第 47 卷 第 9 期 1998 年 9 月
1000-3290/98/47(09)/1520-09

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 47, No. 9, September, 1998
©1998 Chin. Phys. Soc.

测定温度因子的共振 X 射线动力学衍射法

徐章程[1)2)] 郭常霖[2)] 赵宗彦[3)] 徐家跃[2)] 周圣明[3)]
戚泽明[3)] 深町共荣[4)] 根岸利一郎[4)] 中岛哲夫[5)]

1)(中国高等科学技术中心(世界实验室),北京 100080)
2)(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)†
3)(安徽大学物理系,合肥 230039)
4)(日本琦玉工业大学电子系,琦玉,冈部,369-02)
5)(日本高能物理研究所同步辐射光实验设施,筑波,305)
(1997 年 11 月 3 日收到;1998 年 3 月 12 日收到修改稿)

提出了一种测定双原子晶体中不同原子温度因子的新方法.利用原子吸收限附近完整晶体共振 X 射线动力学衍射的特征,得到了关于温度因子的两个方程.方程中的参数可以由实验和理论计算得到,求解这两个方程便可分别求出两种原子的温度因子.将该方法应用于 GaAs 完整晶体,300K 时,$B_{Ga}=0.4573\times10^{-20}\ m^2$,$B_{As}=0.7339\times10^{-20}\ m^2$.该方法可以推广到多原子化合物晶体情形.

PACC: 6110D; 6110F

1 引 言

众所周知,温度因子是固体的一个非常重要的结构特征因数.它标识晶体内部原子平均热振动,直接与物质组成原子间的相互作用力有关.测定温度因子有益于研究材料的微结构特性.

测定温度因子的方法有比热法[1,2]、弹性常数法[3]、电阻率法[4]、中子衍射法[5,6]和 X 射线衍射法[2,7—14].按被测的材料的状态分,X 射线衍射法又可分为粉末法[2,7]和单晶法[8—14].粉末法是利用衍射波的积分强度与温度因子之间的关系 $I\propto\exp\left[-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$ 来测定的.单晶法分为积分强度法[8—11]和反射曲线拟合法[12—14].单晶积分强度法是利用谐振模型和非谐振模型对实测的衍射波积分强度进行最小二乘法拟合而得到温度因子的.单晶反射曲线拟合法,是利用反射波的摇摆曲线的半峰宽(FWHM)与温度因子之间的关系来测定的.在所有这些方法中,只有单晶积分强度法能给出化合物晶体中不同原子温度因子,但是处理过程和实验结果对于别的研究人员来说是无法直接检验的.

利用同步辐射的能量可调性,可以在晶体的某个组成原子的某个吸收限附近研究晶体的 X 射线动力学衍射和异常散射现象之间的相互作用[15—20].由于在原子吸收限附近

† 通讯地址.

原子散射因子是入射 X 射线能量的函数,所以,当调节入射 X 射线的能量时,晶体的 X 射线极化率会发生变化,晶体结构因子的位相和大小都可能发生相应的变化.根据完整晶体的 X 射线衍射动力学理论,这些变化都集中表现在反射波和透射波的摇摆曲线上.

本文先从理论上研究摇摆曲线与温度因子的关系,然后将理论结合具体的实验数据,提出测定双原子晶体中不同原子温度因子的新方法.

2 理　论

2.1 结构因子

以闪锌矿结构(AB 型)为例,如果 A 原子占据一子晶格的(000)位置,而 B 原子占据另一子晶格的(1/4,1/4,1/4)位置,那么在对称原子及谐振动假设的基础上,结构因子可以表示成

$$F_{AB} = 4(f_A T_A + \alpha f_B T_B), \tag{1}$$

其中

$$f_i = f_{i0} + f_i' + \mathrm{i} f_i'', \tag{2}$$

$$T_i = \exp\left(-\frac{B_i S^2}{16\pi^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{2} < u_i >^2 S^2\right), \tag{3}$$

$$S = 4\pi \sin\theta/\lambda, \tag{4}$$

$$B_i = 8\pi^2 < u_i >^2. \tag{5}$$

(2)式中,f_i 称为原子散射因子,它包括正常散射因子 f_{i0}和异常散射因子 $f_i' + \mathrm{i} f_i''$.后者在原子吸收限附近非常显著.(4)式中,S 为散射矢量.(5)式中,B_i 称为谐振的温度因子,与原子离开平衡位置的平均位移$< u_i >$的平方成正比;在(1)式中,α 取如下值时可以得到 F_{AB}的值:

$\alpha = 1$　　当 $h + k + l = 4n$　时,

$\alpha = -1$　　当 $h + k + l = 4n - 2$ 时,

$\alpha = \mathrm{i}$　　当 $h + k + l = 4n - 1$ 时,

$\alpha = -\mathrm{i}$　　当 $h + k + l = 4n + 1$ 时.

如果考虑到原子的非谐振振动,T_i 还应包括一虚数项 $\mathrm{i} T_{a,i}$[21],即

$$T_i = T_{c,i} + \mathrm{i} T_{a,i}, \tag{6}$$

其中的 $T_{c,i}$由(3)式给出,但是

$$T_{a,i}(S) = (\beta_i/4a_0\pi)^3 T_{c,i}(-\beta_i/4kT)\, hkl. \tag{7}$$

这里,β_i 是晶胞中第 i 个原子的非谐振的温度因子,a_0 为晶格常数.由(5)式可以看出,当 $hkl=0$ 时,非谐振项对结构因子没有贡献.利用 Pietsch 的方法[22],还可以计算键电荷(bond charge)对结构因子的贡献.对于 $h+k+l=4n+2$ 且 $hkl=0$ 型的反射来说,键电荷对结构因子虚部的贡献为 0.这两个性质对下面的讨论非常有用.

在 X 射线衍射动力学理论中，习惯上将结构因子 F_{AB}写成

$$F_{AB} = F_{hr} + iF_{hi}, \tag{8}$$

其中

$$F_{hr} = 4(f_{0A} + f'_A)T_A + 4\alpha(f_{0B} + f'_B)T_B, \tag{9}$$

$$F_{hi} = 4(f''_A T_A + \alpha f''_B T_B). \tag{10}$$

2.2 平板完整晶体在布拉格情况下的反射系数$\frac{P_h}{P_0}$和透射系数$\frac{P_d}{P_0}$[17]为

$$\frac{P_h}{P_0} = (1 - 2p\sin\delta)\frac{\cosh(2AI_1) - \cos(2AR_1)}{P_1}, \tag{11}$$

$$\frac{P_d}{P_0} = \frac{L_1\exp\{2Ag(1+b)/(1-b)\}}{P_1}, \tag{12}$$

其中

$$P_1 = \cosh(2AI_1)(y^2 + g^2 + R_1^2 + I_1^2) - 2\sinh(2AI_1)(yR_1 + gI_1)$$
$$- \cos(2AR_1)(y^2 + g^2 - R_1^2 - I_1^2) + 2\sin(2AR_1)(yI_1 - gR_1), \tag{13}$$

$$R_1 = \pm[(L_1 + B)/2]^{1/2}, \tag{14}$$

$$I_1 = \pm[(L_1 - B)/2]^{1/2}, \tag{15}$$

$$L_1 = (B^2 + C^2)^{1/2}, \tag{16}$$

$$B = y^2 - g^2 - 1 + a^2, \tag{17}$$

$$C = 2(gy - p\cos\delta), \tag{18}$$

$$g = \frac{(1+|b|)\chi_{0i}}{2|b|^{1/2}K|\overline{\chi}_h|}, \tag{19}$$

$$y = \frac{|b|(\theta - \theta_B)\sin 2\theta_B + \frac{1}{2}(1+|b|)\chi_{0r}}{|b|^{1/2}K|\overline{\chi}_h|}, \tag{20}$$

$$b = -\sin(\theta_B + \alpha)/\sin(\theta_B - \alpha), \tag{21}$$

$$A = \frac{\pi K|\overline{\chi}_h|t_0}{\sin(\theta_B + \alpha)\sin(\theta_B - \alpha)}, \tag{22}$$

$$p = |\chi_{hr}\chi_{hi}|/|\overline{\chi}_h|^2, \tag{23}$$

$$\alpha = \sqrt{2}|\chi_{hi}|/|\overline{\chi}_h|, \tag{24}$$

$$|\overline{\chi}_h| = \sqrt{|\chi_{hr}|^2 + |\chi_{hi}|^2}, \tag{25}$$

$$\chi_{hr} = |\chi_{hr}|\exp(i\alpha_{hr}) = -\frac{e^2}{V\pi m\nu^2}F_{hr}, \tag{26}$$

$$\chi_{hi} = |\chi_{hi}|\exp(i\alpha_{hi}) = -\frac{e^2}{V\pi m\nu^2}F_{hi}, \tag{27}$$

$$\delta = \alpha_{hi} - \alpha_{hr}, \tag{28}$$

$$\chi_h = \chi_{hr} + \mathrm{i}\chi_{hi}. \tag{29}$$

在(26)和(27)式中, V 为晶胞的体积, ν 为 X 射线的频率, m 和 e 分别为电子质量和电荷. 在(20)式中, θ_B 为布拉格角, α 为衍射格子面和晶体表面之间的夹角, K 为真空中的波数. 在(14)式中, 当 $B<0$ 和 $C<0$ 时, 取负号; 而在(15)式中, 当 $B>0$ 和 $C<0$ 时, 取负号.

2.3　透射波的摇摆曲线的对称性与 $|F_{hr}|$ 同 $|F_{hi}|$ 之比 κ 的关系

如图 1 所示, 利用(12)式, 就不同的 κ 在对称布拉格情况下计算了透射波的摇摆曲线. 可以看出, 仅当 $|F_{hr}|$ 或者 $|F_{hi}|$ 为 0 时, 摇摆曲线才是关于 $y=0$ 对称的. James(1963) 和 Pinsker(1978) 详细地研究了平板完整晶体在布位格情况下的真吸收, 并从晶体内部的衍射波和透射波场之间的位相关系的角度对有效吸收系数在布拉格反射区内的非对称性作了解释[24,25]. 但是, 他们都没有考虑 $|F_{hr}|$ 或者 $|F_{hi}|$ 为 0 的情形. 由文献[17]中的(15)式可以得到一般情形的有效吸收系数

$$\begin{aligned}\mu_{dyn} &= \frac{2\pi|\overline{\chi}_h|\kappa_{0r}}{\cos\theta}\mathrm{Im}[(y+\mathrm{i}g)^2-(1-a^2+\mathrm{i}2p\cos\delta)]^{1/2}\\ &= \frac{\sqrt{2}\pi|\overline{\chi}_h|\kappa_{0r}}{\cos\theta}\{[(y^2-g^2-1+a^2)^2+4(gy-p\cos\delta)^2]^{1/2}\\ &\quad -(y^2-g^2-1+a^2)\}^{1/2}.\end{aligned} \tag{30}$$

当 $|F_{hr}|$ 或者 $|F_{hi}|$ 为 0 时, $p=0$, 由(30)式很容易看出 μ_{dyn} 是关于布拉格角(即 $y=0$)对称的. 这一结论, 在理论上很简单, 但是, 如果在实验上实现了 $F_{hi}=0$, 结合(10)式, 对于准禁制反射来说, 只要精确得到 f_i'', 就可以得到晶体中两种原子的温度因子差值, 也就是说, 可以"看到"化合物中不同种原子相对于各自的平衡位置的振动幅度的相对大小.

在闪锌矿结构不同原子的某个吸收限附近, 该原子的异常散射因子的虚部强烈地依赖于入射 X 射线的能量, 而另一种原子的几乎不变. 利用能量可调的同步辐射光, 就有可能在某一个能量点处实现 $F_{hi}=0$. 下面以 GaAs 晶体为例说明如何从实验上分别求出 Ga 和 As 原子温度因子.

3　实验结果及讨论

实验是在日本高能物理研究所同步辐射实验室(KEK-PF)的 BL6C1 窗口完成的. 实验装置如图 2 所示. 实验时的室温是 300 K. 从储存环出射的同步辐射光通过狭缝 S1, 经双晶单色器 Si(333)单色化, 再经过狭缝 S2 入射到厚度为 133μm 的平板完整 GaAs 样品晶体上. 晶体的表面为(100)面. 用闪烁计数器(SC)记录(600)反射面的反射波的摇摆曲线, 同时用固体探测器(SSD)记录相应的透射波的摇摆曲线. 利用双晶单色器调节入射 X 射线的能量, 在 Ga 的 K 吸收限的低能测的七个能量点处进行观测. 入射 X 射线的能量是通过测定 Cu 的吸收谱以及利用在 Cu 的 K 吸收限(8.980 keV)处单色器的角度来进行

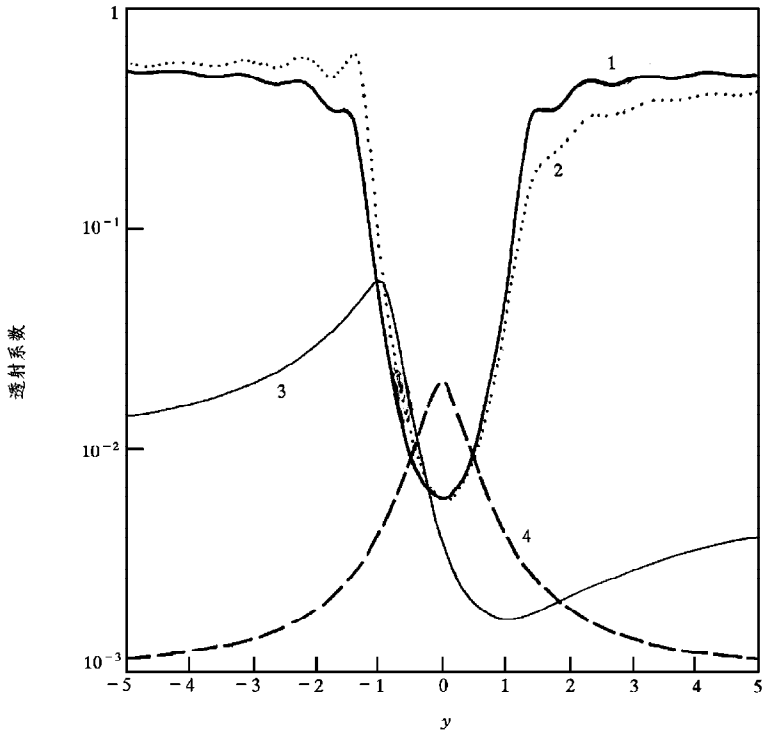

图 1 平板晶体在布拉格情况下透射波的摇摆曲线的对称性与 $|F_{hr}|$ 同 $|F_{hi}|$ 之比之间的关系 曲线 1 为 $F_{hi}=0$；曲线 2 为 $|F_{hr}|=10|F_{hi}|$；曲线 3 为 $|F_{hr}|=|F_{hi}|$；曲线 4 为 $F_{hr}=0$

校正的.实验结果如图 3 和图 4 所示.从透射波的摇摆曲线可以看出,随着入射 X 射线的能量的增加,曲线的对称性逐渐变化.当能量为吸收限以下 −6 eV 时,曲线几乎完全关于布位格角对称.而且相应的反射波摇摆曲线的半峰宽约为 $\Delta\theta=1.9(''$).根据 X 射线动力学衍射理论[17],分析该区域内的异常散射因子的变化,不难发现,在 −6 eV 处 $F_{hi}=0$,即

$$f''_{Ga}\,|_{-6\,\mathrm{eV}}\,T_{Ga}-f''_{As}\,|_{-6\,\mathrm{eV}}\,T_{As}=0. \tag{31}$$

由(3)和(31)式可得

$$\Delta B=B_{Ga}-B_{As}=\frac{\alpha_0^2}{9}\ln\left(\frac{f''_{Ga}}{f''_{As}}\bigg|_{-6\,\mathrm{eV}}\right). \tag{32}$$

由(32)式可以看出,ΔB 精度是由 Ga 和 As 原子的异常散射因子的虚部的精度决定的.可以通过理论计算[25,26]和实验精确测量[27]两种方法来得到.由于实验是在 Ga 的 K 吸收限(10368 eV)附近进行的,远离 As 的 K 吸收限(11864 eV),所以 As 的异常散射效应较弱,其异常散射因子可以采用理论值 $f''_{As}|^{cal}_{-6eV}=0.8007$.对于 Ga 来说,其理论值为 $f''_{Ga}|^{cal}_{-6eV}=0.7407$,实验测量值为 $f''_{Ga}|^{exp}_{-6eV}=0.6772$.但是文献中的 f''_{Ga} 是在 $\Delta B=0$ 的假设下得到的,所以这里我们只能利用其理论值.于是 ΔB 的实验值为 $-0.2766\times10^{-20}\ \mathrm{m}^2$.再利用结构因子和反射波摇摆曲线半峰宽之间的关系[12—14]可得

$$|F_{hr}| = \frac{\pi mc^2 \nu}{e^2 \lambda^2} \cdot \frac{\sin 2\theta_B}{2} \cdot \Delta\theta. \tag{33}$$

联立方程(32)和(33)就可求得 Ga 和 As 的温度因子分别为 $B_{Ga} = 0.4573 \times 10^{-20}\ m^2$ 和 $B_{As} = 0.7339 \times 10^{-20}\ m^2$. 就是说, Ga 的温度因子比 As 的小. 这与用对反射波积分强度进行最小二乘法精化的方法[11]得到的结果不同. 计算温度因子的模型有壳模型(SM)、价壳模型(VSM)、形变离子模型(DIM)、形变偶极子模型(DDM)和刚性离子模型(RIM)等, 对于 GaAs 来说, 除 VSM 之外所有模型都给出 $B_{As} > B_{Ga}$ 的结果, 与本实验结果一致. 所以该方法可以用于检验晶格动力学理论. 单色器的能量分辨率, 测角仪的角度分辨率以及异常散射因子的精度都会影响最终的测定结果. 但是我们避免了键电荷和原子的非谐振振动对实验结果的影响, 而且是通过求解方程组的方法来得到温度因子的. 所以与积分强度最小二乘法拟合法和反射曲线拟合法相比, 本文提出的方法物理图像更清晰, 计算更简单.

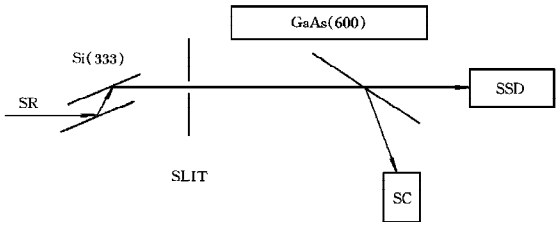

图 2　实验装置示意图

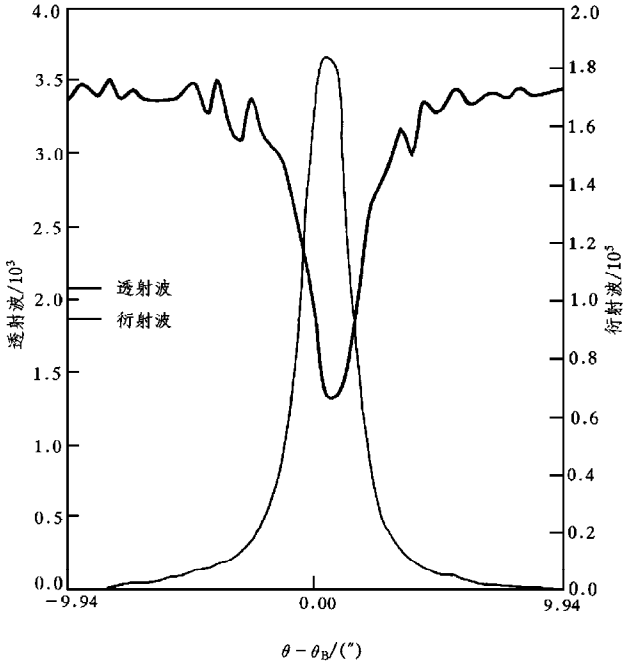

图 3　当入射 X 射线的能量比 Ga 的 K 吸收限低 6 eV 时, GaAs(600)的反射波和透射波的实验摇摆曲线

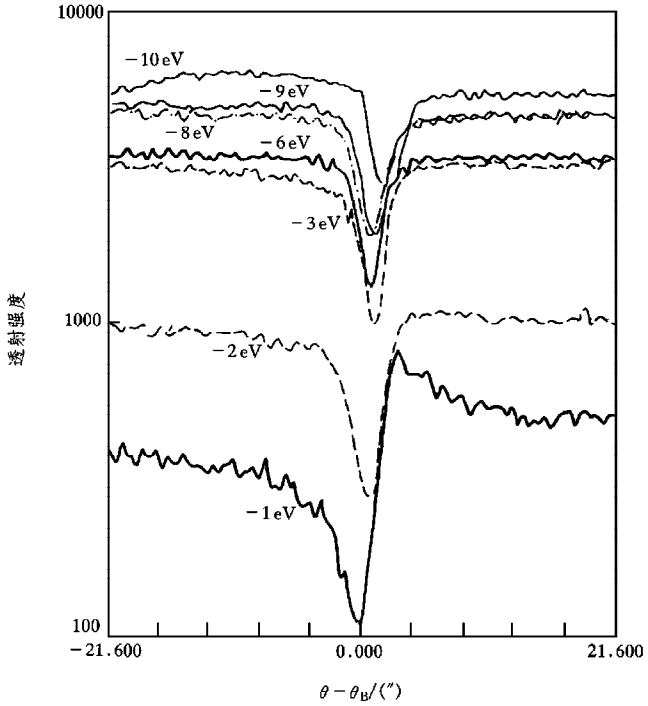

图 4 在 Ga 的 K 吸收限的低能侧，与 GaAs(600)反射波对应的透射波的实验摇摆曲线的对称性与入射 X 射线能量的关系

4 总 结

本文提出了一种测定双原子晶体中不同原子温度因子的新方法. 该方法可表述如下：在某组成原子的 K 吸收限附近，利用同步辐射光源，改变入射 X 射线的能量，分别测定完整单晶的密勒指数乘积为零并且为准禁制反射的衍射格子面在布拉格情况下的反射波和相应的透射波的摇摆曲线. 分析透射波摇摆曲线的非对称性与 X 射线能量的关系，找出透射波的摇摆曲线几乎完全对称的能量点. 根据完整晶体的 X 射线动力学衍射理论，在该能量点处，原子散射因子的虚部或实部对衍射的贡献为零. 这样就得到了关于两种原子的温度因子的一个方程. 再利用反射波曲线的半峰宽和晶体结构因子的关系，又可得到另一个方程. 求解这两个方程便可分别得到两种原子的温度因子. 该方法中避免了键电荷和原子的非谐振热振动的影响. 我们将该方法应用于 GaAs 完整晶体，300 K 时，$B_{Ga}=0.4573\times10^{-20}\ m^2$，$B_{As}=0.7339\times10^{-29}\ m^2$.

本文中提出的方法可以推广到多原子化合物晶体情形. 结合测定温度因子和结构因子的其他方法，例如 Pendellösung 条纹法[28]，可以提高测定精度，我们将在另文发表.

[1] J. de Launey, *Solid State Phys.*, 2(1956), 219.

[2] Xing-Zhao Ding and Xiang-huai Liu, *Phys. Stat. Sol.* (a), **158**(1996), 433.
[3] H. B. Huntington, *Solid State Phys.*, **7**(1958), 213.
[4] Simon and Zeidler, *Zeits. F. Phys. Chem.*, **A123**(1926), 383.
[5] E. J. Lisher, *Acta Crystallogr.*, **A32**(1976), 506.
[6] M. J. Copper, R. D. Rouse, F. Fuess, *Acta Crystallogr.*, **A29**(1973), 49.
[7] Lu Xue-shan, Liang Jiang-kui, *Acta Physica Sinica*, **30**(1981), 1361(in Chinese).
[8] R. Collela, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 4308.
[9] D. H. Bilderback, R. Collela, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 2479.
[10] R. Saravanan, S. K. Mohanlal and K. S. Chandrasekaran, *Acta Crystallogr.*, **A48**(1992), 4.
[11] U. Pietsch and K. Paschke, *Acta Crystallogr.*, **B49**(1993), 822; **B50**(1993), 780.
[12] S. Kikuta, T. Matsushita and K. Kohra, *Phys. Letters*, **A33**(1970), 151.
[13] S. Kikuta, *Phys. Stat. Sol.* (*b*), **45**(1971), 333.
[14] T. Matsushita and J. Hayashi, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **41**(1977), 139.
[15] Z. Zhao, J. Han, T. Fukamachi *et al.*, *J. Phys.: Condensed Matter*, **6**(1994), 1619.
[16] T. Fukamachi, R. Negishi, T. Yoshizawa, K. Ehara, T. Nakajima, T. Kawamura and Z. Zhao, *Acta Cryst.*, **A49** (1993), 573.
[17] Zhang-cheng Xu, Zong-yan Zhao, Chang-lin Guo *et al.*, *J. Phys: Condens. Matter*, **7** (1995), 8089.
[18] Zhang-cheng Xu, Zong-yan Zhao, Chang-lin Guo, *J. Phys: Condens. Matter*, **8**(1996), 5977.
[19] Zhang-cheng Xu, Chang-lin Guo, Zong-yan Zhao *et al.*, *J. Phys: Condens. Matter*, **9**(1997), L275.
[20] A. E. Merlini, *Il Nuovo Cimento*, **15D**(1993), 169.
[21] B. Dawson, *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A298**(1967), 255.
[22] U. Pietsch, *Phys. Stat. Sol.* (b), **103**(1981), 93.
[23] R. W. James, *Solid State Phys.*, **15**(1963), 53.
[24] Z. G. Pinsker, Dynamical Scattering of X-rays in Crystals(Springer Berlin 1978).
[25] L. G. Parratt and C. F. Hempstead, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 1593.
[26] D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**(1965), 17.
[27] A. Fontaine and W. K. Warburton, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3599.
[28] A. R. Lang, Zhen-hong Mai, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A368**(1979), 313.

RESONANT X-RAY DYNAMICAL DIFFRACTION METHOD FOR DETERMINING TEMPERATURE FACTOR

XU ZHANG-CHENG[1)2)] GUO CHANG-LIN[2)] ZHAO ZONG-YAN[3)] XU JIA-YUE[3)]
ZHOU SHENG-MING[3)] QI ZE-MING[3)] T. FUKAMACHI[4)] R. NEGISHI[4)]
T. NAKAJIMA[5)]

1)(*China Center of Advanced Science and Technology(World Laboratory), Beijing* 100080)
2)(*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 200050)
3)(*Department of Physics, Anhui University, Hefei* 230039)
4)(*Department of Engineering, Saitama Institute of Technology, Okabe, Saitama* 369-02, *Japan*)
5)(KEK-PF, *Tsukuba, Ibaraki*, 305, *Japan*)

(Received 3 November 1997; revised manuscript received 12 March 1998)

ABSTRACT

A new method for determining the separate temperature factors (STF) for different atoms in two-atom compound crystals is put forward. Using the characteristics of resonant X-ray dynamical diffraction by perfect crystals near the atomic absorption edge, two equations of STF are derived. As the parameters in the equations can be obtained from experimental measurement and theoretical calculation, STF can be determined by solving the equations. We applied this method to a perfect crystal GaAs at 300 K, and obtained $B_{Ga}=0.4573\times10^{-20}\mathrm{m}^2$, $B_{As}=0.7339\times10^{-20}\mathrm{m}^2$. This method may be extended to the cases of multi-atom compound crystals.

PACC: 6110D; 6110F