

测定异常散射因数的强度比法

赵 宗 彦

安徽大学物理系, 合肥, 230039

深町共荣 吉沢正美 江原健治

埼玉工业大学, 日本, 埼玉, 冈部, 369-02

中 岛 哲 夫

高エネルギー物理学研究所放射光实验施設, 日本, 茨城, 筑波, 大徳, 305

川 村 隆 明

山梨大学, 日本, 山梨, 甲府, 400

1990 年 10 月 23 日收到

本文对测定异常散射因数的强度比法做了考察, 并用这种方法较好地测定了 GaAs 中 Ga 原子在其 K 吸收限附近的异常散射因数, 对该方法在使用中遇到的问题, 进行了处理和讨论。

PACC: 6110D; 6110F; 7870D

一、引 言

异常散射产生的机理, 从 30 年代起已大体清楚, 异常散射的多种应用, 例如, 晶体极性的决定、绝对结构的决定、特别是晶体结构因数位相的决定等, 也早为人们所关注。因此, 各种测定异常散射因数的方法陆续被提出。这些方法大体可分为: X 射线光学法, 如测折射率法、Pendellösung 条纹法、X 射线干涉计法等; 强度测定法, 如吸收系数测定法、Borrmann 效应法、粉末晶体绝对强度测定法、单晶体衍射强度测定法以及强度比法等。这些方法在测定结果的精度、对被测试样和测试技术的要求以及所得数据的齐全性方面, 虽各有其长短, 但在有了 SSD (solid state detector) 和同步辐射光源的今天, 强度比法却具有其特有的优点。

所谓强度比法, 就是利用极性晶体正反面, 即 Friedel 对的积分反射强度 I_h 和 $I_{\bar{h}}$ 之比, 来求异常散射因数的方法。1962 年, Cole 等^[1]在研究布拉格情况下晶体的完整性和极性对吸收限的影响时, 最先得出的一条重要结论, 就是在对称布拉格反射的条件下, 极性晶体 Friedel 对的积分反射强度之比 R_h , 不论是完全晶体还是镶嵌晶体均可表为

$$R_h = I_h / I_{\bar{h}} = |F_h| / |F_{\bar{h}}|. \quad (1)$$

后来, 细谷资明和深町共荣等又进一步证明, (1) 式对完全晶体和镶嵌晶体的对称布拉格情况和对称劳埃情况均成立^[2,3]。这样, 就从理论和实践上确立了测定异常散射因数的强

度比法。由于这一方法只需要强度的相对值, 所以为方法的使用带来极大方便。

不过, 由于异常散射因数是随入射线的能量不同而变的, 所以过去在没有合适的探测仪器和足够强的“白色”入射线的情况下, 用强度比法测定异常散射因数也还有一定的困难。同时, 严格控制晶体正反面各次测定所处的能量值, 使之完全一一对应, 实际上也难办到。因此, 以前的测定工作几乎都只取用一对 Friedel 对的反射强度比 R_h , 再结合其他方法来求异常散射因数。结果, 引入参数过多, 效果也不太好。

下面报道我们是如何用同步辐射光为光源、以 SSD 为探测器、用两对 Friedel 对的反射强度比直接求 GaAs 中 Ga 的异常散射因数的。先叙述理论, 再说明强度比法实行中遇到的问题及处理对策, 然后给出测试所用参数和所求结果, 最后作些讨论, 指出该方法适用的范围。

二、强度比法的理论依据

如所周知, X 射线的反射强度是与晶体结构因数 F 的绝对值的平方成比例的, 而 F 可表为

$$F(\mathbf{h}, E) = \sum_j f_j(\mathbf{h}, E) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j). \quad (2)$$

这里 j 表示对一个晶胞求和, $\mathbf{h}$ 为衍射指数 (hkl) 的略示符, E 为入射 X 射线的能量, $\mathbf{r}_j$ 和 $\mathbf{u}_j$ 为晶胞中第 j 个原子的坐标和因热振动而发生的偏离平衡位置的位移。一般情况下, $f(\mathbf{h}, E)$ 又可进一步表为

$$f(\mathbf{h}, E) = f^0(\mathbf{h}) + f'(E) + if''(E). \quad (3)$$

这里 $f^0(\mathbf{h})$ 为正常原子散射因数, 只与 $\mathbf{h}$ 有关; $f'(E)$, $f''(E)$ 即所谓异常散射因数, 它们随入射线能量的不同而不同。设晶胞中仅含一种欲测其异常散射因数的原子, 个数为 k , 总原子数为 N , 则在忽略正反面反射的温度因数不同的情况下, 由(1)式可有

$$\begin{aligned} R_h &= I_h/I_{\bar{h}} = |F_h|^2/|F_{\bar{h}}|^2 \\ &= \left| \sum_{j=1}^k [(f_x^0)_j + (f'_x)_j + i(f''_x)_j] \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=k+1}^N [(f_x^0)_j + (f'_x)_j + i(f''_x)_j] \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \\ &\quad \left| \sum_{j=1}^k [(f_x^0)_j + (f'_x)_j + i(f''_x)_j] \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=k+1}^N [(f_x^0)_j + (f'_x)_j + i(f''_x)_j] \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \end{aligned} \quad (4)$$

这里 f_x^0 , f'_x , f''_x 和 f_x^0 , f'_x , f''_x 分别为欲测原子的正常散射因数、异常散射因数的实部、虚部及晶胞中其他原子的正常、异常散射因数; $\mathbf{r}_j$ 为原子在晶胞中的坐标位置。(4)式可进一步化为

$$(f'_x)^2 + (f''_x)^2 + 2a_h f'_x + 2b_h f''_x + c_h = 0 \quad (5)$$

型的方程。这里

$$\begin{aligned}
a_h &= [(A^2 + B^2)(1 - R_h)f_x^0 + A(A_h - R_h A_h) + B(B_h + R_h B_h)] / \\
&\quad [(A^2 + B^2)(1 - R_h)], \\
b_h &= [A(B_h - R_h B_h) - B(A_h + R_h A_h)] / [(A^2 + B^2)(1 - R_h)], \\
c_h &= \{[(A^2 + B^2)(1 - R_h)f_x^0 + 2A(A_h - R_h A_h) + 2B(B_h + R_h B_h)]f_x^0 \\
&\quad + A_h^2 + B_h^2 - R_h(A_h^2 + B_h^2)\} / [(A^2 + B^2)(1 - R_h)], \\
A_h &= \sum_{j=k+1}^N (f_n^0 + f_n') \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j - \sum_{j=k+1}^N f_n'' \sin 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j, \\
B_h &= \sum_{j=k+1}^N (f_n^0 + f_n') \sin 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j + \sum_{j=k+1}^N f_n'' \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j, \\
A_h &= \sum_{j=k+1}^N (f_n^0 + f_n') \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j + \sum_{j=k+1}^N f_n'' \sin 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j, \\
B_h &= \sum_{j=k+1}^N -(f_n^0 + f_n') \sin 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j + \sum_{j=k+1}^N f_n'' \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j, \\
A &= \sum_i^k \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i, \\
B &= \sum_i^k \sin 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i.
\end{aligned}$$

(5)式还可进一步化为以 $(-a_h, -b_h)$ 为中心,以 $(a_h^2 + b_h^2 - c_h^2)^{1/2}$ 为半径的圆方程.若再测一对 Friedel 对的强度比 $R_{h'}$,则又可得一与(5)式相似的方程

$$(f_x')^2 + (f_x'')^2 + 2a_h f_x' + 2b_h f_x'' + c_h = 0. \quad (6)$$

将(5),(6)式联立即可同时求得 f_x' 和 f_x'' .

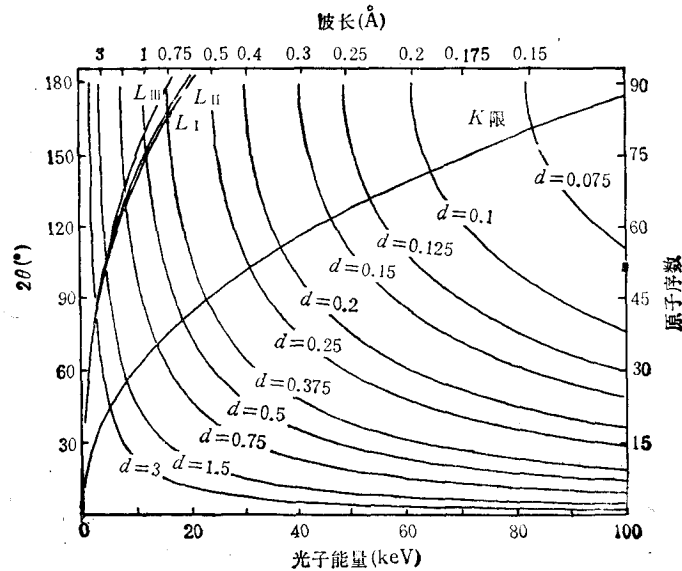
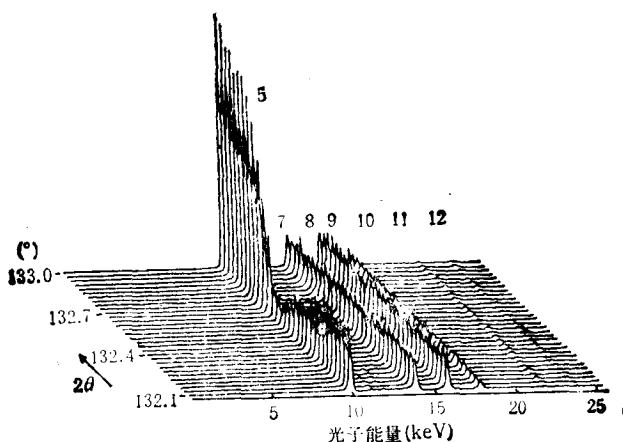


图1 角度分散法和能量分散法中的布拉格条件

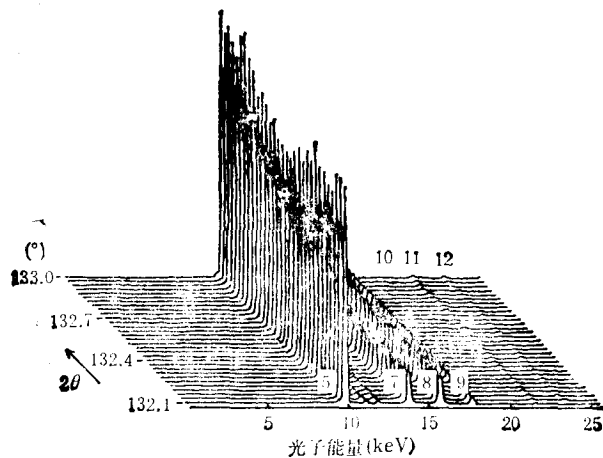
现将(5)和(6)式具体应用到 GaAs 结构。因为它的结构是金刚石型的,所以若置它的 Ga 原子位于 $(000), \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$, 则 As 原子便位于 $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right)$ 。GaAs 的晶胞边长为 $5.6534 \text{ \AA}$, Ga 的 K 吸收限为 10.368 keV 。由图 1^[4]所示的布拉格条件和消光规则可知, 对我们的问题有意义的只有 $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}); (333), (\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ 和 $(555), (\bar{5}\bar{5}\bar{5})$ 三组反射。图 2(a), (b) 示例给出 (555) 和 $(\bar{5}\bar{5}\bar{5})$ 的反射。由布拉格方程可得

$$\Delta E = E \cot \theta \cdot \Delta \theta. \quad (7)$$

这里 E 为能量, θ 为布拉格角。可见, 对于能量分散型的探测器 SSD, 若它的光学系的发散角 $\Delta \theta$ 已定, 则 θ 越小它的能量分辨率 ΔE 就越差。因此, 本文只取用 (333) 和 $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ 及 (555) 和 $(\bar{5}\bar{5}\bar{5})$ 两组反射, 而没有取用 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 反射。将 (333) 和 $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ 及 (555) 和 $(\bar{5}\bar{5}\bar{5})$ 分别代入(5)和(6)式可得



(a) (555)



(b) (555)

图 2 GaAs 在 Ga 的 K 吸收限附近 (555) 的衍射谱

$$\begin{aligned}
 f_{G_s}^2 + f_{G_s}'^2 + 2\{[(f_{G_s}^0 - f_{A_s}') - R_3(f_{G_s}^0 + f_{A_s}')]/R_{13}\}f_{G_s}' + 2\{[(f_{A_s}^0 + f_{A_s}') + R_3(f_{A_s}^0 + f_{A_s}')]/R_{13}\}f_{G_s}' + \{(f_{G_s}^0 + f_{A_s}^0 + f_{A_s}'^2 + f_{A_s}'^2) + 2[(f_{A_s}^0 f_{A_s}' - f_{G_s}^0 f_{A_s}') - R_3(f_{A_s}^0 f_{A_s}' + f_{G_s}^0 f_{A_s}')]/R_{13}\} = 0, \\
 f_{G_s}^2 + f_{G_s}'^2 + 2\{[(f_{G_s}^0 + f_{A_s}') - R_5(f_{G_s}^0 - f_{A_s}')]/R_{15}\}f_{G_s}' - 2\{[(f_{A_s}^0 + f_{A_s}') + R_5(f_{A_s}^0 + f_{A_s}')]/R_{15}\}f_{G_s}' + \{(f_{G_s}^0 + f_{A_s}^0 + f_{A_s}'^2 + f_{A_s}'^2) + 2[(f_{A_s}^0 f_{A_s}' + f_{G_s}^0 f_{A_s}') - R_5(f_{A_s}^0 f_{A_s}' - f_{G_s}^0 f_{A_s}')]/R_{15}\} = 0.
 \end{aligned} \quad (8)$$

这里 $R_{13} = 1 - R_3$, $R_{15} = 1 - R_5$, 要测数据只有 R_3 和 R_5 , 其它数据可从有关表格查得, 将它们代入(8)式便可直接求得 f_{G_s} 和 f_{G_s}' .

三、强度比法实行中的问题

用强度比法求异常散射因数, 遇到的主要有两个问题: 如何正确地求得强度比值 R_k ; 解方程(8)中出现的双解和虚根. 本文以下列方法来处理这两个问题.

正反面积分反射强度须用统一标度规范化

这是因为在连续实时测量正反面积分反射强度时, 实验条件无法保持完全一样. 因此须要将实时测得的反射强度扣除背底求出 I_k 和 I_k' 后, 统一标度、进行规范. 为此, 在测量 GaAs 的 $\pm(555)$ 反射强度时, 同时置 SSD 的相应频道分别测量 $\pm(555)$ 和 $\pm(888)$ 等的反射强度, 如图 2 所示. 分别扣除背底后, 令 $I_{888} = C_8 I_{555}$, 求出 C_8 , 然后用下式求

$$R_5 = I_{555}/(C_8 I_{555}) = I_{555} I_{888}/(I_{555} I_{888}). \quad (9)$$

类似地, 对 R_3 用下式求取

$$R_3 = I_{333} I_{444}/(I_{333} I_{444}). \quad (10)$$

*2 须在相同能量点求出一次求解方程(8)所需要的两个强度比 R_3 和 R_5 .

这是因为异常散射因数是能量的函数, 所以一次求解方程(8)时, 必须用在同一个能量点上求得的 R_3 和 R_5 . 这样就须要在如图 3 所示的四条反射强度曲线上逐一找出能量相同的对应点、再逐个求出 R_3 和 R_5 . 可见, 即使一系列测定点的选择完全一一对应, 做起来很麻烦, 何况由于实验设备的关系, 常常发生正反面测定点相互错动, 不同指数测定

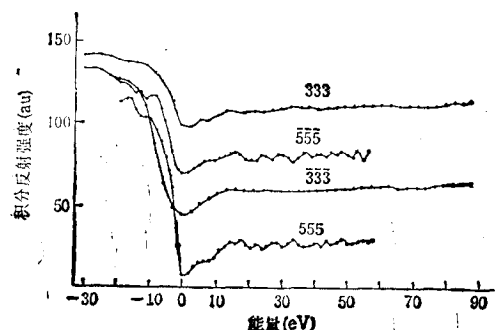


图 3 GaAs 在 Ga 的 K 吸收限附近 $\pm(333)$ 和 $\pm(555)$ 的积分反射强度 横坐标取 Ga 的 K 吸收限为原点

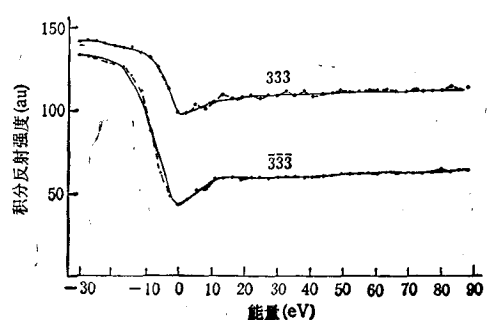


图 4 GaAs 在 Ga 的 K 吸收限附近 $\pm(333)$ 的积分反射强度及其模拟 纵横坐标取法同图 3

点的能量间隔不同等,致使各测定点在能量上互不对应。这样,测量数据中的很大部分往往因各自为不同能量点的测量值而无用。

3. 对实测积分强度曲线先作模拟,再求强度比

鉴于第2节的必要性和所出现的困难,我们采用了对实测强度曲线 I_s 和 I_a 先作正交多项式模拟、求出其表达式、再由表达式求算 R_s 值的作法。模拟图与原数据图如图4所示。其中点线为原数据图、实线为模拟图。这样,不仅能较好地求得相同能量点的 R_s 值、充分利用了所测数据,而且还可适当扩充强度比值 R_s 的组数、并使数据具有统计回归的性质,使一些偶然误差得到消除。在曲线变化剧烈的部分作了分段模拟。

4. 对求解方程(8)的过程中出现双解和虚根的处理

在解(8)式的过程中大量出现两组根,在数学上这当然是正常的。究竟从两组根中选定哪一组,方法有两个:选取具有物理意义的一组;再测一对 Friedel 对的强度比,与方程(8)的前式或后式分别联立求解,即可决定应选定哪组根。本文采用的是前一种方法。至于在求解中出现虚根,原则上应予舍弃,但如果联立两方程的圆处在如图5所示的位置时,即它们虽未相切、已几乎相切,这时也可用视察法来决定 f'_s 和 f''_s 的值,然后用蒙特-卡罗法给予精化。这是本文采用的处理方法。

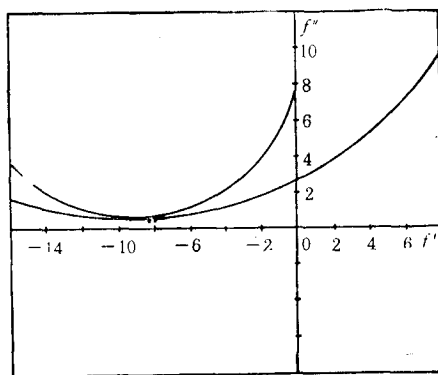


图5 以二圆相切近似求解 f'_{Gs} 和 f''_{Gs}

四、GaAs 中 Ga 在其 K 吸收限附近的异常散射因数的测定结果

对 GaAs 试样的测量分别在埼玉工大深町研究室的转靶强力 X 射线装置及筑波高能研究所同步辐射的 BL-6C 上进行。测定的能量范围大体选在 10345—10428eV 之间,以 1 和 2eV 为间隔,对平板试样在对称布拉格情况下反复测量(333)和($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$)及(555)和($\bar{5}\bar{5}\bar{5}$)的积分反射强度,按第三节中所述方法做处理后,求出 Ga 的异常散射因数,其结果在图6中以小圆圈“0”表示。为了比较,在图中还以实线给出佐佐木^[5]建立在孤立原子模型基础上的理论计算结果,同时也把文献[6]的结果用图7给出。由图6,图7可见,理论与实测结果相当符合,并且在高能侧呈现出明显的近边结构(XANES),这与文献[6]中

反复测试结果一致。计算中所用参数如下:

GaAs 晶格常数 $a = b = c = 5.6534 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

Ga 的 K 吸收限 10.368 KeV ;

Ga 的正常散射因数 $f_{\text{Ga}333}^0 = 16.4850$, $f_{\text{Ga}555}^0 = 9.9898$;

As 的正常散射因数 $f_{\text{As}333}^0 = 18.0828$, $f_{\text{As}555}^0 = 11.2174$;

As 的异常散射因数 f'_{As} 和 f''_{As} 在能量 $10340-10438 \text{ eV}$ 的范围内, 由文献[5]的数据用内插法求出。

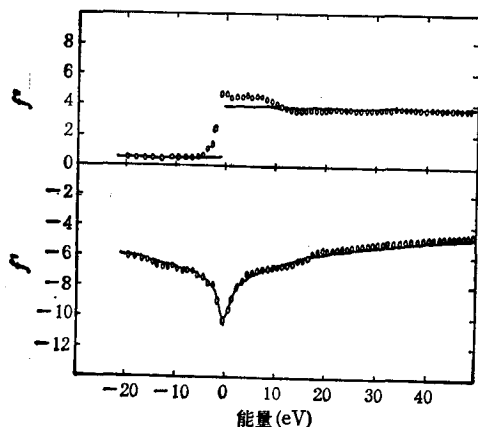


图 6 用强度比法求得的 Ga 在其 K 吸收限附近的异常散射因数

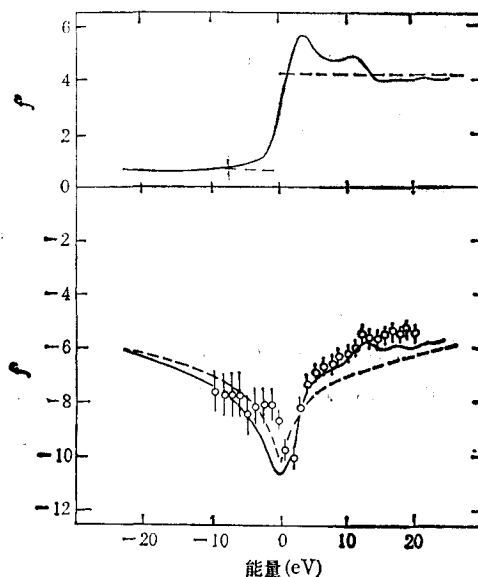


图 7 Ga 在其 K 吸收限附近的 f'_{Ga} 和 f''_{Ga} 。实线所表示的 f'_{Ga} 由吸收系数 μ 求得; 虚线所表示的 f'_{Ga} 和 f''_{Ga} 由 Honl 理论求得; 实线所表示的 f'_{Ga} 和 f''_{Ga} 由色散关系求得; 表示 f'_{Ga} 误差的“ ϕ ”产生于计数的统计起伏

五、讨论与结论

从测定和计算的方便程度以及所得结果看, 强度比法是比较好的方法, 是现代研究异常散射的有力手段。它的一些局限性只要与别的方法配合使用都可克服或弥补。现作如下说明:

1. 使用强度比法需要满足的一些条件。这就是: 所研究的晶体必须是结构已知的非中心对称的; 晶胞中各原子的正常散射因数及温度因数(必要时)须是已知的; 欲求其异常散射因数的原子在晶胞中的物理环境应是一样的(否则只能求得其异常散射因数的平均值)、其它原子的异常散射因数应是或可略为常数或可补正的。

2. 当 Friedel 规则成立时, 例如由于对称性的关系一部分 Friedel 对的反射强度比等于 1 时, 通过解方程(5), (6)求 f'_s 和 f''_s 已不可能。这时可用不同指数的强度比来近似求解。例如, 用相同能量处的 $|F_{h1}|^2/|F_{h2}|^2$ 和 $|F_{h3}|^2/|F_{h4}|^2$ 之比值来求解。不过, 这

时的角因数、吸收影响等等都应予以考虑。

3. 对结构未知的晶体, 可用吸收系数法和色散关系^[7]来求 f' 和 f'' 。即先测出试样物质的线吸收系数 μ , 通过 μ 求得 $f_x''^{[8]}$, 再由色散关系求出 f_x' 。

4. 从完善异常散射因数的测定方法来看, 在 K 吸收限的高能一侧强度比法甚为有效, 而在 K 吸收限的低能一侧 Pendellösung 条纹法所求得的 f_x' 可靠^[9], 然后再结合色散关系即可求得 f_x'' 。所以, 强度比法、Pendellösung 条纹法加色散关系就构成了现代研究异常散射的强有力手段。

作者对赵慎强、刘浩、郑海同志的大力支持和热情协助表示衷心感谢。

- [1] H. Cole and N. R. Stemple, *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 2227.
- [2] T. Fukamachi, S. Hosoya and M. Okunuki, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 245.
- [3] T. Fukamachi and S. Hosoya, *Acta Cryst.*, **A31**(1975), 215.
- [4] 细谷资明, 日本结晶学会志, **19**(1977), 99.
- [5] S. Sasaki, KEK Report, 88-14(1989).
- [6] T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura and M. Okunuki, *Acta Cryst.*, **A35**(1979), 828.
- [7] T. Kawamura and T. Fukamachi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**(1978), 224.
- [8] 深町共荣, 日本结晶学会志, **23**(1981), 249.
- [9] 吉沢正美, 赵宗彦, 川村隆明, 江原健治, 中岛哲夫和深町共荣, 日本结晶学会年会, PB-9, (1989).

INTENSITY RATIO METHOD FOR MEASURING ANOMALOUS SCATTERING FACTOR

ZHAO ZONG-YAN

Department of Physics, Anhui University, Hefei, 230039

TOMOE FUKAMACHI MASAMI YOSHIZAWA KENJI EHARA

Saitama Institute of Technology, Okabe, Saitama, Japan, 369-02

TETUO NAKAJIMA

Photon Factory, KEK, Oho, Tsukuba, Ibaraki, Japan, 305

TAKAAKI KAWAMURA

Yamanashi University, Kofu, Yamanashi, Japan, 400

(Received 23 October 1990)

ABSTRACT

This paper reports the study of the intensity ratio method for measuring anomalous scattering factor, by means of which the anomalous scattering factor of Ga atoms in GaAs near K absorption edge was well determined. This paper also discusses and deals with the problems that may appear when this method is used.

PACC: 6110D; 6110F; 7870D