

同步辐射X射线形貌术

麦 振 洪

前 言

晶体中的缺陷直接影响晶体材料与结构敏感的物理性能,如电性、光性、磁性、热性、熔点、强度等性能。对晶体缺陷的研究不但能改善材料的性能,而且为探索新材料及其新应用提供依据,它是认识晶体材料和器件工艺与器件性能关系的桥梁。随着科学技术的发展,对材料的要求越来越高,目前,晶体缺陷的研究已成为材料科学中一个重要分支和组成部分。

研究晶体缺陷的实验方法主要有:光学显微技术、电子显微技术和X射线形貌技术等方法。其中X射线形貌技术是应用较广的一种。它是应用X射线在晶体中衍射动力学和运动学原理,根据晶体中完美与不完美区域衍射衬度变化及消象规律,来检查晶体材料及器件表面和内部微观结构的一种方法。这种方法可用来研究晶体材料的生长缺陷(位错、层错、包裹物、沉淀物、孪晶界、畴界等),加工缺陷(加工过程引入的位错、杂质、滑移、断裂、伤痕等)以及使用缺陷(使用中的机械位移、断裂、辐照损伤、电磁场效应等)。

同步辐射的特性

电子同步加速器辐射源(简称同步辐射源)是70年代初发展起来的一种新型辐射源。从经典电动力学知道,一个带电粒子作加速运动时,会发射出电磁波或者至少一个电磁脉冲,从而制成了用高能电子束轰击金属靶子的X射线管,1947年偶然地在电子同步加速器上首先观察到可见光的电磁辐射,70年代初在高能量的电子加速器上得到了能量为X射线波段的辐射,开创了同步辐射X射线源的新纪元。从同步加速器得到的X射线源很不稳定,随电子束的来源,方位和截面积而变化。如果将加速器中的电子束注入高真空的储存环中,在那里进一步加速到接近光速,并继续循环旋转,其束流半衰期可达几个小时,并且非常稳定,特别适合于作为同步辐射X射线源的发生装置。

正在建造的北京正负电子对撞机(BEPC)将既用于高能物理实验研究,也可共生模式或者专用模式提供由真空紫外至硬X射线波段的同步辐射光,为多种学科领域的基础研究、应用研究和开展研究服务。

同步辐射有频谱宽,连续可调;通量大、强度高;光束发散度小;偏振性好;具有特定的时间结构等特性。由于这些特性,可进行某些动态过程的实时观察,也可在样品周围安装温度场、应力场、磁场等辅助装置,进

行特殊条件下性能的研究,还可进行瞬间观测,研究电子态寿命等。

同步辐射X射线形貌术

同步辐射X射线形貌术的基本实验方法是从储存环内引出连续谱X射线,通过数十米的真空管道系统,引到实验站内对样品进行拍摄。按其所用的波长,可分为白光形貌术和单色光形貌术。

1. 同步辐射白光X射线形貌术

同步辐射白光X射线形貌术是应用最广泛的一种实验方法,目前世界上有三十多个同步辐射源进行着各个领域的研究工作,其中有十多个设有X射线形貌实验站。

一束白光X射线入射到晶体,根据布喇格定律,不同的反射面将各自选择适当的波长,满足布喇格定律,进行反射。实际上,这是熟知的劳埃方法,由于同步辐射X射线准直性很好,每个劳埃斑点都是一张高分辨的形貌图,根据底片安置在样品后面或在光源与样品之间,可分别获得透射或反射形貌图(如示意图)。

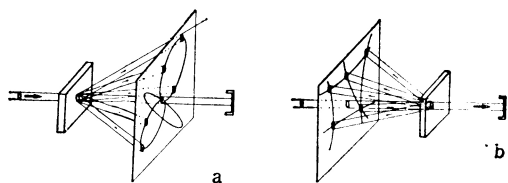


图 白光X射线形貌术示意图

(a) 透射情况 (b) 反射情况

其实, Guinier 早在 1949 年就利用劳厄图研究了铝单晶的缺陷,得到了晶体中应变分布的信息。1974 年 Tuomi 等人首先进行了同步辐射形貌术的尝试并拍摄了硅单晶的白光X射线透射形貌图,掀开了白光X射线形貌术新的一页。最近, Bilello 把底片放在与光路垂直的位置,避免了直射束的干扰,获得零级衍射斑点。

同步辐射白光X射线形貌术除曝光时间短外,还具有以下优点:

- ① 样品不需要精确调准,一般在 1° 的范围内都可获得样品衍射形貌图。
- ② 照射光斑大,不用扫描机构可获得样品大范围的形貌图。
- ③ 一张劳埃图可同时得到多个不同衍射的形貌

图,根据缺陷衬度的消光规律,可定出位错的柏格斯矢量或其他应变矢量。

2. 同步辐射单色 X 射线形貌术

白光 X 射线形貌术应用广泛,装置简单,但也有其局限性,例如,样品对 X 射线的吸收系数很大,而且点阵参数很大时,只能应用短波长 X 射线。这样造成布喇格角很小,可能使衍射劳厄斑点相互重叠。同时由于不同级数的反射重叠,而目前尚未有发散的白光成像理论,因此,图象诠释比较困难。

单色 X 射线形貌术是用高度完美的参考晶体使入射 X 射线单色化而获得样品形貌图的方法,经过单色的 X 射线不仅具有单一的波长,而且可以使入射束的发散度大大减少,以致小于作为样品的完美晶体的本征角宽,因而,单色化的 X 射线可以视为准平面波,从而发展了平面波成像技术。可以测量晶体点阵参数或取向的微小变化。

为了得到发散度小的单色光,就要有适合的单色器。单色器可分为固定波长单色器和可调波长单色器。不论哪种单色器,都要求制作单色器的晶体材料尽可能的完美。

同步辐射 X 射线形貌技术的应用

1 晶体缺陷的观察

大量实验证明,同步辐射 X 射线形貌术是观察晶体缺陷的有力工具。可以有效地观察到位错、层错、孪晶界、小角度晶界等缺陷,由于采用白光 X 射线入射,弯曲晶片或存在取向差的晶体各部分都能选择不同波长进行衍射,而获得完整的晶体形貌图。

2 动态过程的实时观察

(1) 晶体相变的观察

Bordas 等人首先利用同步辐射 X 射线形貌术观察了钛酸钡晶体铁电相到顺电相的相变,即从四方晶系过渡到立方晶系。他们在相变温度 130°C 附近拍摄一系列形貌图,发现形貌图的变化与相变有关。加藤范夫近年也研究了水晶 α 相到 β 相的相变,得到了新的结果。

(2) 磁性材料中畴界和畴运动的观察

大量的研究观察了在外界条件的作用下,磁畴的构形和磁畴运动的变化以及畴与晶体缺陷的相互作用。

Tanner 等人对 KNiF_3 和 KCoF_3 反铁磁畴进行了研究,沿 [001] 施加磁场,在 4.2K 下观察畴随外磁场的变化,曝光时间为 20 秒,观察表明,开始有四种畴,随着磁场加大,有一些畴逐渐消失,而有的则逐渐增大,直到一种畴占据了整个面积,这正是根据能量最小原理,畴所能取得的构形。

(3) 再结晶过程的研究

人们曾应用电子显微镜来研究再结晶过程,但由

于电子显微镜的视场很小,再结晶开始阶段,成核很小,视场还可以,但晶体长大到一定尺度后就观察不到全貌了。常规的 X 射线形貌方法曝光时间太长,不能获得满意的结果。同步辐射源的高亮度,使再结晶过程的实时观察成为可能。

Tanner 等人用同步辐射 X 射线形貌术研究了 Si-Fe 的再结晶过程,当样品加热到 1000°C 以后,每隔两分钟拍摄一张形貌图。发现大约 30 分钟孕育过程以后,再结晶颗粒出现,随后 18 分钟颗粒尺度长大,这时颗粒相互碰上,再结晶停止。

(4) 晶体材料热处理的研究

麦振洪最近研究了在氢气氛下区熔生长的硅单晶氢致缺陷的形成。热处理温度从室温到 900°C,然后恒温 20 分钟,每隔两分钟拍照一张形貌图,曝光时间为 6 秒,观察到当热处理温度升到 500°C,硅单晶器出现颗粒状氢致缺陷,随着温度升高,氢致缺陷的衬度增强,尺度增大。在恒温期间,缺陷继续增大,甚至产生位错攀移。Fehlman 等观察了玻璃长石热处理的行为。

(5) 高时间分辨的 T, V 实时观察

由于同步辐射是一个脉冲光源,具有特定的时间结构。因此,采用电视接受系统可作高时间分辨的实时观察。Tanner 用此技术观察了在磁场作用下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁畴壁运动、加速和消失过程。

3 可调波长形貌技术的应用

同步辐射具有连续可调的波谱,因此,设计实验时,不仅晶体内不同晶面可以各自选择波长,满足布喇格条件进行反射,而且,也可以按照要求选择所需要的波长。

4 频闪观察

利用同步辐射可以拍摄动态过程的形貌图。但是,如果动态过程变化很快,就需要采用频闪技术。Miltat 等人在研究 Fe-3.5% Si 单晶中缺陷与磁畴壁相互作用时,在入射束通道中设置一个与交变磁场同步变化的机械斩波器,用 [220] 反射的 Ge 单色器,在一个周波的不同相位拍摄了一系列形貌图,观察到 90° 畴壁与沉淀物或位错相互作用而变宽。

5 平面波 X 射线形貌技术的应用

经过单色器单色化的同步辐射 X 射线可看作平面波。平面波 X 射线形貌术对点阵参数和取向局部微小变化具有非常高的分辨率。

(1) 外延层和基质分别成象

利用单色器使入射 X 射线的波长和角发散度都足够小,以致外延层和基质不能同时产生衍射,便可以使外延层和基质分别成象。这种技术对研究半导体异质外延层以及固体薄膜器件十分重要。

(2) 点阵参数和取向微小变化的测量

单色化的同步辐射 X 射线单色性、准直性非常

好,不仅是验测晶体缺陷的有力工具,而且还是测量点阵参数和取向微小变化的高灵敏手段。

在晶体生长过程,由于杂质的不均匀富集会造晶体点阵参数的微小变化,通常还伴随着点阵面的微小扭转,其值大约为 10^{-6} 数量级,这种微小变化可用平面波形貌技术来测量。刘琳等人对人造水晶 Z 切片进行了研究,测得人造水晶 S 区的点阵参数比 Z 区的大。

6 EXAFS 形貌技术

众所周知,EXAFS 能测定固体材料的键长、近邻配位数等,在化学、晶体学、生物学、冶金学等领域有广泛应用。X 射线形貌技术能揭示晶体缺陷,广泛用于晶体生长、相变、化学失配、磁畴及机械性能的研究,两者是互补的。然而,EXAFS 的数据收集是取样品一个相当大的范围内平均,失去了微观结构的信息,而 X 射线形貌数据不能给出晶体结构、结合键或化学的信息。能否有一种实验技术,同时得到这两种信息? 1984 年 Bowen 等人作了第一次尝试,他们采用白光 X 射线入射,样品为 125 微米厚的 Nb 单晶,样品的取向和安排使所选取的波长正好为所研究的 Nb K_α 吸收边,然后拍摄常规的 X 射线形貌图。所得结果与常规 EXAFS 实验结果符合很好。这表明利用电子能量损失方法可在同一个样品上同时获得晶体化学和晶体缺陷的信息。此技术可望用于界面附近沉淀物或位错缀饰引起结构变化;离子化合物中缺陷内的价态变化以及化学分解开始时的结构变化。

同步辐射 X 射线形貌术还可以用于晶体弹性形变、点阵均匀弯曲、材料和器件工艺控制等研究,为材料科学的研究提供了一种强有力的手段,开辟了新的研究领域。北京正负电子对撞机和合肥国家同步辐射实验室的建设,为我国开展同步辐射 X 射线形貌工作创造了条件,在中国的 X 射线形貌实验站开展研究的日子已为期不远了。