

一种利用 X 射线测量薄膜面内取向的方法

贺彤, 杨一俏, 周轶然

(东北大学分析测试中心, 辽宁省 沈阳 110819)

摘要: 薄膜材料作为一种新型功能材料正在被广泛应用于各个重要领域。薄膜一些独特的性能, 例如稳定性和功能性等, 与薄膜的择优取向密切相关。以单晶 MgO 衬底上生长的铋系超导薄膜材料为例, 结合所研究材料的晶体结构特征, 巧妙应用 X 射线 Φ 扫描方法对 Bi2201 薄膜的空间取向特别是面内取向进行了表征。研究发现单晶薄膜 Bi2201 在单晶 MgO 衬底上并不是简单的“Cube on Cube”外延生长, Bi2201 薄膜在 c 轴外延生长的基础上, 在 ab 面内绕 MgO (001) 晶向旋转 45° 的关系外延生长, 即薄膜选择 $(001)[110]_{\text{Bi2201}} // (001)[100]_{\text{MgO}}$ 面内取向外延生长。详细说明了测量方法的原理及具体实验操作步骤。这一方法为单晶或是强取向薄膜材料面内择优取向的测量和分析单晶或强取向薄膜材料与单晶衬底之间的错配关系提供了新途径。

关键词: 铋系超导薄膜; 择优取向; X 射线 Φ 扫描法

In-plane Orientation Determination of Bismuth-based Superconducting Films by X-Ray Diffraction

HE Tong, YANG Yiqiao, ZHOU Yiran

(Analytical and Testing Center, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The X-ray Φ scanning method was used to characterize the spatial orientation of Bi2201 film, especially the in-plane orientation, by taking bismuth-based superconducting thin films growing on a single-crystal MgO substrate as an example, combined with the crystal structure characteristics of the studied materials. The single-crystal film Bi2201 did not exhibit simple “cube-on-cube”-style growth on the single-crystal MgO substrate. Based on c-axis epitaxial growth, Bi2201 film was epitaxially grown by rotating 45° around the MgO (001) crystal direction in the a-b plane; that is, the film was selectively $(001)[100]_{\text{Bi2201}} // (001)[110]_{\text{MgO}}$ in in-plane-oriented epitaxial growth. The work describes the principles and specific experimental steps of the measurement method in detail. The results indicate that the method provides a new way to measure and analyze the in-plane preferred orientation of single-crystal or strongly

preferred orientation film materials and the mismatch relationship between single-crystal or strongly preferred orientation film materials and a single-crystal substrate.

Keywords: bismuth based superconducting film, preferred orientation, Φ scanning, X-ray

薄膜材料作为一种新型功能材料正在被广泛应用于各个重要领域^[1-4]。薄膜独特性能的研究也成为近些年科学研究的热点。薄膜在沉积过程中受衬底材料的影响往往会形成一定的择优取向,不同择优取向的薄膜性能差异巨大。薄膜的择优取向是薄膜微结构的重要特征,它影响着功能薄膜材料的机械和电磁特性^[5-7]。因此,在薄膜材料研究中通常要表征薄膜的取向类型以及薄膜取向与衬底取向之间的关系。薄膜择优取向的测量应该包括测量薄膜空间取向以及其与衬底之间的取向关系两部分内容。

薄膜样品择优取向的测量方法主要包括金相蚀刻、X射线衍射、电子衍射和电子背散射等测量方法^[8]。电子衍射和电子背散射的测量方法通常用于观测样品的微区取向,它们可以同时观测出被测区域的取向信息和微观组织特征。然而,上述两种方法的观察范围非常有限,测试结果可能不具有代表性。与金相蚀刻方法相比较,X射线衍射方法具有更准确和更具统计性的特点。此外,由于X射线衍射方法具有设备较易获得、样品制备简单、设备操作方便等优点,已经成为晶体取向表征方法中应用最为广泛的方法。采用X射线衍射方法表征材料的晶体取向,通常需要测量样品的三个或是四个不同晶面在空间的分布信息,其测试时间长,从原始测试数据到取向空间分布图的计算过程复杂,所得到的分布图分析难度也较大。X射线 Φ 扫描方法只需要测量样品在空间中的几个特定取向信息,即可获得薄膜在平面内取向分布信息,测量时间和操作步骤得到了大大简化。因此,X射线 Φ 扫描方法具有广阔的推广前景^[9]。

本文将采用X射线 Φ 扫描方法表征MgO(001)单晶衬底上生长的Bi2201薄膜的择优取向。同时由于外延薄膜的择优取向往往是由衬底表面最初形核的薄膜晶粒所决定的,所以研究MgO(001)衬底与Bi2201薄膜的界面关系也是非常有意义的^[10-14]。研究以铋系超导薄膜材料为例,详细说明应用X射线 Φ 扫描方法确定薄膜空间取向以及其与衬底之间的取向关系的方法,这将为通过控制薄膜空间择优取向进而调控其各项性能指标提供一种行之有效的研究方法。

1 实验

1.1 仪器与材料

实验中所用到的样品是在单晶 MgO 衬底上采用分子束外延方法制备的 Bi2201 薄膜。采用马尔文帕纳科公司的 X'Pert pro MRD 型多功能 X 射线衍射仪作为薄膜空间取向测定的仪器设备。用 ω 表示半衍射角，即 ω 等于 2θ 的一半，其转动范围为 $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$ ， 2θ 为衍射角。实验采用 $\text{CoK}\alpha$ 特征 X 射线 ($\lambda=1.7889\text{\AA}$) 为入射光源。

1.2 实验方法

Φ 扫描方法是指测量某一角度上 $0^\circ \sim 360^\circ$ 的衍射强度，从测量的衍射峰的高度和衍射峰的半高宽度上来判断织构的强弱。 Φ 扫描是指样品绕表面法线 n 的旋转测量，主要用来研究外延膜与衬底之间的取向关系（如图 1）。对于需要测定的衍射晶面，与样品表面的夹角为 χ ，测试时首先使样品绕 x 轴旋转角度 χ ，然后固定探测器在 (hkl) 晶面衍射的 2θ 位置，使样品绕表面法线 n 做 $0^\circ \sim 360^\circ$ 旋转，从而得到 Φ 扫描数据^[15-18]。所得到的衍射强度与旋转角度 χ 之间的关系图即为 Φ 扫描。

1.3 工作条件

由于测试样品为单晶样品或是强取向样品，其衍射强度较高，为了避免对探测器产生太大的影响，我们采用低电流工作模式以降低衍射线强度，实验用工作电压为 30Kv，工作电流为 10mA。

2 结果与讨论

2.1 薄膜衍射晶面的确定

根据上面提到的 X 射线 Φ 扫描原理，首先需要确定薄膜样品中平行于样品表面的晶体学取向。这项工作可以通过对样品表面进行 ω - 2θ 联动扫描的方式来完成，其测试结果如图 2 所示。

由图可以看出，分别在 2θ 角为 7.248° 、 21.672° 、 29.522° 和 36.440° 的位置上出现 4 个衍射峰，同时从衍射峰的强度值可以判断出这 4 个衍射峰是薄膜主相的衍射峰，将衍射结果应用 High-score Plus 软件进行分析可知，图中出现的 4 个衍射峰，分别为薄膜 Bi2201 的 (002) 、 (006) 、 (008) 和 (0010) 四个晶面的衍射峰。由于图中没有出现 Bi2201 其他晶面的衍射峰，因此可以确定薄膜具有很好的 c 轴生长的外延特性，同时可以确定平行于样品表面的晶面为薄膜的 $(00L)$ 晶面。

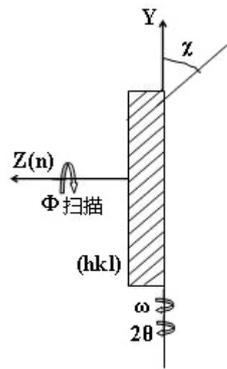


图1 X射线衍射 Φ 扫描示意图

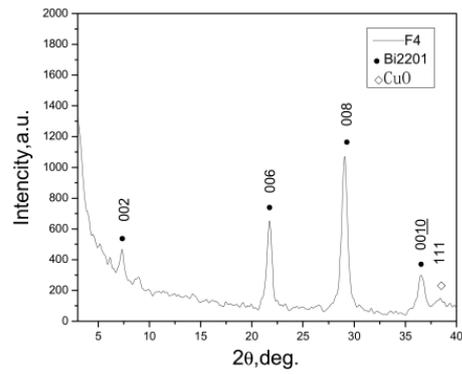


图2 Bi2201 薄膜 X 射线衍射结果

2.2 薄膜面内取向的确定

根据正交晶系的 Bi2201 的晶体对称性及其晶格常数 $a=0.5371\text{nm}$, $b=0.5372\text{nm}$, $c=2.459\text{nm}$ 和 MgO 衬底的面心立方晶体结构 (FCC), 其晶格常数为 $a=0.42\text{nm}$, 选取 MgO 面外最强峰 (022) 晶面和 Bi2201 的最强峰 (115) 晶面研究薄膜的空间取向分布情况, 两相物质在所选定的衍射峰附近都没有其他干扰衍射峰存在。根据前面测得的薄膜表面衍射峰分布情况和 X 射线 Φ 扫描方法原理, 可以计算得到测量 Bi2201 薄膜空间取向的具体角度参数如表 1 所示。

表 1 MgO 和 Bi2201 薄膜 X 射线 Φ 扫描测量参数

名称	(hkl)	ω ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	χ ($^\circ$)
Bi2201	(115)	17.31	34.611	57.08
MgO	(022)	36.93	73.857	45

图 3 蓝色线为采用表 1 中的参数测量得到的 Bi2201 薄膜 (115) 晶面的 Φ 扫描结果。图中在 Φ 角为 0° 、 90° 、 180° 和 270° 的位置处分别出现了 4 个衍射峰, 其半高宽 (FWHM) 约为 9.6° 。

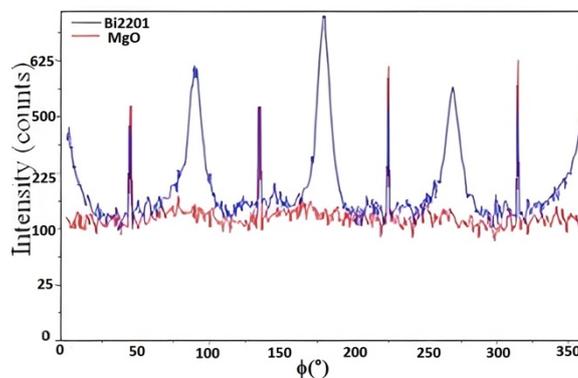


图 3 在 Bi2201 (115) 扫描参数位置 蓝色线: Bi2201 Φ 扫描图, 红色线: MgO Φ 扫描图

从图中衍射峰的峰宽可以判断出这些相差 90° 的衍射峰为薄膜 Bi2201 (115) 晶面关于 [001] 轴 4 次对称的一组衍射峰。由图中可以看出, 4 个衍射峰略有展宽, 这可能是薄膜的界面应力和晶粒尺寸综合作用的结果。图中 4 个对称衍射峰的强度也略有差别, 是由于转动的角度 χ 不是最佳位置, 使得衍射角 2θ 也没有处在最佳衍射位置。图中蓝色线在 Φ 角为 45° 、 135° 、 225° 和 315° 的位置处也观察到了互成 90° 的 4 个对称衍射峰, 衍射峰的半峰宽约为 1.8° 。这一组衍射峰可能是薄膜 Bi2201 的另一组晶粒的衍射峰或是由 MgO 衬底产生的衍射峰。

为了说明 Φ 角为 45° 这一组对称衍射峰的来源, 我们采用表 1 中 Bi2201 (115) 晶面的测试参数 ($\omega=17.31^\circ$, $2\theta=34.611^\circ$, $\chi=57.08^\circ$), 对未生长薄膜的 MgO 单晶衬底进行了 Φ 扫描测量, 其结果如图 3 红色线所示。由图可以看出, 在 Φ 角为 45° 、 135° 、 225° 和 315° 的位置处观察到了互成 90° 的 4 个对称衍射峰, 衍射峰的半峰宽约为 1.8° , 此结果与在对 Bi2201 薄膜进行 Φ 扫描是得到的结果完全一致, 因此可以说明 Φ 角为 45° 、 135° 、 225° 和 315° 的位置处出现的 4 个对称衍射峰来自单晶衬底 MgO。根据晶体结构并通过计算可知, 这一组互成 90° 的衍射峰是由 MgO 在 $\omega=21.898^\circ$, $2\theta=43.796^\circ$ 和 $\chi=54.736^\circ$ 处的 (111) 晶面衍射峰的宽化产生的。同时可以推论出薄膜 Bi2201 具有沿 c 轴 (00L) 外延生长的择优取向性质。

通过前面的分析可知, 对于本文采用的薄膜样品, 理论计算的 Bi2201 (115) 晶面的 Φ 扫描参数 ($\omega=17.31^\circ$, $2\theta=34.611^\circ$, $\chi=57.08^\circ$) 并不是最佳衍射角度, 为此我们对计算参数进行调整。在 Bi2201 (115) 衍射的角度 $\omega=17.31^\circ$, $2\theta=34.611^\circ$ 和 $\Phi=179.6^\circ$ 时, 进行 χ 扫描, 角度变化范围为 $\chi \in \{49^\circ, 65^\circ\}$, 结果如图 4 所示, 在 $\chi=52.12^\circ$ 的位置, 衍射峰强度最大。采用调整后的 Φ 扫描参数 ($\omega=17.31^\circ$, $2\theta=34.611^\circ$, $\chi=52.12^\circ$) 对 Bi2201 (115) 晶面进行 Φ 扫描, 其结果如图 5 所示, 红色线为 χ 角调整后的 Φ 扫描图, 蓝色为计算的 χ 角位置的 Φ 扫描图。在 Φ 角为 0° , 90° , 180° 和 270° 处出现 4 个衍射峰 (红色线), 强度明显强于之前参数 (蓝色线) 测量的结果, 同时 4 的衍射峰的强度差别明显变小。由此可知, 通过 [001] \times [115] 计算得到 Bi2201 薄膜的 [, +] 主要分布于样品表面 Φ 角为 0° , 90° , 180° 和 270° 处。

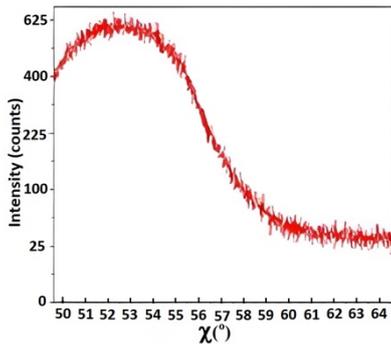


图 4 Bi2201(115)晶面 χ 扫描图

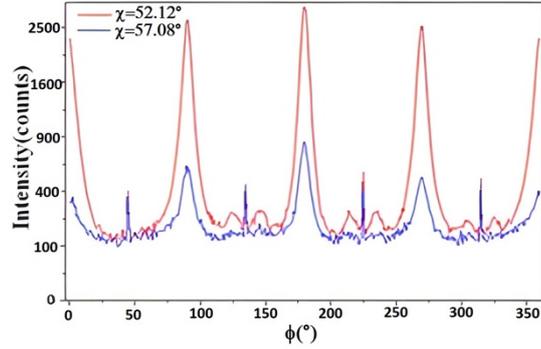


图 5 χ 角调整前后 Bi2201(115)晶面 Φ 扫描图

2.3 薄膜空间取向以及与衬底取向关系的确定

采用表 1 中的角度参数 ($\omega=36.97^\circ$, $2\theta=73.857^\circ$, $\chi=45^\circ$) 对单晶衬底 MgO (022) 晶面进行 Φ 扫描, 结果如图 6 所示。在 Φ 角为 0° , 90° , 180° 和 270° 处存在 4 个强衍射峰, 半

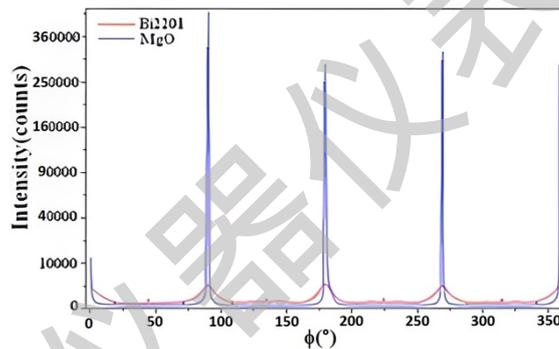


图 6 MgO(022)晶面在计算参数位置 Φ 扫描图 蓝色: MgO, 红色: Bi2201

高宽为 1.6° 。通过分析可知, 这组衍射峰为 MgO (022) 晶面关于 $[001]$ 晶向 4 次对称的衍射峰。根据 MgO 晶体结构, 通过计算可知, MgO 面内取向 $[\bar{2}00] = [001] \times [022]$ 分布在样品表面 Φ 角为 0° , 90° , 180° 和 270° 处。由前面的分析可知, 薄膜 Bi2201 的 $[110]$ 晶向分布于样品表面 Φ 角为 0° , 90° , 180° 和 270° 处, 同时样品表面 $\parallel (001) \text{ Bi2201} \parallel (001) \text{ MgO}$, 所以在样品的面内 MgO $[200]$ 晶向分布与 Bi2201 $[\bar{2}00]$ 晶向分布一致, 即薄膜 Bi2201 与单晶衬底 MgO 具有如下取向关系, $(001)[100] \text{ Bi2201} \parallel (001)[110] \text{ MgO}$ 。

为了直观清楚的表达 MgO 和 Bi2201 界面之间的空间取向关系, 我们绘制了界面处 $(001)[100] \text{ Bi2201} \parallel (001)[110] \text{ MgO}$ 球棍晶格错配图, 如图 7 所示。图中表层的红色和黄色空心圆圈分别代表 Bi2201(001)氧铋原子面中的氧原子和铋原子, 铋原子和氧原子各自在面内为面心立方结构(001)面分布, 沿基矢方向相差半个晶格常数; 在底层绿色和红色的圆球分

别代表 MgO(001)面的镁原子和氧原子,镁原子和氧原子各自为旋转 45°的面心立方结构(001)面分布,氧原子的面心立方分布位置较镁原子的面心立方分布位置相差半个基矢。在这样的旋转匹配下,氧铋面的每个铋原子下方恰好有一个镁原子与之对应。每个铋原子的下方有 4 个氧化镁面内的氧原子与之对称分布,铋原子能与氧化镁面内氧原子成键。结果表明,Bi2201 薄膜在 a-b 平面内围绕 MgO (001) 晶体方向旋转 45°外延生长。

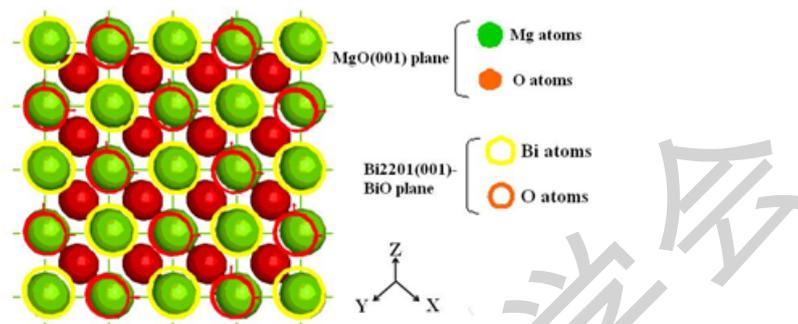


图 7 界面处(001)[100] Bi2201//(001)[110]MgO 球棍晶格错配图

X 射线 Φ 扫描方法简单易行,因此,它被广泛应用于薄膜的面内和面外取向测量。熊杰等人[19]采用射频溅射法在 (1102) 蓝宝石基片上制备了 (001) 取向的 CeO₂ 外延薄膜,通过 X 射线 Φ 扫描方法分析出 YBCO 薄膜具有严格的(111)取向的平面内和平面外的外延生长特性。在研究 BiCuSeO 薄膜的热电性能时,袁大超等人[20]同样也是利用 X 射线衍射 Φ 扫描方法准确的表征了薄膜的平面取向以及薄膜与基板之间的取向关系。因此,X 射线 Φ 扫描方法是表征薄膜面内和面外取向的最有效方法,具有重要的应用前景。

3 结语

通过 X 射线 Φ 扫描方法研究了单晶 MgO 衬底上生长的 Bi2201 薄膜的空间择优取向特性。近似单晶的薄膜 Bi2201 在单晶 MgO 衬底上并不是简单的“Cube on Cube”外延生长,Bi2201 薄膜在 c 轴外延生长的基础上,在 ab 面内绕 MgO (001) 晶向旋转 45°的关系外延生长,即薄膜选择(001)[110] Bi2201//(001)[100]MgO 面内取向外延生长。X 射线 Φ 扫描方法为研究薄膜空间择优取向以及薄膜与衬底之间的晶体取向关系提供了一个简单准确的鉴定方式。

参考文献:

- [1] Shi Y, Liu H J, Liu F, et al. Development of an YBCO coil with SSTC conductors for high field application[J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2018, 550: 10-13.

- [2] 杨帆, 赵睿鹏, 陈曦等. 沉积速率对MOCVD-Y(Gd)BCO超导薄膜结构与性能的影响研究[J]. 电子元件与材料, 2021, 40(8): 788-794.
- [3] Wang N, Dai Y X, Wang T L, et al. Investigation of growth characteristics and semimetal-semiconductor transition of polycrystalline bismuth thin films [J]. Journal of International Union of Crystallography, 2020, 7: 49-57.
- [4] Nam G D, Sung H J, Go B S, et al. Design and comparative analysis of MgB₂ and YBCO wire-based-superconducting wind power generators [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2018, 28(3): 1-5.
- [5] Sugino M, Mizuno K, Tanaka M, et al. Development of a REBCO HTS magnet for Maglev-repeated bending tests of HTS pancake coils[J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2018, 544: 13-17.
- [6] Soler L, Jareno J, Banchewski J, et al. Ultrafast transient liquid assisted growth of high current density superconducting films [J]. Nature communications, 2020, 11(1): 1-8.
- [7] Grivel J C, Bertelsen C V, Andersen N H, et al. Manufacture of Bi-cuprate thin films on MgO single crystal substrates by chemical solution deposition [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2014, 507(1): 012017.
- [8] Chon C, Teng H K, Yu C H, et al. Polarization modulation imaging ellipsometry for thin film thickness measurement [J]. Optics Communications, 2007, 273(1): 74-83.
- [9] 袁文宾, 钟敏. 气相输运沉积制备c轴择优取向的碘化铋薄膜[J]. 人工晶体学, 2022, 51(4): 637-642.
- [10] Li J P, Zhang Y, Wang H C, et al. Experiments on hydrolysis of Bi(2201) thin film via atomic force microscope [J]. International Journal of Modern Physics B, 2018, 32(15): 1850191-1-6.
- [11] Zhu K, Wu L, Gong X X, et al. Quantum transport in the surface states of epitaxial Bi(111) thin films [J]. Physical Review B, 2016, 94(12): 121401-1-6.
- [12] Wang X X, Yang X D, Shen N F, et al. Atomistic insights into the growth of Bi(110) thin films on Cu(111) substrate[J]. Applied Surface Science, 2019, 481, 1449-1458.
- [13] 贺彤, 孙伟, 金禹,等. X射线反射法测量铋系超导薄膜的结构参数[J]. 理化检验(物理分册), 2009, 45(6): 345-347.

- [14] 于志伟, 黑祖昆, 马永庆, 等. 采用Seemann-Bohlin准聚焦X射线衍射仪测量薄膜厚度的误差理论分析[J]. 分析测试学报, 1996, 15(5): 35-38.
- [15] 李俊宝, 杨丽, 周益春, 等. 同质外延YSZ薄膜的制备与结构表征[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2020, 42(3): 56-61.
- [16] 万贺, 白莎莎, 高瑛, 等. 掠入射X射线衍射方法对 α 相聚辛基芴(PFO)薄膜结晶性的分析[J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 333-336.
- [17] 梁栋材. X射线晶体学基础[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 107-109.
- [18] 丛秋滋. 多晶二维X-射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 30-33.
- [19] 熊杰, 陶伯万, 谢廷明, 等. 蓝宝石衬底上射频溅射法生长 CeO_2 外延薄膜研究[J]. 低温物理学报, 2005, 27(3): 234-240.
- [20] 袁大超, 郭双, 郝建军, 等. 脉冲激光沉积c轴取向BiCuSeO外延薄膜及其热电性能[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 152-155.

中国仪器仪表杂志