

点缺陷引起的黄昆漫散射

武家杨

(中国科学院高能物理研究所)

蒋四南

(中国科学院半导体研究所)

1947年,我国物理学家黄昆^[1],定量地研究了稀固体中杂乱分布的溶质原子引起的X射线漫散射,得到了晶格长程畸变引起的X射线漫散射公式.他的计算公式,由联邦德国物理学家H. Peisl^[2]等人于1967年在实验上证实了.这种由点缺陷长程位移场引起的X射线漫散射,目前在文献上被广泛地叫做黄昆漫散射(HDS),在我国被称做黄昆漫散射.

X射线与物质相遇时,会发生弹性散射.它在物质结构分析方面有着广泛的应用^[3].漫散射是弹性散射的主要形式之一,它主要应用于:(1)固溶体原子的偏聚、沉淀;(2)微观应力场;(3)非晶态固体、液体、气体;(4)缺陷(点缺陷、位错、层错);(5)费米面;(6)热声子;(7)迴转半径;(8)大分子等方面.

X射线照射到样品上时,会被样品中原子的电子所散射.图1是弹性散射矢量图, \mathbf{K}_0 是入射线方向的波矢量, \mathbf{K} 是散射线方向的波矢量, \mathbf{k} 是散射矢量.这时有

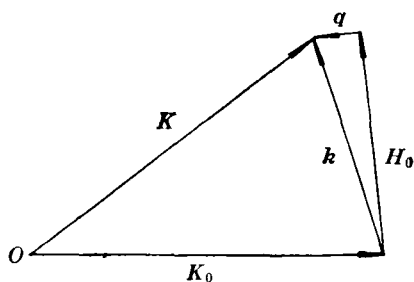


图1 弹性散射矢量图

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{k} \quad (1)$$

当 $|\mathbf{K}| \approx |\mathbf{K}_0|$ 时,称作非弹性散射;当 $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_0|$ 时,称作弹性散射.在 $\mathbf{k} = \mathbf{H}_0$ (倒格矢)时,得到 Bragg 衍射.在 Bragg 衍射附

物理

近,(1)式可表示为

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{H}_0 + \mathbf{q} \quad (2)$$

经理论计算并经实验测量证实,在晶体中存在小浓度点缺陷时,在 \mathbf{H}_0 附近存在一个很弱的(与 Bragg 衍射相比)漫散射强度分布.对于某个给定的样品,漫散射强度主要与散射矢

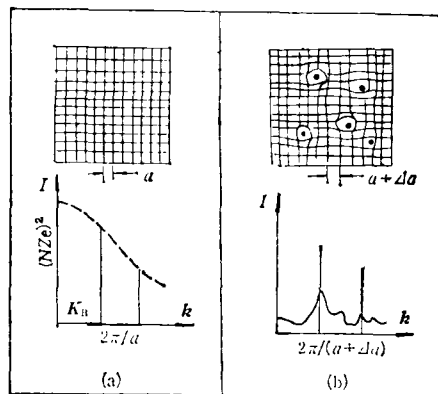


图2 弹性X射线漫散射强度^[4]

(a) 单晶体; (b) 缺陷晶体

量 \mathbf{k} 有关.从图2可以看出,在完整晶体中,由于原子是规则排列的,所以只有几个特定的散射矢量才产生相加干涉,即 Bragg 衍射.图2(a)示出了 Bragg 衍射强度与散射矢量的关系.当有小浓度点缺陷(如自间隙、空位、替代式或间隙式杂质原子以及点缺陷的偏聚体等)存在时,晶格原子的规则排列被部分地破坏了.结果是 Bragg 衍射削弱了,在 Bragg 衍射以外的范围存在很弱的漫散射强度分布.图2(b)夸张地表示出了这个分布.

一、黄昆漫散射强度公式

黄昆从理论上研究了稀固体中杂质原子

引起的晶格原子位置偏移的X射线散射效应。他假设：(1)杂质原子呈无规则统计分布，不存在超晶格谱线；(2)固体中杂质原子的浓度足够小，可以把晶格认为是具有小浓度形变中心的弹性介质，每一个形变中心对晶格位移场的贡献是彼此独立的；(3)形变中心(杂质原子)对晶格原子引起的弹性形变是径向对称的。在各向同性的介质中有：
$$\mathbf{U} = \frac{c\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3},$$
其中 c 是常数， \mathbf{r} 是格点的位矢， \mathbf{U} 是单个点缺陷在位矢为 \mathbf{r} 的格点产生的弹性位移。

i 个点缺陷在第 n 个格点引起的总位移(以下简称位移)表示为

$$\mathbf{S}_n = \sum_i \mathbf{U}_{n_i}, \quad (3)$$

这时第 n 个格点的位矢为 $\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{S}_n$ 。考虑一个小尺度的晶体，入射X射线在其内部的消光作用可以忽略。当波矢为 \mathbf{K}_0 的入射光束照射这个晶体时，X射线在 \mathbf{K} 方向上散射强度为

$$S \left| \sum_n f e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \right|^2, \quad (4)$$

式中 $\mathbf{k} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$ ， f 是晶格原子的散射振幅， S 是单个电子的散射强度。黄昆对(4)式进行了复杂推算，得到了以下结论：

(1) 形变中心(杂质原子)的存在，使 Bragg 衍射峰变弱。形变中心引起的漫散射最大值与 Bragg 衍射峰有关。

(2) 形变中心引起的漫散射最大值与热漫散射混在一起。在一般温度下，其强度比热漫散射小得多。

(3) 在 $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}_0$ 时，黄昆漫散射降为零。在 $\mathbf{q} \parallel \mathbf{H}_0$ 时，黄昆漫散射强度 $I_H \propto \frac{1}{q^2}$ 。

1967年，H. Peisl 在研究 γ 射线辐照 LiF 晶体的X射线漫散射实验时，观察到了点缺陷的长程位移场所引起的黄昆漫散射。虽然他的实验结果是初步的，但已证实了 $I_H(\mathbf{q} \parallel \mathbf{H}_0) \propto 1/q^2$ 这一重要关系，从而首先证实了黄昆漫散射公式的正确性。实验还说明，在当时的实验条

件下，对于点缺陷浓度 $C > 10^{-7}$ 的样品，即可进行黄昆漫散射实验测量。之后，Baldwin^[5] 和 Thomas^[6] 在研究快中子辐照铜晶体时，亦观察到了黄昆漫散射。Ehrhart^[7] 在研究电子辐照铝晶体时，较系统地研究了黄昆漫散射。以上的实验工作为确定黄昆漫散射公式的正确性奠定了基础。

1972年，联邦德国物理学家 Trinkaus^[8] 在黄昆理论计算的基础上，开展了把黄昆漫散射应用于立方晶体中点缺陷偶极张量测定的研究工作。他利用弹性力学理论，推导出间隙原子和空位点缺陷黄昆漫散射表达式，进一步发展了黄昆漫散射理论。下面对其作简单介绍。

在晶体中有小浓度点缺陷存在时，晶体的散射振幅为

$$F = \sum_i f_{D_i} + \sum_n f e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{S}_n)}, \quad (5)$$

f_{D_i} 是点缺陷本身的原子散射振幅。若点缺陷是间隙原子，则 f_{D_i} 就是间隙原子的散射振幅；若是空位点缺陷，则 $f_{D_i} = -f$ ；如是替代式原子，则 $f_{D_i} = f'_{D_i} - f$ ， f'_{D_i} 是第 i 个替代原子的散射振幅。从(5)中减去 Bragg 衍射的强度贡献，得到了由于点缺陷的存在而引起的散射振幅的变化 F_D 。在 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_n \ll 1$ 条件下，且忽略二级以上的小量，得到

$$\begin{aligned} F_D &= \sum_i f_{D_i} + \sum_n f e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{S}_n)} \\ &\quad - \sum_n f e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \\ &= \sum_i f_{D_i} + \sum_n f i \mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}. \end{aligned} \quad (6)$$

对(6)式经过进一步运算(包括进行傅里叶变换)，得出点缺陷引起的漫散射强度为

$$\begin{aligned} I_D &= C |F_D|^2 = C \sum_i |f_{D_i}|^2 \\ &\quad + \frac{C F_0^2}{V^2} \sum |\mathbf{k} \cdot \mathbf{U}_i|^2, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 V 是晶胞体积， \mathbf{U}_i 是位移场的傅里叶变换， F_0 为平均晶格的结构振幅。(7)式中已略去了晶格畸变散射和点缺陷自身散射的互作用项。第一项称为‘Laue 散射’，是点缺陷自身的

散射, 以 I_L 表示. 第二项是远程晶格位移场对漫散射的贡献, 即黄昆漫散射, 以 I_H 表示. 这样, 黄昆漫散射可表示为

$$I_H = \frac{CF_0^2}{V^2} \sum_i |\mathbf{k} \cdot \mathbf{U}_i|^2. \quad (8)$$

在某一个倒格矢 H_0 处, (8) 式变为

$$I_H = \frac{CF_0^2}{V^2} \sum_i |\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{U}_i|^2. \quad (9)$$

从(8)式可以看出, 黄昆漫散射实验所要测量的量, 实际上就是矢量 \mathbf{U}_i 在散射矢量 \mathbf{k} 上的投影. 图 3 的上半部分示出了各向同性的点缺陷

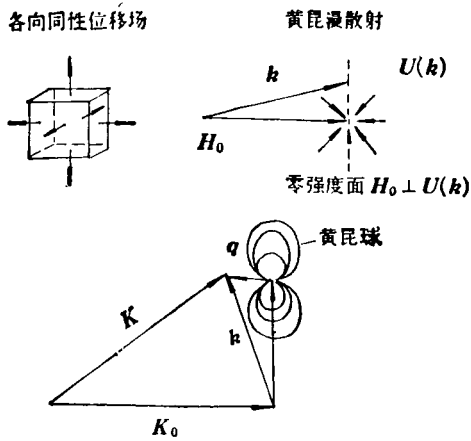


图 3 各向同性长程位移场与黄昆漫散射

对远程晶格引起的位移矢量傅里叶变换与黄昆漫散射关系. 点缺陷所引起的各向同性的长程位移场, 其傅里叶变换也同样是各向同性的. 在真实空间里, 随着位矢 \mathbf{r} 的增加, 晶格的位移按下面关系降低:

$$S_n(r \rightarrow \infty) \propto \frac{1}{|r|^2}. \quad (10)$$

长程位移场的傅里叶变换 \mathbf{U}_i 在 \mathbf{H}_0 周围显示出来, 而最靠近点缺陷的晶格 ($r < 10 \text{ \AA}$) 的位移, 则被变换到 Bragg 衍射之间的范围. 矢量 \mathbf{q} 可以作为散射矢量 \mathbf{k} 到最近的 \mathbf{H}_0 距离的度量: 在真实空间里, 远程位移场 $1/|r|^2$ 对应于 \mathbf{H}_0 附近的傅里叶变换 \mathbf{U}_i , 它与 \mathbf{q} 的关系为

$$\mathbf{U}_i(q \rightarrow 0) \propto \mathbf{q}/q^2, \quad (11)$$

即

$$I_H(q \rightarrow 0) \propto \frac{1}{q^2}. \quad (12)$$

图 3 的下半部分示出了 \mathbf{H}_0 , $\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}$ 和黄昆漫散射等强度面的关系图. 在垂直于 \mathbf{H}_0 的平面上, 在 q 小时, 可以认为所有的 \mathbf{U} 都垂直于 \mathbf{k} , 故 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{U} = 0$. 这就是说, 在这个零强度平面上, 各向同性的点缺陷引起的远程位移场不产生漫散射.

等强度面是切于零强度面两侧的两个球面簇, 通常称作黄(昆)球. 由(8)式可见, 对应于某个确定的等强度球面, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{U} = |\mathbf{k}| \cdot |\mathbf{U}| \cdot \cos \varphi = \text{常数}$, φ 是 \mathbf{k} 和 \mathbf{U} 之间的夹角. 由图 3 和(11)式可得到 $q = \text{常数} \times |\mathbf{k}| \cos \varphi$. 在 q 很小时, $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{H}_0|$, 此时 $q = \text{常数} \times |\mathbf{H}_0| \cos \varphi$, 在极坐标中, 代表了直径为常数 $\times |\mathbf{H}_0|$ 的一个球. 等强度面的直径越大, 对应的等强度值越小.

实际上, 晶体是具有弹性各向异性的, 黄昆漫散射在 Bragg 衍射附近并不呈现等强度球形分布. 各向异性的位移场对应于各向异性的傅里叶变换. 根据 Masumara 和 Sines^[9]对立方晶体的考虑, 点缺陷引起的远程应力场, 可以用弹性理论来计算. 点缺陷对于远程晶格的作用, 可以用三个相互正交的无扭转力矩的偶极力来描写. 经理论计算得出, 黄昆漫散射强度的数值仍按 $1/q^2$ 的关系衰减.

有一定取向的各向异性的点缺陷一定会引起各向异性的位移场. 但是在一般情况下各向异性的点缺陷并没有一致的取向, 这时黄昆漫散射是晶格各方向上散射强度贡献的平均值. 对具有立方体对称性的这样一种各向异性的点缺陷来说, 若干个晶向都可能产生零强度面, 而只有当不同晶向缺陷的零强度面重合时, 才可能观察到零强度面. 如两个零强度面相交, 则出现一条零强度线. 如三个零强度面相交在倒易格点上, 则在 Bragg 衍射周围所有方向上都有漫散射强度存在. Trinkaus 和 Dederichs 对各种类型各向异性的位移引起的散射作了平均处理. 图 4 示出了他们对 fcc 晶格样品中各种

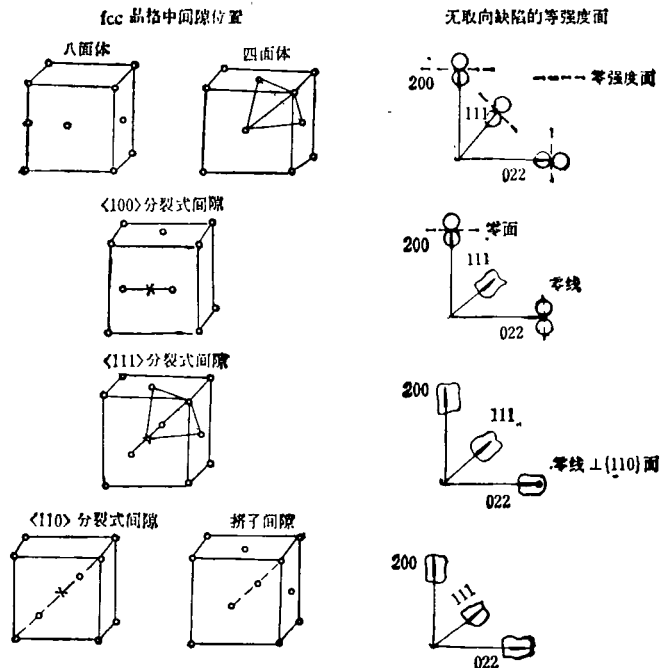


图4 黄昆漫散射与间隙位置

间隙所引起的散射的平均结果。从图4可以看到：八面体和四面体位置的间隙引起具有立方体对称的长程位移场，因而在 Bragg 衍射附近观察到了零强度面。

各向异性的缺陷则是另一种类型的点缺陷：在<100>分裂式 (split) 间隙时，间隙原子把晶格原子从它原来的位置推开一定的距离，因而沿[100]方向形成哑铃状结构。所引起的位移场的各向异性也沿[100]方向。平均处理的结果，只在200衍射保持零强度面，而在其他的衍射，零强度面消失了或简并成零强度线。<111>分裂式间隙和挤子 (crowdion) 间隙具有[110]非对称性，因而在所有 Bragg 衍射附近都能观测到漫散射强度。

我们若在这样的倒易空间测量散射截面的绝对值及它们与散射矢量的关系，就可以实验测定晶格缺陷的浓度和结构。这样一些特征散射强度分布可以通过考察位移场引起的散射振幅来确定。图5示出了某几个倒易格点附近 (fcc 金属) 的位移矢量傅里叶变换 U ，它在倒易空间中是周期性的。在打点的区域， $k \cdot U$

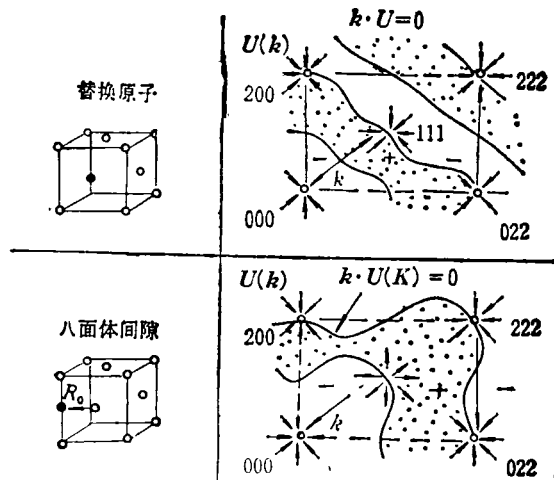


图5 fcc 金属替代原子和间隙原子黄昆漫散射振幅正、负号符号范围示意图

是正的。而在未打点的区域， $k \cdot U$ 是负值。黄昆漫散射的振幅由正到负或由负到正连续变化，必定存在一个 $k \cdot U = 0$ 的线，这里黄昆漫散射为零，在其两侧，黄昆漫散射振幅改变符号。由图5可以看到，替代式点缺陷与八面体间隙在 fcc 金属中的零强度线是有特征差别的。不同的点缺陷对应于特殊的零强度线，不

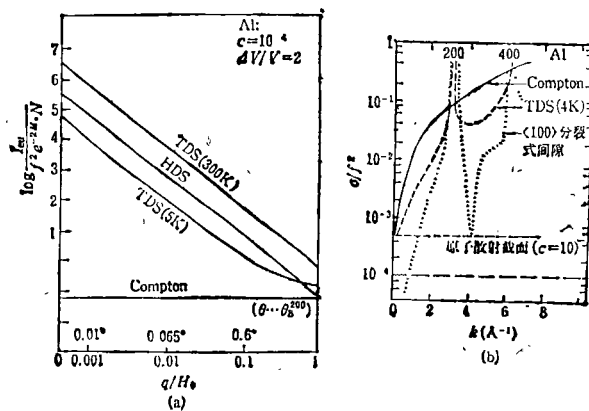


图6 TDS, HDS 和 Compton 散射比较图

同结构的晶格缺陷的黄昆漫散射等强度线也具有特征的形状。

二、黄昆漫散射实验

由于点缺陷对远程晶格产生的位移很小，点缺陷浓度又很低，且黄昆漫散射与晶格热漫散射在 Bragg 散射附近混在一起，在一般温度下热漫散射 (TDS) 比黄昆散射 (HDS) 高 1—2 个数量级。这就决定了实验测量黄昆漫散射的困难。在某些实验中，为了降低热漫散射背底和防止单个点缺陷发生偏聚，需要把被测样品降低到液氮附近的温度。图 6 是铝单晶 (间隙原子浓度 $C = 10^{-4}$) 的 TDS, HDS 和 Compton 散射比较图^[20]。从图可以看出，在室温附近，TDS 比 HDS 高 1—2 个数量级。当温度降至 4—5K 时，HDS 才比 TDS 高约半个数量级。图 6(b) 是在比较宽的范围内，在铝单晶 (200) 和 (400) 倒格点之间，在 4K 时显示出的 HDS, TDS 和 Compton 散射的比较图。图 6(a) 清楚表明，位移场引起的 HDS，即使在 4K 温度下，也只有在 Bragg 衍射附近才有比 TDS 高的强度。而在距 Bragg 衍射较远的地方，特别是在 Bragg 衍射之间的区域，TDS 和 Compton 散射对于 HDS 仍形成了强大的背底。为了把 HDS 从这个强的背底下检测出来，要求点缺陷引起的黄昆漫散射截面的测量误差 $< 0.01\%$ 。同时，

为了精细地测定黄昆漫散射等强度面的特征型式，必须保证散射矢量的不准确度 $dk < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 。从测量时间的表达式^[11]可知，黄昆漫散射实验中测量时间是影响测量效率和精度的一个关键问题。为了尽量缩短测量时间，降低对光源和探测系统稳定度的要求，一个有效的途径是设法提高光源的亮度。大功率 X 光机 (60—100kW) 的问世，为开展黄昆漫散射实验提供了有利的工具。使用多探头探测系统也是提高实验效率的一条重要途径。在这里还应该指出，降低背底 (TDS) 并不是所有黄昆散射实验都能行得通的。如在 Ta-H, Nb-H 合金实验中，为了避免氢分子在金属中沉淀，被测样品必须置于室温以上的温度。这时，在 Bragg 衍射附近存在一个高强度的背底，给 HDS 测量带来困难。黄昆漫散特征等强度面的测量时间较长，因此对光源要求有很高的稳定性。为了弥补光源的不稳定性，可在入射光束上安装一个监测探测器，通过随时监测入射光束强度来校正漫散射光强的测量值。

黄昆漫散射从理论到实验验证时隔 20 年之久，其主要原因是实验技术上的困难。黄昆漫散射实验三个基本条件：高亮度的 X 光源、低温装置、高灵敏多探头空间分辨探测系统。这些条件在五十至六十年代是较难实现的。现在已经有了高于 10^{19} 光子/s·sr·mm² 亮度的 X 光机商品，低温装置已普遍采用，高灵敏度多探头

探测系统正在日臻完善。可以说,现在进行黄昆漫散射实验的技术条件已经具备了。

同步辐射光源有许多天然优点,也是黄昆漫散射实验的理想光源,它同常规 X 光源相比有以下优点:(1)同步辐射光源平行度高,使 Bragg 衍射很锐,这样可以提高散射矢量测量精度,有利于零强度面(线)和特征等强度面的精密测定。(2)同步辐射是一个宽连续谱光源,使用单色器可以连续调节 X 射线的频谱。这样可以随意选择合适的波长,以合理的角度和波长进行黄昆漫散射实验。(3)同步辐射是高度偏振光,它不但使数据处理简化,而且还可以提高测量数据的可靠性。(4)高亮度。

参 考 文 献

[1] K. Huang (黄昆), *Proc. Roy. Soc. A*, 190

(1947), 102.
[2] H. Peisl, H. Spalt, *Phys. State. Sol.*, 23(1967), K75.
[3] 许顺生, *物理*, 12-6(1983), 321—329.
[4] H.-G. Haubold, *Revue De Physique Applique*, Tome 11(1976), 73.
[5] T. O. Baldwin, F. A. Sherill, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968), 1541.
[6] J. E. Thoms, T. O. Baldwin, *Phys. Rev. B*, 3 (1971), 1167.
[7] P. Ehrhart, W. Schilling, *Phys. Rev. B*, 6 (1973), 2604.
[8] H. Trinkaus, *Phys. State. Sol. (b)*, 51(1972), 307.
[9] R. A. Masumura and G. Sines, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 3930.
[10] H. Peisl, *J. Appl. Cryst.*, 8(1975), 143.
[11] H. -G. Haubold, *J. Appl. Cryst.*, 8(1975), 175.



劳伦斯·利弗莫尔国家实验室的 AVLIS 计划

在天然铀中大约含 7% 的 ^{235}U , 而轻水反应堆的燃料要求 ^{235}U 的浓度为 3%。浓缩铀的传统的气体扩散法成本极高,因此在过去十年中发展了两种新技术:一是原子蒸气激光分离同位素 (AVLIS); 另一是改进的气体离心法。1985 年 6 月美国能源部宣布, AVLIS 方法在与气体离心法的竞争中获胜, 美国将在今后几十年中采用前一种方法生产用于核反应堆的浓缩铀。

激光分离铀同位素的基本原理是: 将几束精确调谐的窄带激光照射到铀同位素混合物蒸气中, ^{235}U 优先吸收激光而被电离, ^{235}U 离子被产物收集器的电极板吸引而凝聚, 其余的混合蒸气凝结在尾部收集器上。把 ^{235}U 原子从下能级激发到自电离态需要吸收三个可见光子。因为在基态上面 620cm^{-1} 处还有一个激发态, 在铀蒸气中该激发态也有很大的布居, 所以有效地分离铀同位素需要四个波长的可见激光。

劳伦斯·利弗莫尔国家实验室的科学家们发现产生这四个波长激光的最经济的办法是利用铜蒸气激光器泵浦的染料激光器。他们制定了 AVLIS 计划, 并建成了一个新的激光浓缩铀示范设备, 这个大型设备装在一幢两层大楼中, 包括六个铜蒸气激光器序列和十

六个染料激光器序列。

铜蒸气激光器有两个缺点: 一是重复频率太低; 二是激光振荡器产生的脉冲太短, 不能充分利用贮存在放大器中的能量。利弗莫尔的科学家和工程师们设计了一种脉冲展宽和成形装置, 置于每个序列的铜蒸气激光放大器前面。他们还巧妙地设计了一个光学系统把六路铜激光组合起来, 可把重复频率提高六倍。为解决铜蒸气在放电管冷端凝结的问题, 他们在放电管的每一端放上短的导流绳。

整个系统是特殊设计的, 在大楼中安装了九整块巨石, 各个激光器序列及其他光学部件都用螺栓固定在巨石上, 所以整个系统极其稳定。利弗莫尔的工程师们设计了一个先进的计算机控制系统, 负责激光系统的调准和运行控制工作。

目前这个系统已有一个铜激光器序列和四个染料激光器序列投入运转, 可产生超过 300W 的输出。预计到 1986 年底有更多的激光器序列建成, 可产生 2.5 kW 的输出。到 1988 年整个系统投入运转时, 可产生大约 10kW 精确调谐的窄带输出。

(朱振和)