

〔英〕B. K. 坦纳 著

X 射线衍射形貌术

科学出版社

923

5

54.923
315

X 射线衍射形貌术

〔英〕 B. K. 坦纳 著

赵庆兰 译

冯 端 陈咸亨 校



科 学 出 版 社

1 9 8 5

8510318

内 容 简 介

X射线衍射形貌术是一门新型衍射技术,它广泛用于研究晶体材料的结构和性能以及鉴定晶体材料本身质量等方面。本书主要介绍X射线衍射理论动力学基础,具体阐述各有关的实验技术,解释和分析形貌图的基本程序和方法,以及形貌术在晶体品质鉴定工作中取得的主要成果。

本书可供从事于晶体材料研制的科技人员及大专院校有关专业的师生参考。

B. K. Tanner

X-RAY DIFFRACTION TOPOGRAPHY

Pergamon Press, 1976

X射线衍射形貌术

[英] B. K. 坦纳 著

赵庆兰 译

冯 端 陈咸亨 校

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年3月第一版 开本:787×1092 1/32

1985年3月第一次印刷 印张:7 1/2

印数:0001—3,150 字数:166,000

统一书号:13031·2852

本社书号:3984·13—3

定价:1.75元

0130128

译 者 的 话

本书系统地阐述了X射线形貌术的理论和原理、实验方法和技术,并给出了各类壮观的缺陷衍射图象、各种衬度诠释方法以及在各种晶体材料上行之有效的应用和实践例子等。各章末尾还分门别类地引用了大量典型的研究报告和资料,为读者提供了很大方便。实践证明,作者所论述的这门技术,已在研究金属晶体、半导体材料、磁泡存贮材料等的位错、堆垛层错和其他各种类型的结构缺陷方面发挥了重大作用。本书虽然篇幅不长,但内容简明扼要,文字通俗易懂,可作为高等院校和科技部门、固体科学、晶体生长等工作参考,为他们评价各类单晶材料质量提供一套行之有效的新型工具。

在这里,译者对冯端教授和陈咸亨同志热心校订译文以及许顺生教授热情鼓励和帮助,表示衷心感谢。因本书涉及的知识面甚广,译文中定有不妥之处,请读者批评指正。

前 言

X射线形貌术虽然不是一门新技术,然而,目前它的应用却正在迅速扩大,尤其是用于晶体生长的研究和单块晶体器件的质量控制方面. 本技术可以作为与它有密切关系的透射电子显微术的补充,因为X射线形貌术能够以较低的分辨率对厚的近完整单晶进行大面积测定工作,而电子显微术则必需用薄的、位错密度十分高的样品,虽然分辨率极高,但只能对很小区域进行检测.

近五年来,晶体生长技术的改进,提供了许多适合于X射线形貌研究的新材料,反过来,X射线形貌术又为晶体生长工作者对所生长的产品质量提供有价值的数椐. 形貌工作者和晶体生长工作者或器件制造者之间的相互促进已如此成功,现在X射线形貌分析已成为许多晶体生长研究小组和集成电路制造厂商所采用的一种标准的常规检验方法了. 高度完整单晶的生长,使人们能够对许多新的X射线光学现象进行观察,同时详细地实验验证各种X射线动力学衍射理论. 相应地,新发现的许多效应已用来发展对点阵参数变化具有更高灵敏度的新技术,使晶体生长工作者和器件制造厂家得到裨益. 由于现代许多电子工业很需要采用高度完整的单晶材料,X射线形貌术在一系列检验技术中占据着重要地位.

虽然X射线形貌工作者和晶体生长工作者之间存在复杂的相互影响,但在非本专业人员中却对X射线形貌术的最近发展、潜力以及问题的认识还相当不足. 有人认为,X射线形貌术是一门高深莫测的技艺,只有少数入门者能够理解它.

虽然已发表了几篇极好的评论文章，但它们并未引起人们广泛注意。自形貌术以近代高分辨率的面貌问世后十六年来，还没有出版过专门论述本课题的书籍。

跟同事们共同讨论的结果，使我深信有必要对 X 射线形貌术作一基本论述，便于非本专业人员理解，使他们有时偶尔使用本技术也能有所收获，本书正是打算填补这个空白。本书大体分成三个部分。它不是一本收罗齐全的书，对任何一位同事如果感到他的工作在书中不适当地被忽略了，我谨表示歉意。本书第一部分阐述理解形貌衬度所必需具备的基本理论以及主要实验技术和对观察到的衬度类型进行分析的方法。第二部分介绍形貌术的某些应用，包括典型的或经典的研究工作，它们能作为从形貌术获得各类信息的例证。第三部分评述与晶体生长过程直接有关的鉴定晶体完整性的工作，这将是一个发展非常迅速的领域，我们希望指出一些生长点。每章后面选列了一些参考文献作为附录，它们是按照正文中标题进行分类的(下略)。

本书所用符号表

A	角放大率
$\mathbf{b}$	Burgers 矢量
β	射线程参数
c	光速
C	偏振因子
C_{ij}	弹性常数
γ_o, γ_g	布喇格平面和光束方向间的角度余弦
D	电位移
D_o, D_g	波场振幅的分量
d	点阵平面间距
δ, ε	分辨率
$\mathbf{E}$	电场
η	偏差参数
F_g	结构因子
$\mathbf{g}, \mathbf{h}$	倒易点阵矢量
$\mathbf{H}$	磁场
$\mathbf{k}$	真空中波矢
$\mathbf{K}_o, \mathbf{K}_g$	晶体中波矢
λ	波长
Δ_o	色散面直径
μ	吸收系数
$\mathbf{P}$	Poynting 矢量
P	能流参数
R	衍射和透射波的振幅比率
r_e	经典电子半径
$\hat{s}_o, \hat{s}_g$	透射和衍射光束方向的单位矢量

χ_0	极化率
χ_s	极化率的傅里叶分量
θ_B	布喇格角
$\Delta\theta$	离严格布喇格角的角偏差
u	原子位移,位错线方向
V_c	单胞体积
ω	角频率
ξ_c	消光距离

目 录

本书所用符号表	ix
第一章 X射线衍射理论动力学基础	1
§ 1.1 完整晶体动力学理论的基本方程	2
§ 1.2 色散面	5
§ 1.3 异常透射	7
§ 1.4 边界条件	11
§ 1.5 能流	13
§ 1.6 衍射干涉现象	18
§ 1.7 布喇格反射的范围	22
§ 1.8 推广了的衍射理论	24
§ 1.9 推广到非对称反射的情况	26
§ 1.10 分析	27
第二章 实验技术	29
§ 2.1 原理	29
§ 2.2 Berg-Barrett 方法	31
2.2.1 反射	32
2.2.2 透射 (Barth-Hosemann 几何学)	33
§ 2.3 Lang 技术	35
§ 2.4 拍摄 Lang 形貌图的实验程序	40
2.4.1 晶体安置	40
2.4.2 把衍射矢量调到水平面上	41
2.4.3 寻找布喇格反射	41
2.4.4 形貌图记录	44

§ 2.5 形貌图的分辨率·····	44
2.5.1 竖直分辨率 ·····	44
2.5.2 水平分辨率 ·····	45
§ 2.6 照相术·····	48
§ 2.7 形貌图的放大·····	50
§ 2.8 快速、高分辨率形貌术 ·····	51
§ 2.9 X射线形貌图的直接显示·····	54
2.9.1 直接转换 ·····	55
2.9.2 X射线与光的转换 ·····	58
§ 2.10 双晶形貌术 ·····	59
§ 2.11 X射线叠栅形貌术和干涉仪技术 ·····	66
§ 2.12 同步辐射形貌术 ·····	71
第三章 X射线形貌图的衬度·····	74
§ 3.1 无面缺陷及线缺陷的晶体·····	74
3.1.1 扫动形貌图的衍衬干涉条纹 ·····	77
3.1.2 截面形貌图的衍衬干涉条纹 ·····	79
3.1.3 截面形貌图的能流 ·····	81
§ 3.2 畸变晶体的动力学衍射·····	85
3.2.1 微小畸变 ·····	85
3.2.2 大的畸变 ·····	92
§ 3.3 形貌图上晶体缺陷的衬度·····	95
3.3.1 截面形貌图上的位错 ·····	96
3.3.2 扫动形貌图上的位错 ·····	97
3.3.3 沉淀物的衬度 ·····	100
3.3.4 表面损伤 ·····	101
3.3.5 截面形貌图上堆垛层错的衬度 ·····	103
3.3.6 扫动形貌图上堆垛层错的衬度 ·····	107
3.3.7 孪晶衬度 ·····	109
3.3.8 磁畴衬度 ·····	111

3.3.9 生长带	114
3.3.10 一张不理想形貌图的衬度	115
第四章 晶体缺陷和晶体畸变的分析	117
§ 4.1 位错	117
4.1.1 Burgers 矢量分析	117
4.1.2 范性形变的早期阶段的研究	121
4.1.3 化学侵蚀法的研究	125
4.1.4 晶体器件的控制	125
§ 4.2 面缺陷	135
4.2.1 堆垛层错	135
4.2.2 孪晶	137
4.2.3 铁电畴	139
4.2.4 磁畴	142
4.2.5 离子注入	145
第五章 溶液法生长的晶体	148
§ 5.1 水溶液生长	148
5.1.1 溶液法生长的晶体中的位错	152
§ 5.2 水热法生长	155
§ 5.3 助熔剂法生长	159
第六章 天然矿物晶体	165
§ 6.1 引言	165
§ 6.2 金刚石	165
§ 6.3 石英	169
§ 6.4 方解石、菱镁矿和白云石	171
§ 6.5 萤石	171
§ 6.6 黄玉和磷灰石	173
§ 6.7 重晶石、云母和冰	174
§ 6.8 小结	174
第七章 熔态、固态和汽态生长	176

§ 7.1 熔态生长.....	176
7.1.1 半导体	176
7.1.2 金属	180
7.1.3 氧化物	185
7.1.4 冰	186
§ 7.2 固态生长.....	187
§ 7.3 汽态生长.....	189
7.3.1 晶须	189
7.3.2 金属	190
7.3.3 无机晶体	191
参考文献及附录.....	193
索引.....	217

第一章 X射线衍射理论动力学基础

首先应该强调, X射线形貌术并不是主要用以研究表面的, 但采用X射线衍射形貌术这个全名要清楚得多, 因为它表明我们所研究的形貌是晶体衍射平面的形貌, 而不是它外部特征的形貌。当然, 晶体表面轮廓对测定X射线形貌图的衬度起着重要作用, 但对于晶体点阵平面的轮廓来说, 却是次要的。当用这种技术观察位错时, 我们是研究缺陷周围点阵平面的形貌。我们研究形貌时是记录畸变平面衍射的X射线强度, 由于造成局域化的缺陷图象, 这种X射线强度不同于完整晶体的衍射强度。我们基本上采用衍射现象来探测晶体的内部结构, 但它不是一种点探针, 对观察到的衬度进行诠释, 远非轻而易举的。

下面我们可以用最简单方法得出对位错如何成象的粗浅理解。考虑一个完整晶体使波长为 λ 的一束单色的X射线在一组间距为 d 的点阵平面上产生衍射。在与入射光束成 2θ 角的位置上, 有一束很强的衍射线, 这时可以应用大家熟悉的布喇格关系式:

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.1)$$

显然, 若点阵间距或点阵平面取向出现局部变化时(譬如在一个位错周围), 完整区和畸变区就不再同时满足布喇格关系式。因此, 对应于这两个区域, 在强度上存在差异, 这个差异也就是缺陷的象。

为了诠释这些强度变化, 更重要的是为了将这些强度变化与所研究的特定晶体的点阵平面形貌关联起来, 我们需要

了解有关固体的X射线衍射理论。目前虽然在许多固体物理学教科书中可以查到有关X射线衍射的初等论述,这些论述都是根据运动学近似的。在这种近似下,总是假设散射波的振幅任何时刻都比入射波的振幅小得多。在直径大约小于1微米的小晶体以及晶体严重畸变因而位错将晶体分割成许多独立的衍射基元的嵌镶结构时,采用运动学理论,可以满意地得到晶体结构的信息。然而,对于高度完整的大的单晶体,衍射波振幅变得跟入射波振幅可以相比拟。光束穿过晶体时,它们之间出现能量交换,所以包括有消光校正的运动学理论就不再适用了。因此有必要发展动力学衍射理论以考虑到这种能量交换过程。

处理这个问题可以有各种途径,Darwin 理论利用晶体基元层的散射振幅建立一组微分方程,开始把它用在电子衍射双光束理论上(参阅 Whelan, 1970)。但更加令人满意的处理方法是 von Laue 方法(1952),本书将采用这个方法。关于X射线的动力学理论,Batterman, Cole (1964) 和 Authier (1970)都作过出色的评述,我们积极推荐读者阅读这些文章。在 James (1948)、Zachariasen (1945) 和 von Laue (1960)撰写的书中,可以查到更一般的处理方法。Hart (1971)关于布喇格反射X射线光学的文章中也扼要概括了这一理论的基础,将在第二章中提到。

§ 1.1 完整晶体动力学理论的基本方程

问题的陈述表面上看来简单极了。要求一个在周期介质中 Maxwell 方程的解与晶体外部平面波的解相匹配。

所得的解一定要反映晶体点阵本身的周期性质,这种函数被称为 Bloch 函数。Bloch 波可以由许多平面波叠加构成,

而且实验已证明 Bloch 波确实具有深刻的物理意义，而不只是方便的数学概念。

根据 X 射线衍射的运动学理论，每个衍射波都有一个与倒易阵点相应的倒易空间矢量 $\mathbf{g}$ ，而且，在晶体中还有一个波矢 $\mathbf{K}_g$ 。晶体中衍射光束的波矢和入射光束的波矢，由劳埃方程联系起来：

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + \mathbf{g}. \quad (1.2)$$

在薄晶极限条件下，动力学理论的结果一定与运动学理论的相同。在动力学理论中，我们可以预计它的解是这些波的线性组合。因此，我们求解 Maxwell 方程以求出下列形式的电位移 $\mathbf{D}$ ：

$$\mathbf{D} = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{D}_g \exp(-2\pi i \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t). \quad (1.3)$$

假设电导率等于零和磁导率等于 1，Maxwell 方程就简化成

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{D} = -\{(1 + \chi)/c^2\}(\partial^2 \mathbf{D}/\partial t^2). \quad (1.4)$$

在周期介质中，极化率具有周期性，所以能按倒易点阵把它展开成如下的 Fourier 级数：

$$\chi = \sum_{\mathbf{h}} \chi_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.5)$$

通过一个比例常数，把 $\chi_{\mathbf{h}}$ 与结构因子 $F_{\mathbf{h}}$ 按下式联系起来：

$$\chi_{\mathbf{h}} = -r_e \lambda^2 F_{\mathbf{h}} / \pi V_c. \quad (1.6)$$

r_e 是经典的电子半径， V_c 是单胞体积。当然，结构因子与原子散射因子满足下列关系：

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{\text{单胞}} f_i \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (1.7)$$

式中 $\mathbf{r}_i$ 为实际空间中第 i 个原子相对于坐标原点的位移矢量。

在X射线范围内, χ 值很小, 典型的为 10^{-5} 量级, 因此方程(1.4)可以写成

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{D}(1 - \chi) = -(1/c^2)\partial^2 \mathbf{D}/\partial t^2. \quad (1.8)$$

将式(1.3)和(1.4)代入方程(1.8)中, 再经过一些整理就得到

$$\begin{aligned} \sum_h \{ \chi_{g-h}(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{D}_h) \mathbf{K}_g - \chi_{g-h}(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g) \mathbf{D}_h \} \\ = \{ k^2 - (\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g) \} \mathbf{D}_g, \end{aligned} \quad (1.9)$$

其中 $k = \omega/c$ 为真空波矢。

这些方程就是动力学理论的基本方程, 它是周期介质中电子情况下解 Schrodinger 方程所得的等效方程的矢量形式。幸好, X射线衍射跟电子的情况不同, 在X射线衍射的情况下, 很难遇到有多于一个倒易阵点参与发生振幅可观的衍射, 这是因为 Ewald 球的曲率在电子的情况要比在X射线的情况大得多。为此, 我们只考虑晶体中与入射波关联的和与倒易点阵矢量 $\mathbf{g}$ 产生的衍射波关联的两种振幅可观的波就够了。式(1.9)变为

$$\begin{aligned} \chi_g(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{D}_0) \mathbf{K}_g - \chi_g(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g) \mathbf{D}_0 \\ + \chi_0(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{D}_g) \mathbf{K}_g - \chi_0(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g) \mathbf{D}_g \\ = (k^2 - \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g) \mathbf{D}_g, \end{aligned} \quad (1.10a)$$

$$\begin{aligned} \chi_{-g}(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{D}_g) \mathbf{K}_0 - \chi_{-g}(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0) \mathbf{D}_g \\ + \chi_0(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{D}_0) \mathbf{K}_0 - \chi_0(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0) \mathbf{D}_0 \\ = (k^2 - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0) \mathbf{D}_0. \end{aligned} \quad (1.10b)$$

记住电位移波总是横波(即 $\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{D}_0 = \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{D}_g = 0$), 利用 $\mathbf{D}_g$ 点乘方程(1.10a), $\mathbf{D}_0$ 点乘方程(1.10b), 便得到

$$\begin{aligned} k^2 \chi_g D_g + \{ k^2(1 + \chi_0) - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0 \} D_0 = 0, \\ \{ k^2(1 + \chi_0) - \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g \} D_g + k^2 \chi_g D_0 = 0, \end{aligned} \quad (1.11)$$

其中

$$C = \mathbf{D}_O \cdot \mathbf{D}_g = \begin{cases} 1, & \sigma \text{ 偏振,} \\ \cos 2\theta_B \pi & \text{偏振.} \end{cases}$$

要有非平凡解,就应有

$$\begin{vmatrix} k^2 C \chi_g & k^2(1 + \chi_o) - \mathbf{K}_o \cdot \mathbf{K}_o \\ k^2(1 + \chi_o) - \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g & k^2 C \chi_g \end{vmatrix} = 0. \quad (1.12)$$

令

$$\begin{aligned} \alpha_o &= \frac{1}{2} k \{ \mathbf{K}_o \cdot \mathbf{K}_o - k^2(1 + \chi_o) \}, \\ \alpha_g &= \frac{1}{2} k \{ \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{K}_g - k^2(1 + \chi_o) \}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

我们得到

$$\alpha_o \alpha_g = \frac{1}{4} k^2 C^2 \chi_g \chi_{\bar{g}}. \quad (1.14)$$

§ 1.2 色 散 面

现在,我们能够引进一个与动力学衍射理论密切相关的、最重要和最有价值的概念——色散面. 方程(1.14)是连系晶体内部的 $\mathbf{K}_o$ 和 $\mathbf{K}_g$ 的基本关系式,可以用下列几何方法来表示. 以原点 O 和倒易阵点 $G(\vec{OG} = \mathbf{g})$ 为中心 k 为半径分别画出两个球. 图 1.1 示出通过这两个球的一个截面. 只有靠近这两个球的交截位置(劳埃点)才能满足劳埃方程(1.2),产生强的衍射. 现在不难看出,如果没有衍射波存在(即 $\mathbf{D}_g = 0$),从方程(1.11)就有

$$|\mathbf{K}_o| \approx k(1 + \chi_o/2), \quad (1.15)$$

这意味晶体中的波其波矢等于真空的波矢乘以折射率. χ_o 为小值,所以 $|\mathbf{K}_o| \simeq k$. 再以 $k(1 + \chi_o/2)$ 为半径围绕 O 和 G 画出第二对球. 在远离劳埃点位置,晶体中的波矢 $\mathbf{K}_o$ 的终端将落在 O 球的球面上. 如果发生了强的衍射, $\mathbf{K}_o$ 和 $\mathbf{K}_g$