ 分别是反常色散修正的实部和虚部。 $\mu$ 是物质的线性吸收系数, $\lambda$ 是入射X射线的波长。

对多层非晶膜,由于周期 $d$ 较大,衍射角 $\theta$ 很小,折射率修正的影响不可忽略。R. W. James<sup>[4]</sup>给出的对 $\theta$ 角的修正为:

$$\Delta\theta_B = \bar{\delta}/\sin\theta_B \cdot \cos\theta_B, \quad (2)$$

$\bar{\delta}$ 为两种组元的 $\delta_A$ 、 $\delta_B$ 在一个周期里的平均值,用下式表示:

$$\bar{\delta} = x\delta_A + (1-x)\delta_B, \quad (3)$$

$$x = d_A/(d_A + d_B), \quad (4)$$

式中

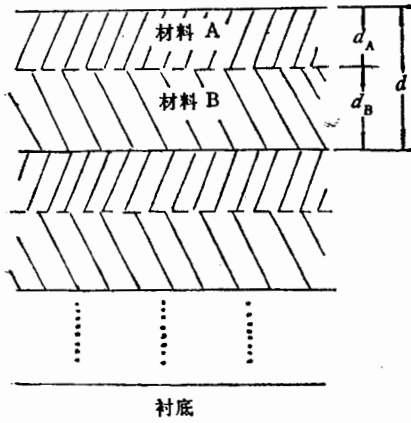
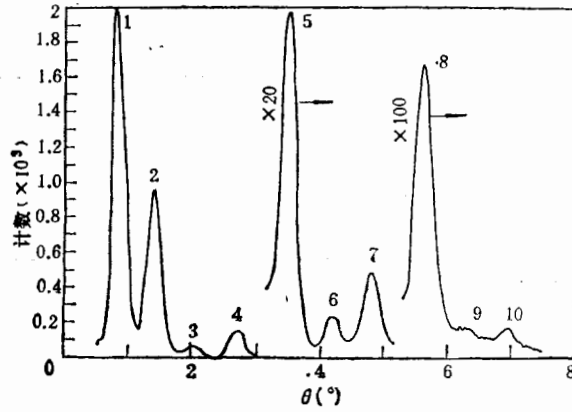


图 1 软 X 光多层膜结构示意图

图 2 6#样品的小角衍射谱图  
(W/Si,  $N = 40, d = 8.85 \text{ nm}$ )

其中  $d_A, d_B$  分别为两组元的厚度, 调制周期为  $d = d_A + d_B$ , 如图 1 所示.

在式 (2) 中,  $\theta_B$  为实验所得的衍射峰位.  $\theta_B - \Delta\theta_B$  为修正后的 Bragg 角, 满足

$$m\lambda = 2d \sin(\theta_B - \Delta\theta_B), \quad (5)$$

式中  $m = 1, 2, 3, \dots$ , 为衍射级次.

为消除实验中零点校准带来的  $\theta$  角的系统误差, 可由任意两衍射峰位之差来计算  $d$  值. 对任意两峰, 考虑到折射率的修正和零点的偏差, 式 (5) 可写为:

$$2d \sin(\theta_m - \Delta\theta_m - \Delta\theta_0) = m\lambda, \quad (5a)$$

$$2d \sin(\theta_{m-j} - \Delta\theta_{m-j} - \Delta\theta_0) = (m-j)\lambda, \quad (5b)$$

$\Delta\theta_m$  为  $\theta_m$  的折射率的修正项,  $\Delta\theta_0$  为零点偏差,

$$\Delta\theta_m = \frac{2\bar{\delta}}{\sin 2(\theta_m - \Delta\theta_0)}, \quad (5c)$$

$$\Delta\theta_{m-j} = \frac{2\bar{\delta}}{\sin 2(\theta_{m-j} - \Delta\theta_0)},$$

令

$$Y_m = \theta_m - \Delta\theta_0, \quad Y_{m-j} = \theta_{m-j} - \Delta\theta_0,$$

则

$$Y_m - \frac{2\bar{\delta}}{\sin 2Y_m} = \arcsin \frac{m\lambda}{2d},$$

$$Y_{m-j} - \frac{2\bar{\delta}}{\sin 2Y_{m-j}} = \arcsin \frac{(m-j)\lambda}{2d}. \quad (6)$$

解上述超越方程, 可得  $\Delta\theta = \theta_m - \theta_{m-j}$  与  $d$  的关系.

对于高次衍射, 由于角度较大, 折射率的修正可以略去的话, 则可以直接得到  $\Delta\theta$  与  $d$  的表达式. 在此情况下, 选取两相邻的高次衍射峰, 有

$$2d \sin(\theta_m - \Delta\theta_0) = m\lambda,$$

$$2d \sin(\theta_{m-1} - \Delta\theta_0) = (m-1)\lambda,$$

$$\Delta\theta = \theta_m - \theta_{m-1} = \arcsin \frac{m\lambda}{2d} - \arcsin \frac{(m-1)\lambda}{2d},$$

$$\sin \Delta\theta = \frac{m\lambda}{2d} \sqrt{1 - \frac{(m-1)^2\lambda^2}{4d^2}} - \frac{(m-1)\lambda}{2d} \sqrt{1 - \frac{m^2\lambda^2}{4d^2}}.$$

令

$$Z_m = 4\sin^2\Delta\theta d^2,$$

则

$$Z_m^2 - 2\lambda^2(2m^2 - 2m + 1)Z_m + \lambda^4[(2m-1)^2 + 4\sin^2\Delta\theta(m-1)^2m^2] = 0,$$

得到

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\Delta\theta} [(2m^2 - 2m + 1) - 2m(m-1)\cos\Delta\theta]^{1/2}. \quad (7)$$

### 3.2 多层膜的结构分析

图2是6#样品(W/Si)的衍射结果,从图中可看到十级衍射峰,其他样品同样也得到很好的结果,这里只对6#样品作结构分析.

由于制备的是非晶多层膜,所以本文的模拟计算是基于运动学衍射理论的<sup>[9]</sup>. 反射强度  $I$  由下式给出:

$$I = I_e \left| \sum_{j=1}^N A_j e^{iq_z j d} \right|^2, \quad (8)$$

式中  $q_z$  为衍射矢量的  $z$  分量,  $q_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ ,  $\theta$  为 Bragg 角,  $N$  为周期数,  $I_e$  为单个电子对 X 光的散射强度,

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2\phi}{2}, \quad (9)$$

其中  $I_0$  为入射到电子上的 X 射线强度,  $R$  为散射强度的探测距离,  $\phi$  为探测方向与入射方向的夹角,  $\frac{1 + \cos^2\phi}{2}$  为偏振因子,由于同步光偏振性能非常好,所以偏振因子接近等于 1;  $A_j$  为第  $j$  周期的合振幅,

$$A_j = |F| e^{-\bar{\mu}(j-1)d/\sin\theta}, \quad (10)$$

其中  $|F|$  为一个周期的结构因子,指数项为吸收因子,其意义为入射到第  $j$  周期的 X 光经过了  $(j-1)$  个周期的吸收,  $\bar{\mu}$  为一个周期内的平均线吸收系数,

$$\bar{\mu} = x\mu_A + (1-x)\mu_B. \quad (11)$$

对有两种组元的多层膜,一个周期内结构因子可表示为:

$$F = \int_0^{d_A} \rho_A(z) e^{iq_z z} dz + \int_{d_A}^d \rho_B(z) e^{iq_z z} dz, \quad (12)$$

对非晶多层膜,  $\rho(z)$  可看成常数,当满足 Bragg 条件  $2d \sin\theta = m\lambda$  时,

$$F = \frac{1}{iq_z} (\rho_B - \rho_A)(1 - e^{i2\pi m x}), \quad (13)$$

$$|F|^2 = \frac{1}{|q_z|^2} |\rho_B - \rho_A|^2 \cdot 4 \cdot \sin^2 m\pi x. \quad (14)$$

考虑到制样中每一周期的厚度不可避免地存在涨落, 计算时, 将这种随机涨落用 Gaussian 分布来表示。涨落的大小用均方差因子  $S$  来表征:

$$S = \left[ \sum_{j=1}^N (d_j - d_0)^2 / N \right]^{1/2},$$

式中  $d_0$  是平均周期,  $d_j$  是第  $j$  周期的厚度,  $N$  是周期数。  $S$  值的大小列于表 1 中。

从图 2 中看到, 第三、六、九级衍射接近消光, 由 (14) 式可知  $x$  可能接近  $1/3$ 。表 1 也给出了峰值位置实验值和模拟值的结果, 模拟值和实验值的偏差小于 4%。

表 1 测试及模拟结果一览表

衍射级次 (m)	衍射峰位 ( $\theta_e$ ) (°)	调制周期 ( $d_j$ 未 修正) (nm)	模拟峰位 ( $\theta_s$ ) (°)	$\Delta\theta$	调制周期(修正后) (nm)	$S$ (nm)	$S_x$
1	0.80	7.410	0.819	0.019	8.85	0.51	0.05
2	1.40	8.470	1.416	0.016			
3	2.08	8.550	2.072	0.080			
4	2.68	8.850	2.701	0.021			
5	3.35	8.856	3.354	0.004			
6	4.03	8.836	4.012	-0.028			
7	4.70	8.840	4.673	-0.027			
8	5.37	8.847	5.334	-0.036			
9	5.98	8.940	5.997	-0.017			
10	6.69	8.880	6.662	-0.032			

在模拟计算中,  $x$  若取稳定值约为  $1/3$  时, 模拟结果总有偏差, 若考虑到除了每一周期厚度存在涨落外, 每一周期内的层厚比也有涨落, 由 (2), (3) 和 (4) 式可知,  $x$  的涨落对峰位、峰强都有影响。这是多层膜缺陷的又一表现。

若  $x$  的随机涨落同样用 Gaussian 分布来表示, 涨落大小用均方差因子  $S_x$  来表征

$$S_x = \left[ \sum_{j=1}^N (x_j - x_0)^2 / N \right]^{1/2},$$

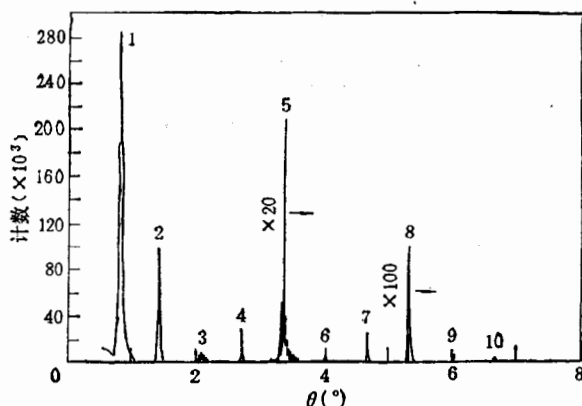


图 3 6#样品的模拟计算结果谱线

$x_0$  是平均层厚比,取 0.33,  $x_j$  为第  $j$  周期内的层厚比,  $S_j$  值也列于表 1 中。

式 (12) 中假定界面是明锐的,而实际多层膜界面是粗糙的,用一类似处理热振动的 Debye-Waller 因子来表述粗糙度引起的反射率  $R$  的减小<sup>[6]</sup>,  $R = R_0 e^{-q^2 \sigma^2}$ , 其中  $\sigma$  表示粗糙度参量,拟合值  $4.1 \text{ \AA}$ , 这里  $\sigma$  是平均值,它未能把 W/Si 界面和 Si/W 界面不同粗糙度表示出来。文献 [7] 给出了一个新的衰减因子,并用于计算中。考虑  $x$  存在涨落后,拟合得到的衍射谱与实验谱符合得很好。

由于  $x$  值的涨落,再由 (2)、(3) 式来计算折射率对  $d$  的修正已是件很困难的事。由 (5) 式选第七、八两级峰峰位差计算得到  $d$  为  $88.5 \text{ \AA}$ 。计及折射率修正后,  $d$  值会有所增大,所以拟合时,  $d$  值是取  $89.5 \text{ \AA}$  带入计算的。模拟计算结果如图 3 所示。

### 3.3 透射电镜的观察结果

用透射电镜对多层膜横断面进行观察,可直接给出结构的图像。因 6# 样品的衬底是 K9 玻璃,做透射电镜比较困难,因此对同样条件制备的 1# 样品 (W/Si, 21 周期, Si(111) 衬底)做了透射电镜观察。图 4 是 1# 样品的截面亮场象,图 5 是相应该截面的电子衍射照片。由图 4 可看到  $x$ 、 $d$  都存在一定的涨落,由图 5 看到十级衍射斑点,表明该多层膜具有很好的周期性。

## 4 结 论

(1) 用磁控溅射方法研制的 W/Si 多层膜在北京同步辐射装置用小角衍射方法测量取得满意的结果。

(2) 给出了解析表达式,用两衍射峰位之差来确定调制周期,由此可克服测量时零点的误差所带来的偏差。

(3) 对多层膜结构存在的缺陷给出了分析,并得到了较好的模拟结果。

作者感谢北京科学仪器中心电子显微镜国家实验室段晓峰先生在电镜方面给予的大力帮助。

## 参 考 文 献

- [1] F. Schaeffers et al., Proc. SPIE, **984**(1988) 23.
- [2] A. Khandar et al., Proc. SPIE, **688**(1986) 176.
- [3] 崔明启等,全国薄膜学术讨论会 (TFC'91) 论文集, (1991)248.
- [4] R. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray" (Cornell University, Ithaca, New York, 1965) P168.
- [5] R. W. James, *Solid State Physics*, **15**(1963) 63.
- [6] T. W. Barbee, Jr., AIP Conf. Proc., **75**(1981) 131.
- [7] J. Wang, M. Q. Cui, Y. Y. Huang, D. Xian Proceedings of Symposium on Engineering Optics SJSEO'92 Beijing.

## Study on Structure of Multilayers by Synchrotron Radiation Small Angle Diffraction Method

Wang Jun Cui Mingqi Xu Wenxuan Huang Yuying Wang Dewu

Liu Jianfei Xian Dingchang

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

Received on October 30, 1992

### Abstract

W/Si and Nb/Si multilayers were fabricated by magnetron sputtering technique and measured by small angle diffraction at the diffraction station of Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF). The periodicity and composition of the multilayer were analysed. The simulation and experiment results were compared.

**Key Words** Synchrotron radiation, Sputtering, Multilayer, Small angle diffraction, Analyse of constitution.