

Taupin-Takagi 方程的变换关系 及其物理含意*

贺楚光 麦振洪 崔树范

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989年6月26日收到

本文论述了畸变晶体X射线衍射动力学理论中 Taupin 方程和 Takagi 方程之间的变换关系,讨论了这一变换的物理意义,指出两者之间的差别可归结为波矢 k_0 的取向略有差异,而物理实质是一致的.

PACC: 6110D;6110;6170

一、引 言

1912年 Laue 发现了X射线在晶体中的衍射现象不久, Darwin^[1] 就提出了早期的X射线衍射动力学理论. 随后, Ewald^[2], Zachariasen^[3], Laue^[4] 和 James^[5] 等人对X射线衍射动力学理论的发展作了大量的工作. 但是, 他们的理论都是对完美晶体应用平面波近似来处理的. 50年代后, 由于高度完美的人造晶体的获得和X射线形貌技术的发展, 使动力学理论得以实验验证, 大大促进了动力学衍射现象实验和理论研究的发展. 为了解释X射线形貌图中所观察到的晶体缺陷衍射象, Penning^[6], Kato^[7] 和 Bonse^[8] 分别用几何光学理论研究了X射线在轻微畸变晶体内的衍射问题. Taupin^[9] 和 Takagi^[10] 独立地探讨了畸变晶体的衍射动力学理论, 导出了一组更为普遍性的耦合偏微分方程组, 可以处理畸变的晶体和任意形状的波阵面的人射束的衍射问题. 因而, Taupin-Takagi 方程被称为X射线衍射动力学的普遍理论, 在X射线形貌图的诠释和多层膜摇摆曲线的计算等领域起着重要作用. 同时, 促进了电子计算机模拟技术的发展. 但是, Taupin 方程和 Takagi 方程的数学表达式略有差异, 两者之间的等价性并不是一目了然. 各使用者只是分别使用这两个方程, 对它们之间的关系未讨论过. 本文给出了两者之间的一个变换, 并讨论了这一变换的物理意义. 指出两者之间的差别可归结为波矢 k_0 的选择不同, 而物理实质是一致的.

二、理论结果与物理含意

Taupin (1964年)^[9]和 Takagi (1962—1968年)^[10]分别推导出X射线在畸变晶体中

* 国家自然科学基金资助的课题.

衍射的动力学方程,其数学表达式分别为

Taupin 方程

$$\frac{i\lambda}{\pi} \frac{\partial D_0^T}{\partial S_0} = \chi_0 D_0^T + C\chi_h D_h^T, \quad (1a)$$

$$\frac{i\lambda}{\pi} \frac{\partial D_h^T}{\partial S_h} = C\chi_h D_0^T + (\chi_0 - \alpha_h) D_h^T, \quad (1b)$$

式中 λ 为入射 X 射线波长, C 为偏振因子, χ_0 和 χ_h 分别为入射束和衍射束的极化率; $\alpha_h = 2\beta'_h$, $\beta'_h = (k'_h - K^2)/2K^2$, 上标 T 表示 Taupin 方程, K 为入射束波矢, k_h 为晶体内衍射束波矢, S_0 和 S_h 为入射束与反射束的方向矢量.

Takagi 方程

$$\frac{\partial D'_0}{\partial S_0} = -i\pi CK\chi_h D'_h, \quad (2a)$$

$$\frac{\partial D'_h}{\partial S_h} = i2\pi K\beta'_h D'_h - i\pi CK\chi_h D'_0, \quad (2b)$$

式中上撇表示 Takagi 方程.

为计算简单起见,假设晶体沿 y 方向是均匀的,则波场只和 x, z 有关.(2)式可改写为

$$S_{0x} \frac{\partial D'_0}{\partial x} + S_{0z} \frac{\partial D'_0}{\partial z} = -i\pi CK\chi_h D'_h, \quad (3a)$$

$$S_{hx} \frac{\partial D'_h}{\partial x} + S_{hz} \frac{\partial D'_h}{\partial z} = -i\pi CK\chi_h D'_0 + i2\pi K\beta'_h D'_h. \quad (3b)$$

作变换

$$D'_0(x, z) = D_0^T(x, z) e^{i\phi(x, z)}, \quad (4a)$$

$$D'_h(x, z) = D_h^T(x, z) e^{i\phi(x, z)}, \quad (4b)$$

式中

$$\phi(x, z) = \pi K\chi_0 \left[\frac{-x(S_{0z} - S_{hz}) + z(S_{0x} - S_{hx})}{S_{0x}S_{hz} - S_{0z}S_{hx}} \right]. \quad (4c)$$

由(4)式得

$$\frac{\partial D'_0}{\partial x} = e^{i\phi} \frac{\partial D_0^T}{\partial x} + iD_0^T e^{i\phi} \frac{-(S_{0z} - S_{hz})}{S_{0x}S_{hz} - S_{0z}S_{hx}} \pi K\chi_0, \quad (5a)$$

$$\frac{\partial D'_0}{\partial z} = e^{i\phi} \frac{\partial D_0^T}{\partial z} + iD_0^T e^{i\phi} \frac{-(S_{0x} - S_{hx})}{S_{0x}S_{hz} - S_{0z}S_{hx}} \pi K\chi_0. \quad (5b)$$

把(5)式代入(3)式得

$$\begin{aligned} S_{0x} \frac{\partial D'_0}{\partial x} + S_{0z} \frac{\partial D'_0}{\partial z} &= e^{i\phi} \left(S_{0x} \frac{\partial D_0^T}{\partial x} + S_{0z} \frac{\partial D_0^T}{\partial z} \right) + iD_0^T e^{i\phi} \pi K\chi_0 \\ &= -i\pi CK\chi_h e^{i\phi} D_h^T, \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} S_{hx} \frac{\partial D'_h}{\partial x} + S_{hz} \frac{\partial D'_h}{\partial z} &= e^{i\phi} \left(S_{hx} \frac{\partial D_h^T}{\partial x} + S_{hz} \frac{\partial D_h^T}{\partial z} \right) + iD_h^T e^{i\phi} \pi K\chi_0 \\ &= -i\pi CK\chi_h D_0^T e^{i\phi} + i\pi K2\beta'_h D_h^T e^{i\phi}. \end{aligned} \quad (6b)$$

(6)式化简得

$$\frac{\partial D_0^T}{\partial S_0} = -i\pi K\chi_0 D_0^T - i\pi K C\chi_h D_h^T, \quad (7a)$$

$$\frac{\partial D_h^T}{\partial S_h} = -i\pi C K\chi_h D_0^T - i\pi K(\chi_0 - 2\beta'_h) D_h^T. \quad (7b)$$

上式等号两边乘 $i\lambda/\pi$, 并令 $\alpha_h = 2\beta'_h$, 则得

$$\frac{i\lambda}{\pi} \frac{\partial D_0^T}{\partial S_0} = \chi_0 D_0^T + C\chi_h D_h^T, \quad (8a)$$

$$\frac{i\lambda}{\pi} \frac{\partial D_h^T}{\partial S_h} = C\chi_h D_0^T + (\chi_0 - \alpha_h) D_h^T. \quad (8b)$$

(8)式就是 Taupin 方程。从而得到 Takagi 方程与 Taupin 方程的数学变换。

进而,我们讨论这一变换的物理意义。若两方程等效,它们给出的晶体内波场必须相等,即

$$\begin{aligned} \sum_h D_h(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})] \\ = \sum_h D_h^T(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{k}_h^T \cdot \mathbf{r} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})]. \end{aligned} \quad (9)$$

由(4)式得

$$\begin{aligned} \sum_h D_h(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})] \\ = \sum_h D_h^T(\mathbf{r}) \exp\left[-i2\pi\left(\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{u} - \frac{\phi}{2\pi}\right)\right] \\ = \sum_h D_h^T(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{k}_h^T \cdot \mathbf{r} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})]. \end{aligned} \quad (10)$$

由(4c)式得

$$\frac{\phi}{2\pi} = \Delta k_{0x} x + \Delta k_{0z} z = \Delta \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}, \quad (11)$$

式中

$$\begin{aligned} \Delta k_{0x} &= \frac{1}{2} K\chi_0 \frac{S_{k_x} - S_{0x}}{S_{0x} S_{k_x} - S_{0z} S_{k_z}}, \\ \Delta k_{0z} &= \frac{1}{2} K\chi_0 \frac{S_{0z} - S_{k_z}}{S_{0z} S_{k_z} - S_{0x} S_{k_x}}. \end{aligned}$$

由(10)式有如下关系:

$$\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r} - \frac{\phi}{2\pi} = (\mathbf{k}_0 - \Delta \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} + \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}, \quad (12a)$$

$$\mathbf{k}_h^T \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k}_0^T + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}, \quad (12b)$$

即

$$\mathbf{k}_0^T = \mathbf{k}_0 - \Delta \mathbf{k}_0. \quad (13)$$

从(13)式可以知道,讨论畸变晶体内波场,如果从 Takagi 形式变换到 Taupin 形式,只是对应于晶体内波矢 \mathbf{k}_0 的一种不同选择,其取向略有差异,而两者的物理本质没有区别。对 X 射线情况,极化率 $\chi_0 \approx 10^{-3}$, 即 $|\Delta \mathbf{k}_0| \ll \mathbf{k}_0$ 。因而,不管采用何种形式,都不影响波

场在晶体内的缓变性质。我们在化合物半导体外延层结构 X 射线双晶衍射摇摆曲线计算机模拟的研究中,采用了 Taupin 方程,理论曲线与实验结果符合很好。有关结果将另文发表。

- [1] C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 27(1914), 315, 675.
- [2] P. P. Ewald, *Ann. Physik*, 54(1917) 519; *Z. Physik*, 2(1920) 332; *Phys. Zschr.*, 26(1925), 29.
- [3] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystal*, Dover Publication INC, (1945).
- [4] M. V. Laue, *Ergeb. Exakt. Naturw.*, 10(1931), 133; *Acta Cryst.*, 2(1949), 106.
- [5] R. W. James, *Solid State Phys.*, 15(1963), 53.
- [6] P. Penning and D. Polder, *Phil. Res. Rep.*, 16(1961) 419.
- [7] N. Kato, *J. Phys. Soc. Japan*, 18(1963), 1785; *ibid.*, 19(1964), 67, 971.
- [8] U. Bonse, *Z. Phys.*, 177(1964), 385.
- [9] D. Taupin, *Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst.*, 87(1964), 469.
- [10] S. Takagi, *Acta Cryst.*, 15(1962), 1311; *J. Phys. Soc. Japan*, 26(1968), 1239.

TRANSFORMATION BETWEEN TAUPIN'S AND TAKAGI'S EQUATIONS AND THE PHYSICAL IMPLICATION

HE CHU-GUANG MAI ZHEN-HONG CUI SHU-FAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 26 June 1989)

ABSTRACT

The transformation between Taupin's and Takagi's equations of X-ray dynamical theory in the case of distorted crystal is investigated. The physical implication of this transformation is presented. It is considered that the difference between these two equations is due to the different choice of the wave vector \mathbf{k} , but the function of these two equations is equivalent.

PACC: 6110D; 6110; 6170

X 射线双晶衍射摇摆曲线本征 半峰宽的理论计算*

麦振洪 贺楚光 崔树范

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989年6月26日收到

本文应用 X 射线衍射动力学理论,推导出 Bragg 衍射几何 X 射线双晶衍射反射率的数学表达式。多种晶体、不同衍射的摇摆曲线计算结果表明, σ 偏振的摇摆曲线的峰值和积分强度均比 π 偏振的高。而且半峰宽较宽。同时指出,对圆偏振 X 射线入射或者 A, B 两晶体不同类或者两者的衍射级数不相同,很多文献给出的双晶衍射摇摆曲线半峰宽的近似表达式 $\sqrt{2}\omega$ 不再适用。

PACC: 6110D; 6800; 6865

一、引 言

随着近完美晶体在半导体、激光和红外等高新技术领域的广泛应用,研究、检测这些晶体的完美性,揭示其中缺陷与性能的关系,寻找优化的工艺条件越来越显得重要。X 射线双晶衍射作为一种无损检测技术有其特殊的优越性。

X 射线双晶衍射给出的物理信息包含在摇摆曲线之中。对少数情况,例如很薄的或简单的外延层外, X 射线衍射运动学理论可对实验结果进行较好的解释。随着层结构的复杂化, X 射线衍射峰与晶格常数的差异不具有——对应关系,衍射峰剖面是整个结构参数的集体效果。此时,对实验的解释方法是对摇摆曲线进行计算机模拟。本文应用 X 射线衍射动力学理论,推导出 Bragg 衍射几何 X 射线双晶衍射反射率的数学表达式。并计算了多种晶体、不同衍射的摇摆曲线,得出一些新的结果。有关化合物半导体外延层的计算机模拟及其应用将另文发表。

二、Bragg 衍射几何反射振幅的计算

1. 无吸收晶体的反射率

由 X 射线衍射动力学理论可知, Laue 衍射几何下,反射率公式中有关的参量的复数代表晶体对 X 射线的吸收。但是, Bragg 衍射几何下, X 射线在晶体中的衍射物理特性

* 国家自然科学基金资助的课题。

将产生很大的差别,不仅有吸收,而且还有一种干涉效应——消光。在某一特定的区域内,消光的影响大大超过吸收的影响。可以认为,Bragg衍射几何与 Laue 衍射几何的一个显著区别是在不同的角区域内,衍射的物理机制不同。

根据 X 射线衍射动力学理论^[4],整个晶体的反射角范围可分为三个区,即全反射区和它的两个相邻区域。全反射区对应于 $-1 < y < +1$ 。

$$y = \frac{\beta}{2C \sqrt{\chi_g \chi_{\bar{g}} \frac{|\gamma_g|}{\gamma_o}}},$$

式中

$$\beta = 2\alpha - \chi_o \left(1 - \frac{|\gamma_g|}{\gamma_o}\right), \quad \alpha = -\Delta\theta \sin 2\theta,$$

γ_o 和 γ_g 分别为入射束和衍射束的方向余弦。 χ_o 和 χ_g 分别为入射束和衍射束的晶体极化率。令区域 I 对应于 $y < -1$; 区域 II 为全反射区; 区域 III 对应于 $y > 1$ (如图 1 所示)。

定义反射率

$$R = \frac{|\gamma_g|}{\gamma_o} \left| \frac{D_g^{(j)}}{D_o^{(j)}} \right|^2,$$

则有

$$R_I = \frac{|\gamma_g|}{\gamma_o} \left| \frac{D_g^\beta}{D_o^\beta} \right|^2 = \left| \sqrt{\frac{\chi_g}{\chi_{\bar{g}}} (y + \sqrt{y^2 - 1})} \right|^2 \quad (1a)$$

$$R_{II} = 1, \quad (1b)$$

$$R_{III} = \frac{|\gamma_g|}{\gamma_o} \left| \frac{D_g^\alpha}{D_o^\alpha} \right|^2 = \left| \sqrt{\frac{\chi_g}{\chi_{\bar{g}}} (y - \sqrt{y^2 - 1})} \right|^2. \quad (1c)$$

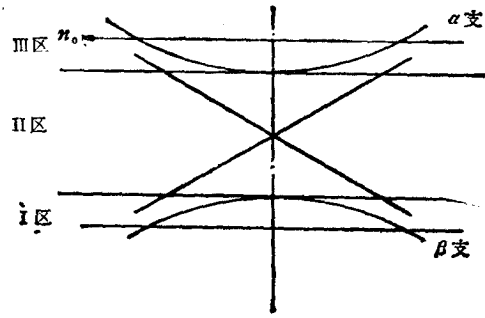


图1 对称 Bragg 衍射几何色散面

2. 有吸收晶体的反射率

对有吸收情况下,上所导出的反射率公式仍然有效,只是极化率以及变量 β, y 等均为复数。此时,区域 II 中,晶体内只有 α 支色散面的四个 Bloch 波被激发,反射率不再等于 1,而与 R_{III} 区有相同形式。引入以下变量:

$$A = C \frac{\chi_{\bar{g}}}{|\gamma_g|},$$

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_o}{\gamma_o} + \frac{\chi_o}{|\gamma_g|} - \frac{\alpha_g}{|\gamma_g|} \right) \sqrt{\frac{\gamma_o}{|\gamma_g|}},$$

$$D = \frac{\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{|\gamma_g|}{\gamma_o}}, \quad E = C \frac{\chi_g}{|\gamma_g|},$$

$$S = \sqrt{B^2 - EA}, \quad \alpha_h = -2(\theta - \theta_B) \sin 2\theta_B,$$

经过变换计算,可得

$$R_I = \left| \frac{-B + S}{A} \right|^2, \quad (2a)$$

$$R_{II,III} = \left| \frac{-B - S}{A} \right|^2. \quad (2b)$$

在区域 I 中, S 的虚部为负;在区域 II 和 III 中, S 的虚部为正,(2)式可合写为

$$R = \left| \frac{-B + S \times \text{sign}(\text{Im}S)}{A} \right|^2. \quad (3)$$

(3)式为有吸收的完美晶体反射振幅公式。双晶 X 射线衍射摇摆曲线半峰宽的计算以及外延膜材料迭代求解摇摆曲线时衬底的反射振幅计算可以(3)式为基础。

三、双晶衍射摇摆曲线本征半峰宽的理论计算

从 X 射线双晶衍射摇摆曲线可以获得晶体和外延薄膜结构的许多重要信息,而摇摆曲线半峰宽是一个非常重要的参量。

晶体缺陷对摇摆曲线的影响主要表现为半峰宽的宽化效应。因此,实验曲线获得的半峰宽实验包含两部分:一部分为完美晶体的本征半峰宽,另一部分为缺陷导致的展宽。其展宽可表示为

$$\Delta\omega = \omega_{\#} - \omega_{\times},$$

式中 $\omega_{\#}$ 为实验曲线的半峰宽, ω_{\times} 为本征半峰宽。其相对展宽定义为

$$\delta\omega = \Delta\omega/\omega_{\times}.$$

$\Delta\omega$ 或 $\delta\omega$ 都包含了晶体中缺陷的信息,是一个比 $\omega_{\#}$ 更好地反映晶体完美性的参量。

从上面的讨论可得全反射的角范围为

$$\omega = \left(2c |\chi_g| \sqrt{\frac{|\gamma_g|}{\gamma_0}} \right) / \sin 2\theta_B. \quad (4)$$

(4)式为无吸收时单个晶体的理论半峰宽。对于双晶衍射实验中, X 射线经过两个晶体连续反射,所得的摇摆曲线是两个晶体反射系数的卷积。其结果将使半峰宽变大。具体计算是,根据(3)式分别求出两个晶体的反射系数 $R_A(\alpha)$ 和 $R_B(\beta)$,然后将两晶体的反射系数卷积

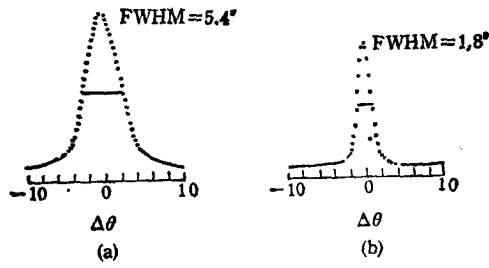
$$R(\beta) = J \int_{-\infty}^{\infty} R_A(\alpha) R_B(\alpha - \beta) d\alpha,$$

式中 J 为常数。再从摇摆曲线求得本征半峰宽。

四、计算结果与讨论

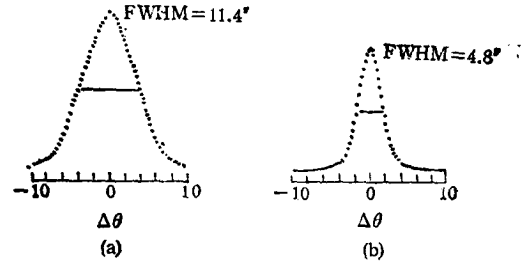
图 2 和图 3 分别为 A, B 两晶体同为 Si 或 GaAs, 衍射面同为(004)的双晶衍射摇摆曲线,所有计算还假定 A, B 两晶体的表面为(001)面。从图 2 和图 3 中可看到, π 偏振的峰值以及积分强度均低于 σ 偏振,而且半峰宽也较小。这是由于晶体对 π 偏振的吸收大于

对 σ 偏振的吸收所致。



(a) σ 偏振 (b) π 偏振

图2 Si(004), $\text{CuK}\alpha$, 本征摇摆曲线



(a) σ 偏振 (b) π 偏振

图3 GaAs(004), $\text{CuK}\alpha$, 本征摇摆曲线

为了研究偏振状态对摇摆曲线的影响,计算了多种晶体、多种衍射的摇摆曲线本征半峰宽。表1给出三种偏振状态下,同类晶体的(004)衍射双晶摇摆曲线的本征半峰宽 $\Delta\theta$ 。同时,还给出根据(4)式求得的全反射角范围 ω 和 $\sqrt{2}\omega$ 值。此处 $\sqrt{2}\omega$ 是不少文献给出的同类晶体 ($n, -n$) 排列双晶衍射摇摆曲线半峰宽近似公式^[2]。从表1中可知,对于 π 偏振和 σ 偏振, $\Delta\theta$ 与 $\sqrt{2}\omega$ 的值比较接近。因此,对于偏振化的X射线入射,在同类晶体处于 ($n, -n$) 排列的情况下, $\sqrt{2}\omega$ 是一个很好的近似。对于圆偏振X射线入射, $\Delta\theta$ 值与 $\sqrt{2}\omega$ 相差较大,这是由于 ω 是根据(4)式令 C 取两种偏振状态的平均值,即令 $C = (1 + |\cos 2\theta_B|)/2$ 求得的。而精确的计算是分别求出两种偏振状态的反射率,对反射率取平均得到摇摆曲线,再从摇摆曲线上获得半峰宽。因此,值得指出的是,当入射X射线为圆偏振时,(4)式和 $\sqrt{2}\omega$ 不再适用。从表1还清楚看到, π 偏振的半峰宽明显小于 σ 偏振,圆偏振状态下的半峰宽介于两者之间,而接近 σ 偏振的值。这是由于圆偏振的入射X射线中 π 偏振成份的反射与 σ 偏振成份的反射相比受到抑制,以致反射X射线中 σ 偏振的成份多于 π 偏振。

表1 同类晶体双晶衍射摇摆曲线本征半峰宽(°)

晶 体	圆 偏 振			π 偏 振			σ 偏 振		
	ω	$\sqrt{2}\omega$	$\Delta\theta$	ω	$\sqrt{2}\omega$	$\Delta\theta$	ω	$\sqrt{2}\omega$	$\Delta\theta$
Si	2.5	3.5	4.2	1.3	1.8	1.8	3.6	5.2	5.4
GaAs	5.8	8.1	9.6	3.3	4.7	4.8	8.2	11.6	11.4
InP	5.7	8.0	9.9	3.5	5.0	5.4	7.8	11.1	11.1
AlAs	4.1	5.8	6.9	2.4	3.4	3.6	5.8	8.3	8.4
InAs	7.1	10.0	11.7	4.6	6.5	7.2	9.6	13.6	13.5

表2给出三种偏振状态下, A, B 晶体的各种不同组合的双晶摇摆曲线本征半峰宽。同样,计算中假定所有的晶体表面为(001)。三种偏振状态下的半峰宽数据具有表1所示

表 2 理想晶体摇摆曲线本征半峰宽(°)

衍 射			圆 偏 振	π 偏 振	σ 偏 振
Si (004)	GaAs	(004)	8.4	3.9	9.6
		(044)	6.9	1.8	7.5
		(002)	3.6	1.8	4.2
Si (004)	InP	(004)	8.1	4.0	9.0
		(044)	6.6	2.0	6.9
		(002)	10.8	9.3	11.4
Si (004)	AlAs	(004)	6.3	2.7	7.2
		(044)	5.4	1.5	5.7
		(002)	6.9	5.7	7.2
Si (004)	InAs	(004)	9.6	5.1	10.8
		(044)	8.1	1.8	8.4
		(002)	6.0	4.8	6.3
GaAs(004)	Si	(004)	7.4	3.9	8.4
		(044)	7.6	3.6	9.3
		(002)	—	—	—
GaAs(004)	InP	(004)	9.9	5.1	15.6
		(044)	10.2	4.2	10.5
		(002)	12.0	9.9	14.0
GaAs(004)	AlAs	(004)	8.7	4.2	10.5
		(044)	9.3	3.6	9.6
		(002)	9.0	6.3	10.2
GaAs(004)	InAs	(004)	10.8	6.0	17.6
		(044)	10.5	3.9	10.8
		(002)	8.7	6.0	10.2

的同样的规律。同时,当 A, B 两晶体为不同类或者两者的衍射级数不相同, $\sqrt{2\omega}$ 的近似公式不再适用。

- [1] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-rays in Crystal*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1978), p. 33.
 [2] 许顺生、冯端主编, X射线衍射衬相学, 科学出版社, (1987), 172 页。

THEORETICAL CALCULATION OF THE ROCKING CURVE FOR X-RAY DOUBLE CRYSTAL DIFFRACTION

MAI ZHEN-HONG HE CHU-GUANG CUI SHU-PAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 26 June 1989)

ABSTRACT

Using the X-ray dynamical theory, the reflection coefficients of X-ray double crystal diffraction in Bragg case were derived. The results of the rocking curves calculated for different kind of crystals and different diffractions show that the peak value and the integral intensity of rocking curve for σ polarization are higher than those for π polarization. And the full width at half maximum (FWHM) of σ polarization is wider than that of π polarization. It is pointed out that when the incident X-ray beam is a circle polarized one or/and the crystals A and B are different kind of crystals or/and the diffraction vector of A is different from that of B, the approximative expression of the FWHM of rocking curve for double crystal diffraction, $\sqrt{2} w$, which was used by many authors, is invalid.

PACC: 6110D; 6800; 6865

Ce_{1+ε}Fe₄B₄ 合金一维无公度调制结构的透射电子显微镜研究

李 龙¹⁾ 李方华²⁾ 杨大宇 田静华

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

林 振 金

北京师范大学物理系, 北京, 100875

1989年5月26日收到

用电子衍射和高分辨电子显微术研究了永磁合金 Ce_{1+ε}Fe₄B₄ 中富硼相 Ce_{1+ε}Fe₄B₄ ($\epsilon \approx 0.1$) 的晶体结构, 确定了 Ce_{1+ε}Fe₄B₄ 合金具有烟囱-梯子型一维无公度调制结构, 它由 Ce 原子和 Fe-B 原子团分别组成的两套亚结构相互嵌套形成. Ce 亚结构晶胞参数为 $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c_{\text{Ce}} = 3.51 - 3.60 \text{ \AA}$, 可能空间群为 $I4$, $I\bar{4}$, $I4mm$, $I4/m$, $I4/mmm$; Fe-B 亚结构晶胞参数为 $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c_{\text{Fe}} = 3.91 \text{ \AA}$, 空间群为 $P4_2/mcm$.

用四指数 (h, k, l_1, l_2) 方法指标化了全部主衍射和卫星衍射. 在电子显微象上看到有相应于调制结构的带状衬度调制. 观察到 Ce 亚结构晶胞参数的起伏, 并对此现象进行了讨论. 也讨论了由于 Ce 原子面可能偏离 (a, b) 面而产生的取向反常现象.

PACC: 6114F; 6116D; 6155H

一、引 言

第三代永磁材料稀土-铁-硼合金 R₁₅Fe₇₇B₈ (R 表示稀土元素) 具有良好的应用和开发价值^[1]. 该合金中存在三种相, 即主相 R₂Fe₁₄B——永磁相, 次相 R_{1+ε}Fe₄B₄ ($\epsilon \approx 0.1$)——富硼相及稀土固溶相. 其中富硼相沉积在晶界上, 钉扎磁畴, 影响并决定着该材料的磁矫顽力^[2], 因此很值得研究它的晶体结构. Givord 等人^[3]用 X 射线衍射研究了 Nd_{1.11}Fe₄B₄ 晶体, 认为它由两套四方亚结构组成, 一套是 Fe-B 亚结构, 晶胞参数为 $a = 7.117 \text{ \AA}$, $c_{\text{Fe}} = 3.897 \text{ \AA}$, 空间群为 $P4_2/nm$; 另一套是 Nd 亚结构, 晶胞参数 a 与 Fe-B 亚结构相同, 而沿 c 方向周期略小, 为 $c_{\text{Ce}} = 3.502 \text{ \AA}$, 空间群为 $I4/mmm$. 两套亚结构相互穿插, 组成所谓的烟囱-梯子型一维调制结构, 这类晶体结构是 Nowotny^[4] 首先发现的, 故又称为 Nowotny 相. Givord 等人用两套亚结构沿 c 方向周期的近似最小公倍数作为超点阵周期, 来描述合金的结构, 晶胞参数为 $a = 7.117 \text{ \AA}$, $c = 35.071 \text{ \AA}$. Bezing 等人^[5]对 R_{1+ε}Fe₄B₄ (R = Nd, Pr, Ce) 进行了粉晶 X 射线衍射研究, 也认为两套亚结构沿 c 方向

1) 现在地址: 银川市宁夏大学物理系.

2) 中国高等科学技术中心(世界实验室).

的周期近似地有公度比。Sagawa^[6] 也用 X 射线衍射研究了 $Nd_2Fe_7B_8$, 得出超点阵周期 c 为 Fe-B 亚结构 c_{Fe} 的 8 倍。Chaban 等人^[7] 用 X 射线研究了 $NdFe_4B_4$, 得出 $c = 7c_{Fe}$ 。田静华等人^[8] 也用上述方法研究了 $Pr_3Fe_{27}B_{25}$, 结果 $c = 7c_{Fe}$ 。

由于电子散射的动力学效应很强, 电子衍射花样上反映调制结构的卫星衍射不仅在强度上远强于 X 射线衍射, 而且往往可以观察到高阶卫星衍射斑, 十分有利于获得调制结构的信息, 并区别无公度调制结构和超结构。Yang 等人^[9,10] 用透射电子显微镜研究了 $R_{1+x}Fe_4B_4$ 合金 ($R = Pr, Ce$), 根据电子衍射花样确定了合金有烟囱-梯子型一维无公度调制结构。并在高分辨电子显微象上观察到衬度调制带。Tian 等人^[11] 用 X 射线进一步研究了 $Pr_{1+x}Fe_4B_4$ 晶体, 结果与 Yang 等人一致。本文用电子衍射和高分辨电子显微象研究了 $Ce_{1+x}Fe_4B_4$ 合金的晶体结构。

二、实验方法

$Ce_{1+x}Fe_4B_4$ 合金制备的条件和原料纯度见文献 [13]。上述合金在玛瑙研钵中研成碎片, 用无水乙醇分散, 将分散液滴在载有微栅的铜网上, 用红外灯烤干。微栅上通常喷涂一层金膜, 用作电子衍射花样的内标, 微栅孔径一般为 $1\mu m$ 数量级。样品置于 JEM-200CX 高分辨透射电子显微镜中进行选区电子衍射和高分辨电子显微观察。电子加速电压为 200kV, 使用 LaB_6 灯丝, 电子光学放大倍数为 19—50 万。

三、两种亚晶胞和一维无公度调制结构

图 1 给出 $Ce_{1+x}Fe_4B_4$ 合金的 5 个晶带轴的电子衍射花样(以下简称 EDP)。由于高分辨电子显微镜的双倾样品台只允许试样倾转 $\pm 10^\circ$, 图 1(a) 至图 1(e) (见图版 I) 是从不同晶片上拍摄的。图 1(a) 是电子束沿 c 轴入射的 EDP, 没有卫星衍射斑, 显示出四次对称性。图 1(b), (c), (d), (e) 是包含 c^* 的 EDP, 只用 3 个指数 hkl 不能指标化全部衍射斑点, 原因是合金中 Fe-B 原子团和 Ce 原子各有它们各自的亚晶胞, 用这两种亚晶胞可以指标化大部分强衍射斑。不过, 除去 Fe-B 和 Ce 两套亚结构的衍射斑(称主衍射斑)互相嵌套外, 还有很多卫星衍射斑, 它们是二套亚结构相互作用的贡献。用 4 个指

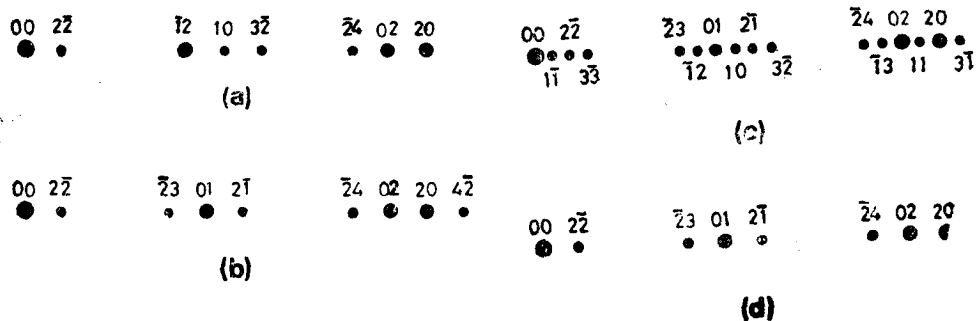


图 2 $00l, l_z$ 衍射列的指标化 (a), (b), (c) 和 (d) 分别相应于图 1(b), (c), (d) 和 (e)

数 (h, k, l_1, l_2) 可将全部衍射斑指标化, 其中指数 h 和 k 为两套亚结构所共用, 指数 l_1 和 l_2 分别用来描述 Ce 和 Fe-B 亚结构, 即 (hkl_10) 和 (hkl_20) 分别表示 Ce 亚结构和 Fe-B 亚结构的衍射斑——主衍射斑. (hkl_1l_2) ($l_1 \neq 0$ 和 $l_2 \neq 0$) 表示卫星衍射斑. 图 2(a), (b), (c) 和 (d) 分别是图 1(b), (c), (d) 和 (e) 中 $00l_1l_2$ 衍射列的指标化示意图. 一旦 $00l_1l_2$ 衍射列正确指标化后, 即可依此类推出其余与之平行的衍射列的指标.

从图 1(a) 可测得两套亚结构公共的四方晶胞参数为 $a = 7.08 \text{ \AA}$. 从图 1(b) 可测得 Ce 亚结构沿 c 方向的周期 $c_{Ce} = 3.60 \text{ \AA}$. 综合 Ce 亚结构衍射斑 hkl_10 在不同带轴电子衍射花样上出现的规律, 得出 hkl_10 的衍射消光规律为: $h + k + l_1 = 2n$. 故 Ce 亚结构的可能空间群为: $I4, I\bar{4}, I4mm, I4/m, I4/mmm$. 这与 Givord 等人^[3]的结果相一致. Fe-B 亚结构沿 c 方向的周期 $c_{Fe} = 3.91 \text{ \AA}$, 相应的电子衍射斑属 (hkl_20) 系, 消光规律为: $0K0l_2$ $l_2 = 2n$; $0K00$ $K = 2n$; $000l_2$ $l_2 = 2n$. 于是空间群只能是 $P4_2/mcm$. 这与 Givord 等人^[3]的结果不同, 他们认为 Fe-B 亚结构空间群为 $P4_2/nm$. 空间群 $P4_2/nm$ 除以上消光规律外, 对于 $hk00$ 衍射还要求附加消光条件 $h + k = 2n$. 但是, 从图 1(a) 中可见, $h + k = 2n + 1$ 的衍射斑点强度不等于零, 而 Ce 亚结构又具有体心格子, 恰要求 $h + k = 2n$, 故图 1(a) 中 $h + k = 2n + 1$ 的衍射只可能来自 Fe-B 亚结构, 从而否定了 $P4_2/nm$ 空间群的可能性.

比较 c_{Ce} 和 c_{Fe} , 显见它们之间不存在简单的整数比, 可知合金为烟囱-梯子型一维无公度调制结构, 不宜作为超结构处理. 图 1(d) 中下部嵌入的局部衍射斑分布放大图, 中部黑箭头所指处是分属于不同主衍射的两个卫星斑, 它们的间距小于其它点之间的间距, 即所谓间距反常, 这是无公度调制结构衍射的特征.

四、Ce 亚结构晶胞参数的起伏

从图 1(b), (c), (d) 和 (e) 测得 c_{Fe} 均相等, 但测得的 c_{Ce} 值分别为 3.60 \AA , 3.54 \AA , 3.51 \AA 和 3.60 \AA .

进一步测量更多晶片的电子衍射花样, 发现 c_{Ce} 确是各不相同. 图 3 (见图版 II) 是沿 $[1\bar{1}0]$ 入射的电子衍射花样. 图 3(a), (b), (c) 和 (d) 摄自不同晶片, 测得 c_{Fe} 的值分别为 3.91 \AA , 3.90 \AA , 3.89 \AA 和 3.90 \AA , 它们的差别在实验误差范围内. 而 c_{Ce} 值分别为 3.59 \AA , 3.55 \AA , 3.48 \AA 和 3.54 \AA , 它们的差别已超出实验误差范围. 图 4 (见图版 II) 汇集了图 3(a), (b), (c) 和 (d) 中的 $00l_1l_2$ 衍射列, 白箭头指向 0020 衍射斑, 即 Ce 衍射斑, 4 个箭头之间的位移明显地展示出 c_{Ce} 值的起伏. 此外, 在图 1(b) 中下部嵌入的局部放大图中, 0020 衍射斑点弥散呈彗星状, 这也是源于 c_{Ce} 值起伏, 说明在一块线度约 $0.1 \mu\text{m}$ 的晶体中, Ce 的周期也是变化的. 这可以解释 Bezing 等人^[3]和田静华等人^[8]的 $R_{1+x}Fe_2B_4$ 粉晶 X 射线衍射谱中, 与稀土元素亚结构相应的衍射谱线弥散变宽现象. Bezing 等人认为对于 $R_{1+x}Fe_2B_4$ 系列, 两套亚结构沿 c 方向的周期有以下关系:

$$\varepsilon = c_{Fe}/c_{Ce} - 1,$$

即认为 Ce 的组分含量的变化, 是引起 c_{Ce} 值起伏的主要原因.

田静华等人用实验证明, 人为的使稀土含量有少量减少, 即 ε 减少为 ε' , c_{Ce} 就增大,

X 射线粉末衍射线中的弥散线相对变细变锐, ε 的大小决定了 c_{Ce} 的大小和 c_{Ce} 的均匀性。

图 5 是 $Ce_{1+x}Fe_4B_4$ 沿 [110] 方向投影的高分辨电子显微象 (见图版 III), 条纹衬度背底不匀。相应的电子衍射花样上, 对应于 Ce 亚结构的衍射斑呈彗星状。从而推断, 象上的衬度变化反映了合金在该区域内 Ce 元素含量有起伏。

五、高分辨电子显微象上的衬度调制和取向反常

图 6(a), (b) 和 (c) (见图版 IV) 是电子束沿 [001], [100] 和 [110] 方向入射的高分辨电子显微象。图 6(a) 沿 a 和 b 方向有严格的平移周期 $a = b = 7.08 \text{ \AA}$ 。图 6(b) 和 (c) 有共同的特征, 象上的白点沿 c 方向排成点列, 列间距相等, 但点列内点与点之间距离不等。这是沿 c 方向无公度调制结构的特征。两张象上均可见竖直的衬度调制带, 这是调制结构的反映。图 6(b) 和 (c) 中象上的衬度调制带, 产生于 $002\bar{2}$ 卫星衍射, 其周期为

$$\Lambda = (2/c_{Ce} - 2/c_{Fe})^{-1} \approx 19.9 (\text{\AA}) \quad (c_{Ce} \approx 3.56 \text{ \AA}).$$

图 7 (见图版 III) 是电子束沿 [120] 方向入射的低倍电子显微象, 由于分辨率低, 象上没有精细结构, 只突出了低空间频率的 $001\bar{1}$ 卫星衍射的贡献, 其周期为

$$\Lambda' = (1/c_{Ce} - 1/c_{Fe})^{-1} = 2\Lambda,$$

Λ' 是 Λ 的两倍, 比较图 6(b) 和 (c) 与图 7 也可以发现这种关系。

图 8(a) (见图版 III) 是另一张沿 [120] 方向投影的高分辨电子显微象, 象上有沿 c 方向和垂直 c 方向的条纹组成的精细结构, 但是衬度调制带偏离竖直方向, 测得偏离角 ψ 约为 5° 。图 8(b) (见图版 III) 是相应的电子衍射花样, 与其它电子衍射花样相比, 衍射斑点列发生偏离, 如 $00l_10$ 和 $000l_2$ 斑点的连线不通过原点。这是取向反常现象^[12], 反映了正空间 Ce 亚结构的 (001) 面与 Fe-B 亚结构的 (001) 面不再相互平行。这很可能是因为 Ce 原子面偏离了 (a, b) 面所致。

六、结 论

$Ce_{1+x}Fe_4B_4$ 合金有烟囱-梯子型一维无公度调制结构, 由 Ce 和 Fe-B 亚结构沿 c 方向嵌套而成。用 4 个指数可以指标化全部主衍射和卫星衍射。Ce 亚结构 c 方向的周期是起伏的。从高分辨电子显微象上直接可见由调制结构引起的带状衬度调制, 在部分区域观察到由于 Ce 原子平面偏离 (a, b) 面而产生的取向反常现象。

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2083.
- [2] K. Oesterreicher and H. Oesterreicher, *J. Less-Common. Metals*, **L19**(1984), 104.
- [3] D. Givord, J. M. Morea and Tenaud, *Solid Stat. Comm.*, **55**(1985), 303.
- [4] H. Nowotny, *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic solid*. North-Holland Amsterdam, (1970), p. 223.
- [5] A. Bezing, H. F. Braun, J. Muller and K. Yvon, *Solid Stat. Comm.*, **55**(1985), 131.
- [6] M. Sagawa, *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **20**(1984), 497.
- [7] N. F. Chaban, Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, O. O. Kachmar and N. V. Petriv, *Phys. Met. Tekh. Nauk*, **10** (1979), 873.
- [8] 田静华、黄毅英、梁敬魁, 中国科学 (A 辑), (2)(1987), 159.

- [9] Yang Dayu, Fan Hanjie, Tian Jinghua and Li Fanghua, Beijing Symposium on Electron Microscopy, (1986), p. 37.
- [10] Yang Dayu, Li Long, Fan Hanjie and Li Fanghua, Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis, (1987), p. 83.
- [11] J. H. Tian, J. K. Liang, D. Y. Yang, H. J. Fan and F. H. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 45(1988), 107.
- [12] R. De Ridder and S. Amelinckx, *Mat. Res. Bull.*, 6(1971), 1223.

ELECTRON DIFFRACTION AND HIGH RESOLUTION MICROSCOPY STUDY ON INCOMMENSURATE MODULATED STRUCTURE IN $Ce_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ALLOY

LI LONG LI FANG-HUA YANG DA-YU TIAN JING-HUA

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

LIN ZHEN-JIN

Department of Physics Beijing Normal University, Beijing, 100875

(Received 26 May 1989)

ABSTRACT

The permanent magnetic alloy $Ce_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($\epsilon=0.1$, B-rich phase) is studied by means of electron diffraction and high resolution electron microscopy. It has been determined that the $Ce_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ alloy has a one-dimensional incommensurate modulated structure of Chimney-Ladder type consisting of two overlapped substructures formed by Ce atoms and Fe-B clusters respectively. The unit cell parameters of Ce substructure are $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c_{Ce} = 3.51-3.60 \text{ \AA}$, and the possible space groups are $I4, I4, I4mm, I4/m, I4/mmm$. The unit cell parameters of Fe-B substructure are $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c_{Fe} = 3.91 \text{ \AA}$, and the space group is $P4_2/mcm$.

All of the major and satellite diffraction spots are indexed by using of four indexes method. The high resolution electron microscopic image shows contrast modulation bands corresponding to the modulated structure. The fluctuation of the period of Ce substructure has been observed and discussed. The orientational anomaly caused by the possible deviation of Ce atomic planes from the (a, b) plane is also discussed.

PACC: 6114F; 6116D; 6155H