

# 吸收限附近 GaAs 在劳厄情况下的荧光溢出<sup>\*</sup>

徐章程<sup>†</sup> 郭常霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

赵宗彦

(安徽大学物理系, 合肥 230039)

深町共荣 根岸利一郎 吉泽正美

(日本埼玉工业大学电子工学科, 埼玉 369-02)

中岛哲夫

(日本高能物理研究所光子工厂, 茨城 305)

(1997 年 5 月 26 日收到; 1997 年 6 月 26 日收到修改稿)

利用同步辐射光源, 在 Ga 和 As 的 K 吸收限之间调节入射 X 射线的能量时, 在对称劳厄情况下, GaAs 的 (200) 衍射峰附近可观测到从 GaAs 的入射面出射的 Ga 的 K 系荧光 X 射线. 当入射 X 射线的能量改变时, 荧光曲线的非对称性会发生变化, 变化趋势与相应的对称布喇格情况相类似. 但是, 劳厄情况下的变化不能解释为晶体内部 X 射线驻波的波节面相对于 GaAs (200) 格子面的移动. 在劳厄情况下, X 射线驻波的振幅随入射角的变化与结构因子的相位密切相关, 因此结构因子的相位变化也会导致荧光曲线的非对称性变化. 在假设原子的荧光溢出与该原子所在位置的电场强度成正比的基础上, 给出了计算完整晶体在劳厄情况下荧光溢出的公式. 该公式与实验结果符合得相当好.

PACC: 6110D; 6110F

## 1 引 言

利用同步辐射光的能量可调性, 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 射线动力学衍射与异常散射现象之间的相互作用<sup>[1,2]</sup>. 由于在原子吸收限附近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, 晶体结构因子的相位和大小都可能发生相应的变化.

1992 年, Kato<sup>[3]</sup> 给出了半无限厚晶体在布喇格情况下的一般通式, 该公式甚至在  $F_{hr}=0$  时也适用. 这里,  $F_{hr}$  为原子散射因子的实部对晶体结构因子  $F_h$  的贡献 ( $h$  是密勒指数  $[hkl]$  的缩写). 相应地, 原子散射因子的虚部对晶体结构因子  $F_h$  的贡献记为  $F_{hi}$ . Kato 指出, 当  $F_{hr}=0$  时, 反射波的摇摆曲线非常窄. 文献[4]给出了劳厄情况下能适用于  $F_{hr}=0$  情形的衍射通式, 并且发现了仅由原子散射因子引起的 Pendellösung 条纹. 而且,

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金和安徽省自然科学基金资助的课题.

<sup>†</sup> 中国高等科学技术中心(世界实验室)联协成员.

Fukamachi等又在实验上实现了  $F_{hr} \approx 0$ <sup>[2]</sup>. 文献[5]给出了有限厚平板晶体在布喇格情况下的衍射通式, 并且发现当  $|F_{hr}| < |F_{hi}|$  时, 在严格的布喇格角处有异常透射现象发生. 最近又发现, 吸收晶体内的能流方向不总是垂直于复色散面的实部<sup>[6]</sup>.

我们知道, 当 X 射线被晶体衍射时, 晶体内部会形成两个 X 射线驻波场, 其中一个波场的波节位于原子面上, 而另一个波场的波腹位于原子面上. 无论对于博曼效应的解释, 还是对于伴随着 X 射线动力学衍射的非弹性散射, 包括荧光 X 射线、康普顿散射和热漫散射等的研究, X 射线驻波的概念都是非常重要的. X 射线驻波技术已成为决定近完整晶体表面杂质原子位置非常有用的无损检测手段之一, 在表面物理中有着较广泛的应用<sup>[7,8]</sup>.

早在 1967 年, Annaka<sup>[9]</sup>用 Mo  $K\alpha$  的 X 射线研究了 Ge 单晶在对称劳厄情况下 Ge 的 K 荧光 X 射线溢出. 1993 年, Kaneko 等<sup>[10]</sup>就较厚的 Ge 单晶做了研究. 但关于极性晶体在劳厄情况下动力学衍射对荧光 X 射线溢出的影响, 至今还未见报道. 本文研究了当入射 X 射线能量在 Ga 与 As 的 K 吸收限之间变化时, 对称劳厄情况下, 伴随着 GaAs 晶体 (200) 衍射的 Ga K 系荧光 X 射线的溢出. 在假设原子的荧光溢出与该原子所在位置的电场强度而不是电场强度的梯度成正比的基础上, 给出了计算完整晶体在劳厄情况下荧光溢出的公式, 实验结果和理论计算十分符合.

## 2 实 验

本实验是在日本 KEK-PF 同步辐射光源的 BL6C1 线束上完成的. 实验装置如图 1 所

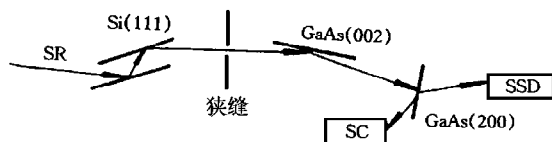


图 1 实验装置示意图

示. 从储存环出射的 X 射线连续谱, 经 Si (111) 双晶单色器和狭缝后射向第三晶体 GaAs. 第三晶体处于 (002) 对称布喇格反射位置. X 射线经第三晶体反射后射向样品晶体 GaAs. 第三晶体和样品晶体都是完整晶体. 蚀坑密度 (EPD) 值低于  $2 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ . 样品晶体的厚度为  $134 \mu\text{m}$ . 样品晶体处于对称劳厄情况下的 (200) 衍射位置. 衍射波和从入射侧表面出射的 Ga 的 K 荧光 X 射线分别用固体探测器 SSD 和闪烁计数器 SC 同时计测.

在三个能量点上的测量结果如图 2 所

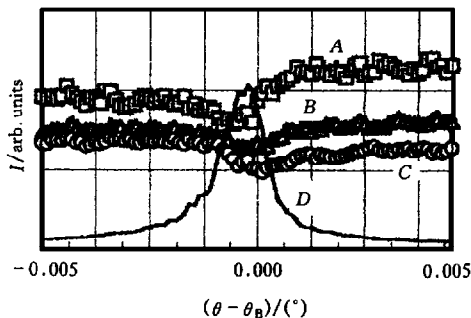


图 2 实验结果 曲线 A, B, C 分别表示三能量处的荧光溢出; 曲线 D 为入射 X 射线能量为 10.502 keV 时的反射波摇摆曲线

示.可以看出:当入射 X 射线能量为  $10.502 \text{ keV}$  时,在低角度处的荧光 X 射线强度比高角度处的弱(与图 2 曲线 A 相对应);当入射 X 射线能量为  $11.343 \text{ keV}$  时,荧光 X 射线曲线几乎严格地按布喇格角对称(与图 2 曲线 B 对应);当入射 X 射线能量为  $11.805 \text{ keV}$  时,在低角度处的荧光 X 射线强度比高角度处的强(与图 2 曲线 C 对应).荧光曲线的变化趋势与相应的布喇格情况相似<sup>[11]</sup>.

### 3 理 论

在对称劳厄情况下,衍射格矢量  $\mathbf{h}$  与晶体表面平行.取入射表面上某一点为坐标原点,垂直晶体表面向下为  $z$  轴正方向.

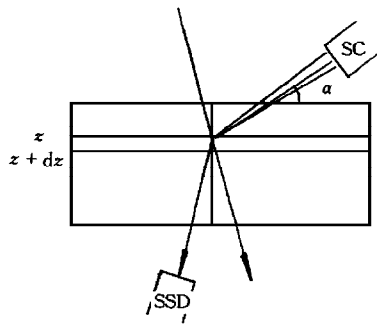


图 3 计算荧光强度的方法示意图

可以把晶体看成是由一系列与晶体表面平行的原子层构成的,如图 3 所示.值得注意的是,该原子层与衍射晶面垂直. Annaka<sup>[9]</sup>假设,如果忽略康普顿散射和热漫散射等非弹性散射,那么从处于  $z$  到  $z + dz$  之间的原子层出射的荧光 X 射线的强度  $dI_f$  与  $\left\{ \frac{\partial(I_H/I_0)}{\partial z} dz + \frac{\partial(I_T/I_0)}{\partial z} dz \right\}$  成正比. 我们不难发现,根据该假设计算的荧光 X 射线的强度为一负值(在文献[9]的(3)式中漏一负号).因此, Annaka 的假设不成立.其实,  $dI_f$  与该原子层处的总波场的强度  $I(z)$  和  $dz$  的乘积成正比.  $I(z)$  可以表示为(关于

式中各符号的意义见文献[12])

$$I(z) = |D|^2, \quad (1a)$$

其中

$$D = D_0^{(1)} \exp(-i2\pi k_{0z}^{(1)} z) + D_0^{(2)} \exp(-i2\pi k_{0z}^{(2)} z) + D_h^{(1)} \exp(-i2\pi k_{hz}^{(1)} z) + D_h^{(2)} \exp(-i2\pi k_{hz}^{(2)} z). \quad (1b)$$

在晶体入射侧的荧光强度  $I_f$  为

$$I_f = \int_0^H I(z) \exp(-\mu_f z / \gamma) dz, \quad (2)$$

其中  $\mu_f$  为荧光 X 射线的吸收系数,  $\gamma$  为被观测的荧光 X 射线相对于晶体表面法向的方向余弦,  $H$  为晶体厚度.下面计算  $I(z)$  和  $I_f$ .

因为  $k_{hz}^{(i)} = k_{0z}^{(i)}$  ( $i=1,2$ ), 所以

$$D = D_0^{(1)}(1 + r^{(1)}) \exp(-i2\pi k_{0z}^{(1)} z) + D_0^{(2)}(1 + r^{(2)}) \exp(-i2\pi k_{0z}^{(2)} z). \quad (3)$$

又因为

$$k_{0z}^{(1)} = \kappa_0 r \cos \theta + Y_0^{(1)}, \quad k_{0z}^{(2)} = \kappa_0 r \cos \theta + Y_0^{(2)},$$

所以

$$D = \exp(-i2\pi \kappa_0 r z \cos \theta) [D_0^{(1)}(1 + r^{(1)}) \exp(-i2\pi Y_0^{(1)} z)$$

$$+ D_0^{(2)}(1 + r^{(2)})\exp(-i2\pi Y_0^{(2)}z)]. \quad (4)$$

令  $D = D' \exp(-i2\pi \kappa_0 r z \cos \theta)$ , 则  $I(z) = |D'|^2$ . 由(4)式得

$$\begin{aligned} D' &= D_0^{(1)}(1 + r^{(1)})\exp(-i2\pi Y_0^{(1)}z) + D_0^{(2)}(1 + r^{(2)})\exp(-i2\pi Y_0^{(2)}z) \\ &= \frac{(1 + r^{(1)})r^{(2)}}{r^{(1)} - r^{(2)}}\exp(-i2\pi Y_0^{(1)}z)E_0^a + \frac{(1 + r^{(2)})r^{(1)}}{r^{(1)} - r^{(2)}}\exp(-i2\pi Y_0^{(2)}z)E_0^a. \end{aligned} \quad (5)$$

令

$$D_1 = \frac{(1 + r^{(1)})r^{(2)}}{r^{(1)} - r^{(2)}}E_0^a, \quad D_2 = \frac{(1 + r^{(2)})r^{(1)}}{r^{(1)} - r^{(2)}}E_0^a, \quad (6)$$

则有

$$\begin{aligned} D' &= D_1 \exp(-i2\pi Y_0^{(1)}z) + D_2 \exp(-i2\pi Y_0^{(2)}z) \\ &= D_1 \exp[-isz(\mathbf{ig} - \sqrt{L})] + D_2 \exp[-isz(\mathbf{ig} + \sqrt{L})] \\ &= D_1 \exp[sz(\mathbf{g} - \text{Im} \sqrt{L})] \exp(i sz \text{Re} \sqrt{L}) \\ &\quad + D_2 \exp[sz(\mathbf{g} + \text{Im} \sqrt{L})] \exp(-i sz \text{Re} \sqrt{L}), \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $s = \pi \kappa_0 r |\chi_h| / \cos \theta$ .  $D'$  的共轭复数为

$$\begin{aligned} (D')^* &= (D_1)^* \exp[sz(\mathbf{g} - \text{Im} \sqrt{L})] \exp(-i sz \text{Re} \sqrt{L}) \\ &\quad + (D_2)^* \exp[sz(\mathbf{g} + \text{Im} \sqrt{L})] \exp(i sz \text{Re} \sqrt{L}). \end{aligned} \quad (8)$$

所以

$$\begin{aligned} I(z) &= |D|^2 = |D'|^2 = D' \cdot (D')^* \\ &= |D_1|^2 \exp[2sz(\mathbf{g} - \text{Im} \sqrt{L})] \\ &\quad + |D_2|^2 \exp[2sz(\mathbf{g} + \text{Im} \sqrt{L})] \\ &\quad + D_1(D_2)^* \exp(2sz\mathbf{g}) \exp(i2sz \text{Re} \sqrt{L}) \\ &\quad + [D_1(D_2)^* \exp(2sz\mathbf{g}) \exp(i2sz \text{Re} \sqrt{L})]^* \\ &= I_1(z) + I_2(z) + I_3(z), \end{aligned} \quad (9a)$$

其中

$$I_1(z) = |D_1|^2 \exp[2sz(\mathbf{g} - \text{Im} \sqrt{L})], \quad (9b)$$

$$I_2(z) = |D_2|^2 \exp[2sz(\mathbf{g} + \text{Im} \sqrt{L})], \quad (9c)$$

$$\begin{aligned} I_3(z) &= D_1(D_2)^* \exp(2sz\mathbf{g}) \exp(i2sz \text{Re} \sqrt{L}) \\ &\quad + [D_1(D_2)^* \exp(2sz\mathbf{g}) \exp(i2sz \text{Re} \sqrt{L})]^*, \end{aligned} \quad (9d)$$

$I_1(z)$ ,  $I_2(z)$  和  $I_3(z)$  分别为第一波场、第二波场以及第一波场与第二波场相互叠加的贡献. 令  $t = -\mu_l/\gamma$ , 并由(8)和(9)式可得

$$I_t = I_t^{(1)} + I_t^{(2)} + I_t^{(3)}, \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} I_t^{(1)} &= \int_0^H I_1(z) \exp(tz) dz \\ &= \frac{|D_1|^2}{2s(\mathbf{g} - \text{Im} \sqrt{L}) + t} \{ \exp[H(2s\mathbf{g} - 2s\text{Im} \sqrt{L} + t)] - 1 \}, \end{aligned} \quad (10b)$$

$$I_1^{(2)} = \int_0^H I_2(z) \exp(tz) dz$$
$$= \frac{|D_2|^2}{2s(g + \text{Im} \sqrt{L}) + t} \{ \exp[ H(2sg + 2s\text{Im} \sqrt{L} + t)] - 1 \},$$

(10c)

$$I_1^{(3)} = \int_0^H I_3(z) \exp(tz) dz$$
$$= 2\text{Re} \left\{ \frac{D_1(D_2)^*}{2s(g + i\text{Re} \sqrt{L}) + t} [ \exp[ H(2sg + i2s\text{Re} \sqrt{L} + t)] - 1 ] \right\}.$$

(10d)

4 分析与讨论

4.1 理论模拟

利用(10)式, 计算了与本实验相对应的理论曲线, 结果如图 4 所示. 这里, Ga 原子位于单位晶胞的原点和面心的位置上, As 原子位于(1/4, 1/4, 1/4)和面心位置上. Ga 和 As

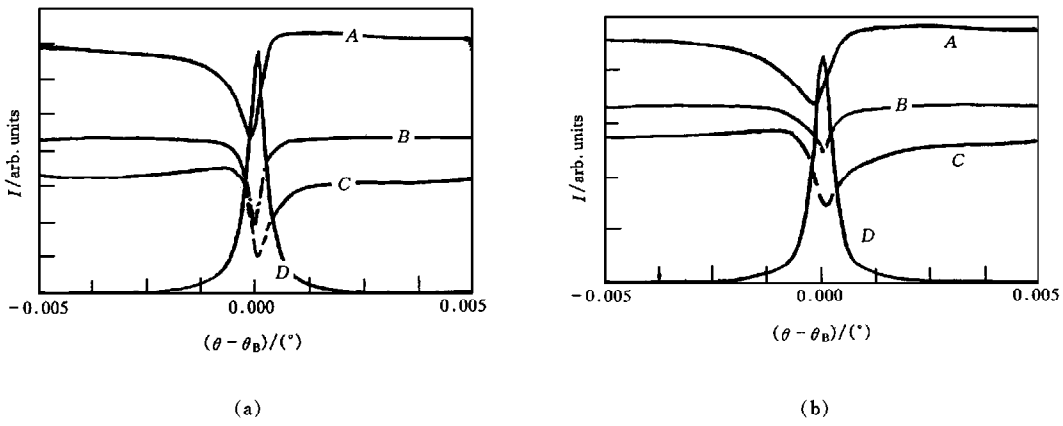


图 4 与实验条件相对应的理论曲线 (a)为入射 X 射线是平面波时, (b)为第三晶体的反射曲线与(a)中各曲线的卷积

原子的 Debye-Waller 因子分别取为  $B_{Ga} = 0.0062 \text{ nm}^2$  和  $B_{As} = 0.0049 \text{ nm}^2$ <sup>[13]</sup>. Ga 和 As 原子的正常散射因子分别为  $f_{Ga}^0(200) = 25.778$  和  $f_{As}^0 = 27.168$ <sup>[14]</sup>. 异常散射因子是采用 Parratt 和 Hempstead<sup>[15]</sup>的方法并考虑到 Cromer<sup>[16]</sup>的振子强度而计算出来的. 在观测的三个能量点处的异常散射因子如表 1 所示.

表 1 Ga 和 As 原子的异常散射因子

| 能量/eV | $f'_{Ga}$ | $f''_{Ga}$ | $f'_{As}$ | $f''_{As}$ |
|-------|-----------|------------|-----------|------------|
| 10502 | -3.9512   | 4.1005     | -2.0136   | 0.7853     |
| 11343 | -1.5040   | 3.5993     | -2.8804   | 0.7028     |
| 11805 | -1.0373   | 3.3629     | -5.1022   | 0.6715     |

图 4(a)是假设入射到样品晶体的 X 射线为平面波时的理论曲线;图 4(b)是第三晶体的反射曲线与图 4(a)中各曲线的卷积.比较图 2 与图 4,可以看出理论计算与实验结果是一致的.

## 4.2 讨论

下面将讨论荧光曲线的非对称性的成因以及非对称性的变化与结构因子的相位变化之间的关系.

劳厄情况下的 X 射线衍射最突出的特征是晶体内部形成了两个驻波.其中一个的波节位于原子面上,所受到的吸收较弱,与博曼效应相对应.而另一个波的波腹位于原子面上,被强烈地吸收.晶体内部的驻波可以写成

$$D^{(j)} = D_0^{(j)} e^{-i2\pi k_0 \cdot r} + D_h^{(j)} e^{-i2\pi k_h \cdot r} \quad j = 1, 2. \quad (11)$$

波场的强度是位置矢量  $r$  的函数,可表示成

$$|D^{(j)}|^2 = |D_0^{(j)}|^2 \exp[-\mu^{(j)} z] [1 + |r^{(j)}|^2 + 2|r^{(j)}| \cos(2\pi h \cdot r + \varphi^{(j)})], \quad (12a)$$

其中  $\varphi^{(j)}$  为复数参数  $r^{(j)}$  的相位,

$$r^{(j)} = |r^{(j)}| \exp(i\varphi^{(j)}). \quad (12b)$$

从方程(12a)可以看出,驻波场的波节面相对于衍射面的位置是由  $\varphi^{(j)}$  决定的.就 GaAs (200)反射而言,  $\chi_h = \chi_{\bar{h}}$ ,  $|\chi_h| = |\chi_{\bar{h}}|$  [12], 可得

$$r^{(j)} = \frac{|\chi_h|}{\chi_h} \left( W \mp \sqrt{W^2 + (\chi_h)^2 / |\chi_h|^2} \right). \quad (13)$$

于是,得到

$$r^{(j)}(W) r^{(j)}(-W) = 1 = \exp(i2n\pi), \quad (14)$$

其中  $n$  为一整数.所以,  $\varphi^{(j)}(W) = 2n\pi - \varphi^{(j)}(-W)$ . 该式表明,在反射位置附近转动晶体时,像布喇格情况下那样,驻波场也会相对于衍射格子面移动,但是波场的波节面相对于衍射格子面的位置是关于  $\theta - \theta_B = 0$  对称的.即使当结构因子的相位改变时,该特征也不会变化.所以荧光溢出曲线的非对称性及其变化不能解释为驻波场的波节面相对于衍射格子面位置的移动.

其实,两个驻波场对从晶体入射面溢出的荧光都有贡献,但是在不同的角度区域,它们的相对大小不同.例如,当入射 X 射线的能量为 10.502 keV ( $\delta = \pi$ ) 时,从图 5(a)可以看出,在  $\theta > \theta_B$  区域,荧光主要来自强吸收波场;而在  $\theta < \theta_B$  区域,荧光主要来自弱吸收波场.而且在离入射表面很近的原子面上,在  $\theta > \theta_B$  区域的强吸收波场比在  $\theta < \theta_B$  区域的弱吸收波场强.所以,荧光溢出曲线在  $\theta > \theta_B$  区域的强度比在  $\theta < \theta_B$  区域的强.但是,当入射 X 射线的能量为 11.805 keV ( $\delta = 0$ ) 时,从图 5(b)可以看出,在  $\theta > \theta_B$  区域,荧光主要来自弱吸收波场;而在  $\theta < \theta_B$  区域,荧光主要来自强吸收波场.而且在离入射表面很近的原子面上,在  $\theta > \theta_B$  区域的弱吸收波场比在  $\theta < \theta_B$  区域的强吸收波场弱.所以,荧光溢

出曲线的非对称性发生反转.

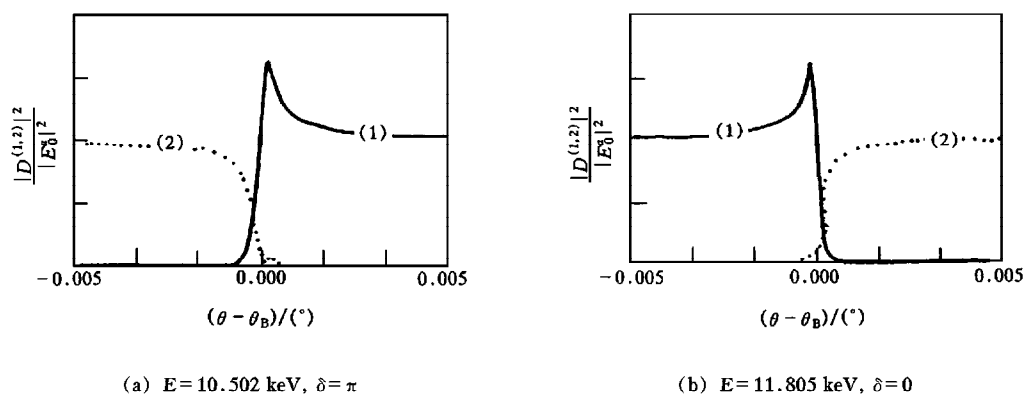


图 5 在离入射表面很近的原子面上, 两个驻波场强度大小的比较

## 5 结 语

研究了非中心对称完整晶体 **GaAs** 在对称劳厄情况下动力学衍射对荧光溢出的影响. 实验上, 利用了同步辐射光的能量可调性, 在 **Ga** 和 **As** 的 **K** 吸收限之间, 观测到了结构因子的相位变化对荧光曲线非对称性的影响. 理论上, 在假设原子的荧光溢出与该原子所在位置的电场强度而不是电场强度的梯度成正比的基础上, 给出了计算完整晶体在劳厄情况下荧光溢出的公式. 该公式与实验结果符合得相当好.

在对称劳厄情况下, 荧光曲线非对称性的变化不能解释为晶体内部 **X** 射线驻波相对于衍射格子的运动. 在劳厄情况下, **X** 射线驻波的振幅随入射角的变化与结构因子的相位密切相关, 因此结构因子的相位变化也会导致荧光曲线的非对称性变化.

可以利用劳厄情况的荧光曲线的能量依存性来测定异常散射因子  $f'$  和  $f''$ , 以及 **Debye-Waller** 因子. 尽管我们只研究了晶格原子的荧光溢出, 本文提供的方法也可应用于研究位于晶体内部或表面的杂质原子的荧光溢出, 即可以利用杂质原子的荧光曲线的能量依存性来提高分析它们在晶体内部或表面位置的精度.

- [1] Z. Zhao, J. Han, T. Fukamachi, M. Yoshizawa *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, **6**(1994), 1619.
- [2] T. Fukamachi, R. Negishi, T. Yoshizawa *et al.*, *Acta Cryst.*, **A49**(1993), 573.
- [3] N. Kato, *Acta Cryst.*, **A48**(1992), 829.
- [4] T. Fukamachi, T. Kawamura, *Acta Cryst.*, **A49**(1993), 384.
- [5] Z. C. Xu, Z. Y. Zhao, C. L. Guo *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, **7**(1995), 8089.
- [6] Z. C. Xu, Z. Y. Zhao, C. L. Guo, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**(1996), 5977.
- [7] B. W. Batterman, *Phys. Rev.*, **A133**(1964), 759.
- [8] P. L. Cowan, J. A. Golovchenko, M. F. Robbins, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1680.
- [9] S. Annaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**(1967), 372.
- [10] K. Kaneko, Y. Kashiwase, M. Kogiso *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**(1993)455.
- [11] M. J. Bedzyk, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6456.
- [12] Zhao Zongyan, Han Jiahua, Zhou Shengming *et al.*, *Physica*, **B216**(1995), 96.

- [13] Saravanan, S. K. Mohanlal, K. S. Chandrasekaran, *Acta Cryst.*, **A48**(1992), 4.
- [14] J. H. Hubbell, I. Overbo, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**(1979), 69.
- [15] L. G. Parratt, C. F. Hempstead, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 1593.
- [16] D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**(1965), 17.

## THE FLUORESCENCE EMISSION FROM GaAs IN THE LAUE CASE NEAR THE ABSORPTION EDGE

XU ZHANG-CHENG GUO CHANG-LIN

( Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050 )

ZHAO ZONG-YAN

( Department of Physics, Anhui University, Hefei 230039 )

T. FUKAMACHI R. NEGISHI M. YOSHIZAWA

( Department of Engineering, Saitama Institute of Technology, Okabe, Saitama 369-02, Japan )

T. NAKAJIMA

( KEK-PF, Ibaraki 305, Japan )

(Received 26 May 1997; revised manuscript received 26 June 1997)

### ABSTRACT

The Ga K fluorescence X-rays emitted from the incident surface of GaAs perfect crystal were observed around the (200) reflection peak in the Laue case, while tuning the energies of incident X-rays from a synchrotron radiation source between the K absorption edges of the Ga and As atoms. With the change of the energies of incident X-rays, the asymmetry of the fluorescence X-ray curves will change accordingly, the tendency is similar to that in the Bragg case. However, the variation in the Laue case cannot be explained by the moving of the nodal planes of X-ray standing wave (XSW) with respect to (200) diffraction plane of GaAs. In the Laue case, the variation of the amplitudes of XSW with the incident angle is closely related to the phase of the structure factor, whose change will result in the change of the asymmetry of fluorescence curves. Under the assumption that the fluorescence yield is proportional to the electric field intensity at the position where the atoms are located, the formulae for calculating the fluorescence emission in the Laue case for perfect crystals are derived. The agreement of the experimental results with the new formulae is quite good.

PACC: 6110D; 6110F