

# 黄昆 X 射线漫散射的实验研究

蒋 四 南

(中国科学院半导体研究所, 中国科学院半导体材料科学实验室, 北京, 100083)  
1991年4月3日收到。

本文描述了黄昆 X 射线漫散射的实验方法及其所需的实验条件, 并利用它研究了离子注入 GaAs 中点缺陷所引起的黄昆散射, 在同一 GaAs 晶片上的不同部分分别注入 Mo 和 Er, 浓度均为  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , 注入电压为 500 keV, 经 850 °C 退火 30 分钟后分别在 77 K 的条件下进行黄昆散射测量, 实验观测到注入 Er 元素比 Mo 元素引起的黄昆散射要强, 这一结果表明 Er 元素在 GaAs 中大多处于间隙状态, 而 Mo 元素在 GaAs 中大多处于替换状态。

PACC: 0380, 6170E, 6150J, 6170T

## 一、引言

1947 年, 我国物理学家黄昆<sup>[1]</sup>理论计算预言, 固溶原子(点缺陷)在晶格中引起的长程应力场亦使 X 射线发生漫散射。1967 年, H. Peisl<sup>[2]</sup>在研究  $\gamma$  射线辐照 LiF 晶体的 X 射线衍射时, 观察到了点缺陷产生的位移应力场所引起的 X 射线漫散射, 证实了黄昆在理论上预言的重要关系: 漫散射强度  $I \propto \frac{1}{q^2}$ , 并指出点缺陷浓度  $c$  大于  $10^{-7}$  即可探测到, 宣

告了黄昆预言的 X 射线漫散射可以实验测量。随后, Baldwin<sup>[3]</sup>, Thomas<sup>[4]</sup>, Ehrhart<sup>[5]</sup>, Peisl<sup>[6]</sup>, Metzger<sup>[7]</sup>等学者, 从实验上进行了系统的研究, 从而国际上将由于缺陷导致晶格中长程位移场所引起的 X 射线漫散射通称黄昆 X 射线漫散射(Huang Diffuse Scattering-HDS), 简称黄昆散射。1972 年, 德国物理学家 Trinkaus<sup>[8,9]</sup>在黄昆物理模型的基础上, 借助弹性静力学理论, 推导出各种类型缺陷所引起的黄昆散射形态, 发展了黄昆理论。1986 年, Gillan<sup>[10]</sup>又推导出离子晶体中电极化也要引起类似的散射, 亦叫黄昆散射, 所以现在广义的黄昆散射, 既包括晶体中点阵原子的静位移, 也包括晶格中电荷的静位移。

我们利用国家自然科学基金的资助, 在 1988 年至 1990 年三年间进行的黄昆散射研究工作, 包括建立一套黄昆散射实验装置, 并对半导体材料 GaAs 离子注入所造成的点缺陷进行了实验研究。

## 二、黄昆散射的物理理论基础

根据 X 射线静力学理论, 如图 1 的完整晶体中, 当 X 射线入射到晶体中时, 在  $n$  方向的散射强度为

$$f^2 \left| \sum_m e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m} \right|^2. \quad (1)$$

式中  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)$ ,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\mathbf{n}_0$  和  $\mathbf{n}$  分别为入射方向和散射方向的单位矢量,  $\mathbf{r}_m$  为第  $m$  个原子的位置矢量。如果在晶体中存在点缺陷  $a_i$ , 如图 2 所示:

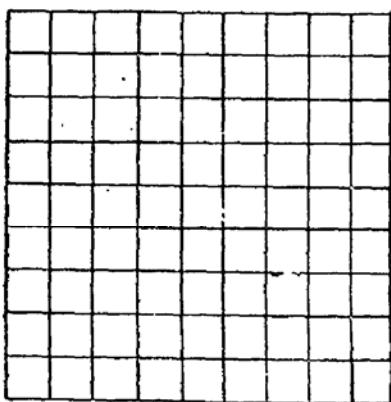


图 1 完整晶体的点阵

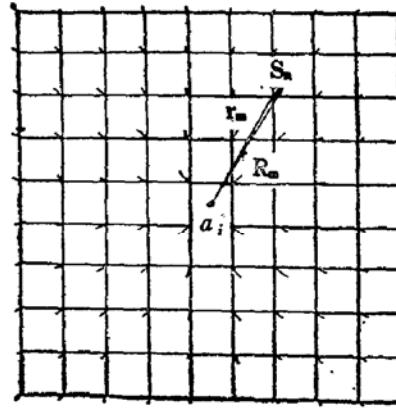


图 2 晶体中存在点缺陷  $a_i$  所引起的晶格位移。  
 $\mathbf{r}_m, \mathbf{R}_m$  分别为位移前和位移后的位置矢量

黄昆假设:

1. 点缺陷  $a_i$  在晶体中呈杂乱分布, 不存在超晶格谱线;
2. 点缺陷存在, 要引起晶格原子位移。在距点缺陷足够远的地方, 晶格原子的位移量  $\mathbf{u}_{mi}$  服从 Fock 定律, 即  $\mathbf{u}_{mi} \propto \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}$ ;
3. 单个  $a_i$  对各晶格点阵位移的影响彼此独立, 则  $i$  个点缺陷引起第  $m$  个格点的总位移量  $\mathbf{S}_m$  为

$$\mathbf{S}_m = \sum_i \mathbf{u}_{mi}, \quad (2)$$

此时位置矢量  $\mathbf{R}_m$  表示为

$$\mathbf{R}_m = \mathbf{r}_m + \mathbf{S}_m, \quad (3)$$

以(3)式代入到(1)式有:

$$f^2 \left| \sum_m e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m} \right|^2 = f^2 \left| \sum_m e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_m + \mathbf{S}_m)} \right|^2. \quad (4)$$

对于(4)式的计算, 黄昆采用计算  $\mathbf{S}_m$  的平均值的方法, 并把  $\mathbf{S}_m$  作为对平均值  $\bar{\mathbf{S}}_m$  的微扰, 经过繁杂的推算, 他得到如下结论:

1. 点缺陷引起的晶格原子位移, 使 Bragg 衍射峰变弱, 并在 Bragg 峰邻近出现不可忽视的漫散射。
2. 该漫散射同热漫散射混在一起, 在一般温度下, 比热漫散射要弱。
3. 该漫散射的强度与  $\frac{1}{q^2}$  成正比。

如令  $\mathbf{H}_0$  为完整晶体的平均倒易格子矢量, 有关系式

$$\mathbf{K} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{q} \quad (5)$$

黄昆在理论计算的基础上得到的这三个结论，后来被文献[2—7]等一系列实验完全证实。

1972年，Trinkans 在黄昆物理模型的基础上，并借助于1970年，Maswmara<sup>[10]</sup>发展的连续弹性理论发展了黄昆理论。（详细推导见附录）

### 三、黄昆散射的实验装置

黄昆散射一般表达式(20)指出，由于  $\sum_{i=1}^3 \gamma_i \pi_i$  是一个很小的量，所以一般很弱，而且与热漫散射混在一起，这就给黄昆散射的探测造成了很大的困难，黄昆散射  $I_{HDS}$  同热漫散射  $I_{TDS}$  的比值，peisl<sup>[10]</sup>指出其关系式：

$$\frac{I_{HDS}}{I_{TDS}} = \frac{1}{9} \frac{c(\Delta\delta)^2}{QkT} \frac{(C_{11} + 2C_{12})^2}{C_{11}}. \quad (6)$$

$c$  为点缺陷浓度， $\Delta\delta$  为晶胞体积的变化， $Q$  为平均原子体积， $k$  为波尔兹曼常数， $T$  为绝对温度。对  $c = 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ ，数字估算表明，在常温下，对金属晶体， $I_{HDS}/I_{TDS} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ ，而对半导体晶体， $I_{HDS}/I_{TDS} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ 。根据(26)式计算，在 77K，比值  $I_{HDS}/I_{TDS}$  同在室温情况下(300K) 比较约提高 4 倍。因为黄昆散射强度  $I_{HDS} \propto \frac{1}{q^2}$ ，而  $q$  又是

以平均倒易矢量  $\mathbf{H}_0$  的端点为原点，所以越靠近  $\mathbf{H}_0$  产生的 Bragg 峰， $I_{HDS}$  越强，这就要求有较高的角分辨率。此外，为了能测量黄昆散射区的各个方向的黄昆散射强度，探测器相对于样品的运动规律较为复杂，每点都必须经过计算才能确定  $q$  值，计算机控制及其相应的软件指令系统是绝对必要的。所以我们的黄昆散射测量装置由下列几部分组成：

1. 单色器，产生单色波长的 X 光，在我们的实验条件下，利用  $\text{Cu}_{k\alpha 1}$  在 Si 单晶的(422)面上的 Bragg 衍射作为入射光。

2. 低温样品室：利用液氮传导到样品上得到  $77\text{K} \pm 0.5^\circ$  的恒温。

3. 测角仪：将原精度为  $0.01^\circ$  由伺服电机控制的日本 SG-7 测角仪改装成由步进电机控制，单向转动时，其步进精度为  $0.0025^\circ$ 。

4. 探测系统：利用荷兰 philips 闪烁探测器及其相应的电子学系统。

5. 控制系统：采用 PC-XT，存储量为 640K 的微机，控制步进马达运动，X 射线强度

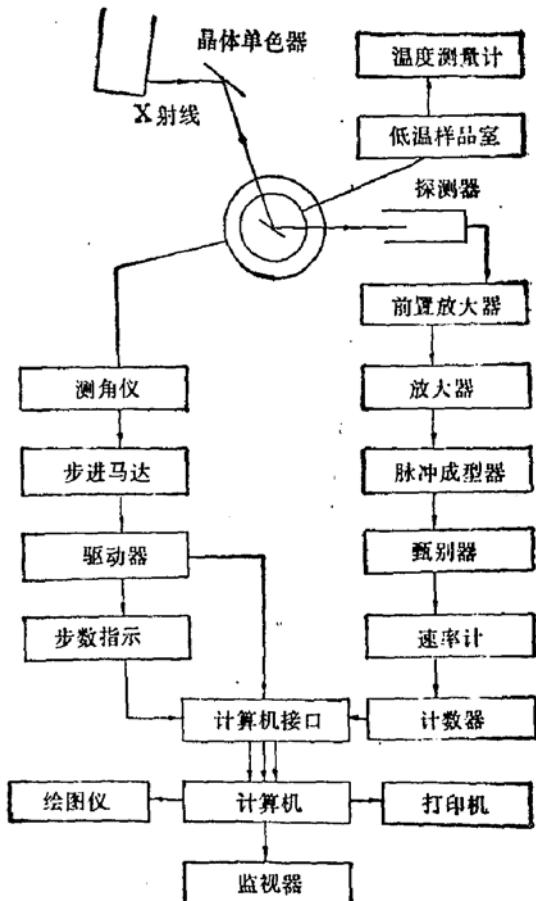


图 3 黄昆散射实验装置示意图

数据收集,存储、处理后,得到的黄昆散射强度与  $q$  的关系曲线由电视屏幕输出或由打印机输出。

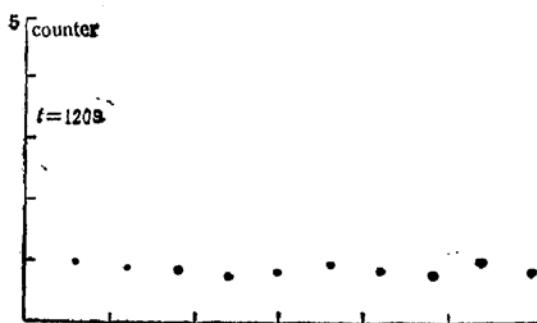


图 4 强度自然涨落曲线

量,从而我们测到的散射强度的变化完全是由黄昆散射强度的变化所致。

黄昆散射实验装置方块图如图 3 所示。当 X 光窗口未打开时,每点停留时间为 2 分钟,脉冲计数的自然涨落如图 4 曲线所示,涨落每秒约 0.2 个脉冲,自然本底约为 0.9/秒。在实验中,实际测量强度  $I = I_{HDS} + I_{TDS} + I_N + I_c$ , 自然本底强度  $I_N$  和 compton 散射强度  $I_c$  我们可以认为是一个常数,而热漫散射,在同一温度下也可以认为是一不变散射

#### 四、黄昆散射实验测量结果和讨论

我们利用进行黄昆散射实验测量的样品,是切割表面为(100)晶片的半绝缘 GaAs 单晶。为了防止不同的 GaAs 材料本身状态不一样对黄昆散射的影响,我们在同一晶片上分割成两部分,分别注入 Mo 和 Er,注入电压均为 500keV,注入浓度相同,均为  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ,二种样品注入后,在同一炉子,850°C 退火 30 分钟,随炉冷却。X 光源电压 40 KV,电流 24mA,铜靶  $K_{\alpha 1}\text{Si}(422)$  衍射单色器,单色器前置夹缝为 0.05mm,后置夹缝为  $0.15 \times 0.5\text{mm}^2$ ,样品的照射面积大约为  $0.15\text{mm}^2$ ,收敛夹缝为 0.15mm,样品温度控制在

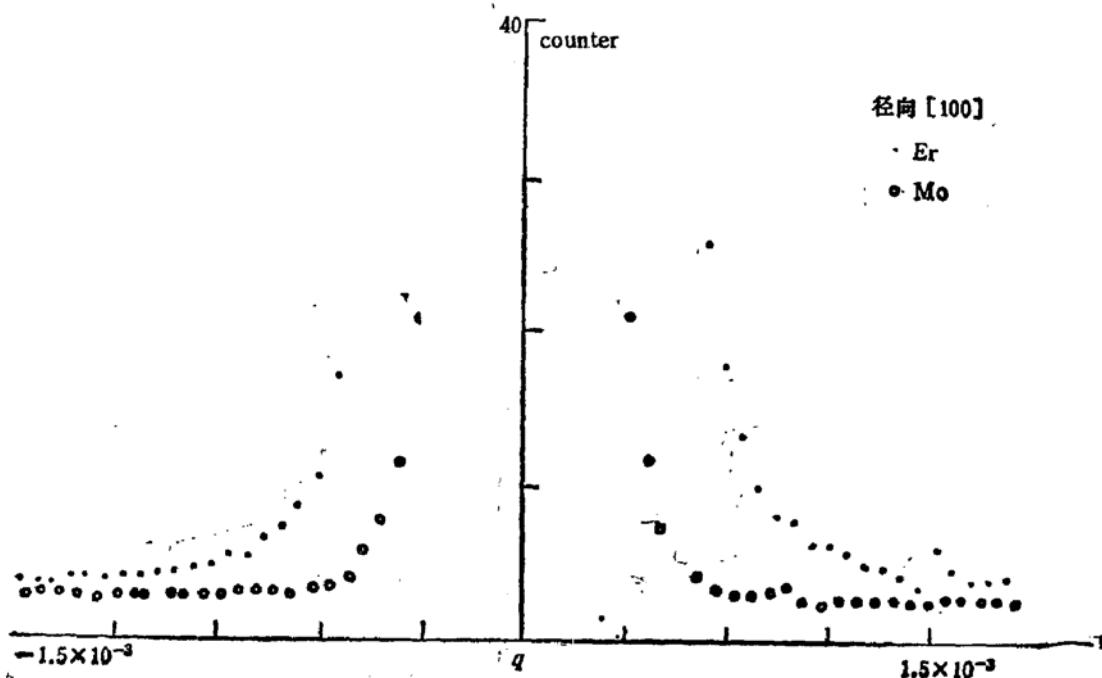


图 5 [100] 方向的黄昆散射  
○为 Mo-GaAs, ● 为 Er-GaAs

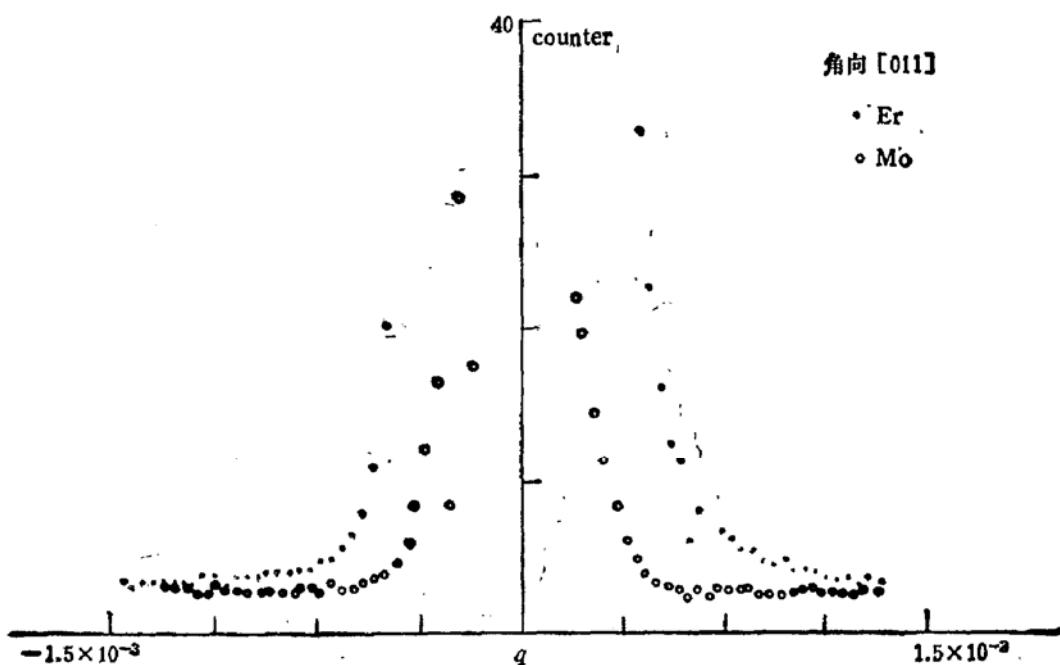


图 6 [011] 方向的黄昆散射  
○为 Mo-GaAs, · 为 Er-GaAs

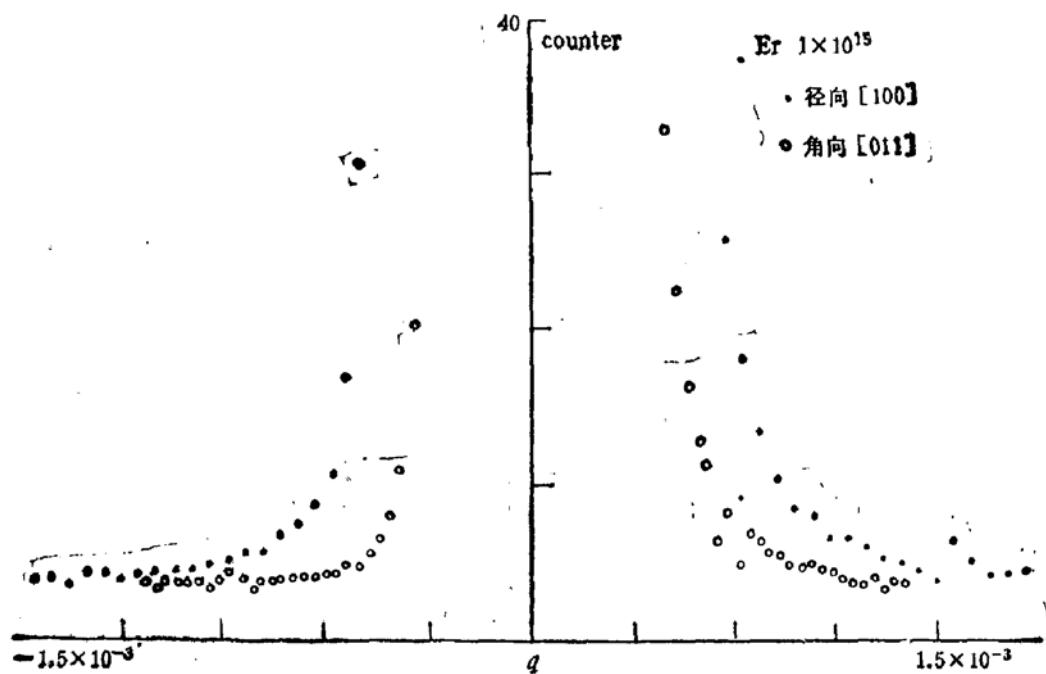


图 7 Er-GaAs 在[100]方向和在[011]方向的黄昆散射  
○为角向[011], · 为径向[100]

$77\text{K} \pm 0.5^\circ$ , 每个样品均在(400)衍射的 Bragg 峰附近测量两个方向: [100]方向和 [011] 方向的黄昆散射。图 5 为 Er-GaAs 和 Mo-GaAs 在[100]方向的黄昆散射比较图; 图 7 为 Er-GaAs 和 Mo-GaAs 在[011]方向的黄昆散射比较图。黄昆散射实验指出: 不同的注入元素在 GaAs 材料中要引起不同的应力场。Er 引起较强的应力场或是由于 Er 只有一种  $\text{Er}^{+3}$  离子存在, 其离子半径为  $0.88\text{\AA}$  而 Mo 存在三种离子半径:  $\text{Mo}^{+1}$  为  $0.93\text{\AA}$ ,

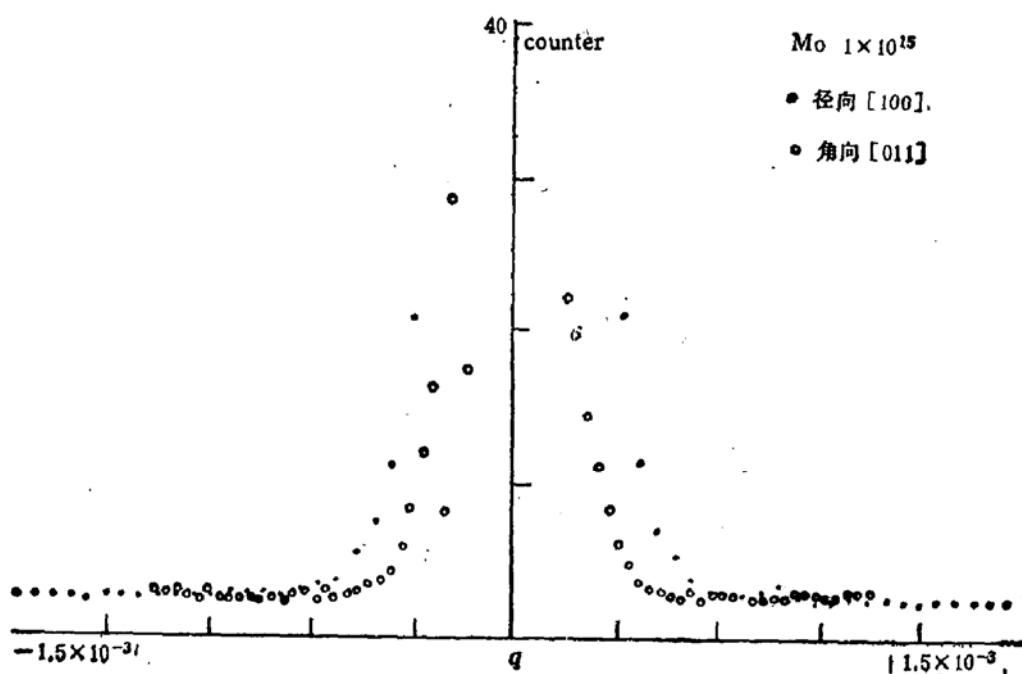


图 8 Mo-GaAs 在[100]方向和在[011]方向的黄昆散射  
●为角向[011], ●为径向[100]

$\text{Mo}^{+4}$  为  $0.70 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  为  $0.62 \text{ \AA}$ 。在离子注入 Mo 时,  $\text{Mo}^{+6}$  离子的数量可能远大于其他两种离子状态。在共价键 GaAs 晶体中的 Ga 离子半径为  $0.62 \text{ \AA}$ ,  $\text{As}^{+5}$  为  $0.46 \text{ \AA}$ , 可见 Mo 如果作为 Ga 或 As 的替代式点缺陷存在(或一部分)则引起晶格畸变要小很多。或许这就是在 GaAs 中注入 Mo 引起较弱的黄昆散射的原因。图 7、图 8 是 Er-GaAs 和 Mo-GaAs 本身在[100]方向和[011]方向的黄昆散射比较图。两种掺杂元素都指出: 在[100]方向的黄昆散射要比在[011]方向的黄昆散射强。根据表达式(13), 黄昆散射强度在  $q \parallel H_0$  方向(径向)较强, 而在  $q \perp H_0$  方向(角向), 如果是同质缺陷, 则黄昆散射为零, 如果有不同类型缺陷存在, Trinkaus<sup>[12,13]</sup>指出: 黄昆散射等强度面呈哑铃状, 亦表明在[100]方向比[011]方向的黄昆散射要强。这同我们的实验结果相符。所以我们的测量结果同理论预言的趋势相一致。

至于注入 Er 元素在角向也引起较强的黄昆散射, 是否会产生多种不同类型的缺陷, 有待对黄昆区域内的等强度面作空间分布测量, 才能确定。

作者真诚感谢黄昆教授在繁忙中阅读了手稿并提出了宝贵的意见; 感谢林兰英教授对作者工作的大力支持; 作者还感谢吴让元和刘冬琴同志对本工作的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] H. Peisl, H. Spalt and W. Wai delieh, *Phys. state Sol.*, **23K** 75(1967).
- [2] T. O. Baldwin, F.A. Sherrill and W. Young, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1541(1968).
- [3] J.E. Thomas, T.O. Baldwin and P.H. Dederichs, *Phys. Rev.*, **B3**, 1167(1971).
- [4] P. Ehrhart and W. Schilling, *Phys. Rev.*, **B6**, 2604(1973).
- [5] H. Peisl, *J. Phys.* **12C7**—47(1976).
- [6] H. Metzger, J. Peisl and J. Wanagel, *J. Phys. F; Metal Phys.* **6**, 2195(1976).
- [7] H. Trinkaus, *Phys. state Sol.*, (b) **51**, 307(1972).

- [8] H. Trinkaus, *Phys. state Sol. (b)* 54, 209(1972).  
[9] M. J. Gillan, *Phil. Mag.*, A53, 415(1986).  
[10] R.A. Masumara and G. Sines, *J. Appl. Phys.*, 41, 3930(1970).

## 附录

### 近代黄昆散射理论的推导

Trinkaus 根据 Masumara 和 Sines [10] 的弹性理论, 重新推导了黄昆漫散射公式得到了更多的信息, 发展了黄昆理论。Trinkaus 认为, 黄昆理论中的表达式(4)应写成:

$$\left| f_{p,i} + f \sum_m e^{ik \cdot (r_m + s_m)} \right|^2 \quad (1)$$

式中  $f_{p,i}$  为点缺陷的原子散射因子。如果点缺陷为间隙原子, 则  $f_{p,i}$  为间隙原子的原子散射因子; 如果点缺陷为空位, 则  $f_{p,i} = -f$ ; 如果点缺陷为替代式原子, 则  $f_{p,i} = f_i - f_s$ , 为第  $i$  个原子位置的原子散射因子。由于点缺陷的存在, 使 X 射线散射的振幅的变化为

$$F_p = f_{p,i} + f \sum_m e^{ik \cdot (r_m + s_m)} - f \sum_m e^{ik \cdot r_m}, \quad (2)$$

代入(1)式到(2)式中, 并考虑  $q \cdot s_m$  为一个二级小量, 可以略去。(2)式可写成

$$\begin{aligned} F_p &= f_{p,i} + f \sum_m e^{i(H_0 + q) \cdot (r_m + s_m)} - f \sum_m e^{i(H_0 + q) \cdot r_m} \\ &= f_{p,i} + f \sum_m e^{iH_0 \cdot r_m} \cdot e^{iq \cdot s_m} - f \sum_m e^{iH_0 \cdot r_m} \cdot e^{iq \cdot r_m} \\ &= f_{p,i} + f \sum_m e^{iH_0 \cdot r_m} \cdot e^{iq \cdot r} (e^{iH_0 \cdot s_m} - 1) \\ &= f_{p,i} + iF_0 H_0 \cdot S_m \cdot e^{iq \cdot r}. \end{aligned} \quad (3)$$

其中, 因  $H_0 \cdot S_m \ll 1$  略去了  $H_0 \cdot S_m$  高次项,  $F_0 = f \sum_m e^{iH_0 \cdot r_m}$  为晶体中的平均结构因子。令  $u_m = S_m \cdot e^{iq \cdot r}$ 。设  $t$  为两缺陷间的平均距离, 在前面设定的物理模型的基础上, 则有  $|H_0| \cdot t \gg 1$  关系式, 所以漫散射强度  $I_D$  与缺陷浓度  $c$  成正比是一个合理的近似, 根据(3)式, 对所有点缺陷求和, 总漫散射强度  $I_D$  为

$$I_D = F_p \cdot F_p^* = c \left| \sum_i f_{p,i} \right|^2 + F_0^2 \cdot |H_0|^2 \cdot \sum_m |U_m|^2. \quad (4)$$

(4)式的第一项是点缺陷本身引起的散射, 称 Laue 型散射, 以  $I_L$  表示, 散射区域弥散在整个空间。第二项是晶格原子的远程位移对漫散射的贡献。因为  $q$  紧近  $H_0$  的端点, 它的散射区域在 Bragg 峰附近, 称做黄昆散射 (HDS), 以  $I_H$  表示。于是黄昆散射的表达式为

$$I_H = c F_0^2 |H_0|^2 \sum_m |U_m|^2. \quad (5)$$

根据 Masumara<sup>[10]</sup> 对立方体的考虑, 点缺陷引起的远程应力场可以利用连续弹性理论。在平衡状态下, 有:

$$\sigma_{ij} + f_i = 0. \quad (6)$$

$\sigma_{ij}$  表示应力张量元,  $f_i$  为单个缺陷产生的体内应力分量(即三个正交的偶极力)。这时有关系式:

$$f_i = -\rho_{ik} \frac{\partial}{\partial X_k} \delta(r). \quad (7)$$

$\rho_{ik}$  表示点缺陷引起的偶极应力张量分量,  $\delta(r) = \delta_{(x_1)} \delta_{(x_2)} \delta_{(x_3)}$ , 根据晶格静力学, 有关系式:

$$f_i = -\lambda_{ijk} \frac{\partial^2}{\partial X_k \partial X_l} U_{mi}. \quad (8)$$

比较(7),(8),有

$$\lambda_{ijkl} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} U_{mi} = p_{ik} \frac{\partial}{\partial X_k} \delta(r), \quad (9)$$

$\lambda_{ijkl}$  为弹性常数。如果以立方体的轴为参考坐标, Thomas<sup>(10)</sup>给出:

$$\lambda_{ijkl} = C_{11}\delta_{ij}\delta_{kl} + C_{44}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + a' \sum_{m=1}^3 \delta_{mi}\delta_{mj}\delta_{mk}\delta_{ml}. \quad (10)$$

其中  $a' = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$

在立方体中,只有三个独立的弹性常数。在无限均匀的媒质中,当  $r$  很大时,位移  $U_m$  的 Fourier 变换有如下形式:

$$[D](U) = -ip_{ik}(q). \quad (11)$$

[D]为算子,

$$(U) = \begin{bmatrix} u_{m1} \\ u_{m2} \\ u_{m3} \end{bmatrix}; (q) = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}$$

比较(9)和(11),写成矩阵元的形式: (9)的 Fourier 变换形式为:

$$D_{ij}U_{mi} = -ip_{ik}q_k. \quad (12)$$

这里  $D_{ij} = \lambda_{ijkl} \frac{\partial^2}{\partial X_k \partial X_l}$  是  $\lambda_{ijkl}$  的微分变换算子; 此时黄昆散射表达式(5),经 Fourier 变换之后,其表达形式为:

$$I_H = cF_0^2 |H_0|^2 \sum_m |D_{ij}^{-1} P_{ik} q_k|^2. \quad (13)$$

根据关系式  $\delta_{ij}\delta_{kl} \cdot q_i q_k = q_j q_l$ , 有

$$D_{ij} = C_{11}q_i q_j + C_{44}q^2 \delta_{ij} + C_{44}q_i q_j + a' q^2, \quad (14)$$

令

$$a = \frac{a'}{C_{44}} = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}; \quad b = \frac{C_{12} + C_{44}}{C_{44}}$$

则(14)式可以重写成:

$$D_{ij} = C_{44}(q^2 + aq_i q_j) \delta_{ij} + bC_{44}q_i q_j. \quad (15)$$

由逆矩阵的定义有:

$$D_{ij}^{-1} = \frac{1}{\|D_{ij}\|} A_{ij}. \quad (16)$$

其中  $\|D_{ij}\|$  是由矩阵元组成的行列式,  $A_{ij}$  由下列方程组决定:

$$\frac{1}{\|D_{ij}\|} (D_{11}A_{1j} + D_{12}A_{2j} + D_{13}A_{3j}) = \delta_{ij}. \quad (17)$$

由(14)和(17)式计算,(16)的显式为:

$$D_{ij}^{-1} = \frac{\delta_{ij}}{q^2 + aq_i^2} - \frac{bq_i q_j}{(q^2 + aq_i^2)(q^2 + aq_j^2)} \left(1 + \sum_k \frac{bq_k}{q^2 + aq_k^2}\right)^{-1}. \quad (18)$$

比较(14)和(18)式我们可以看出,黄昆漫散射强度同  $\frac{1}{q^2}$  成正比,而且漫射区域是在倒易格点  $H_0$  决定的 Bragg 峰附近。将(18)式代入(13)式,并写成更简洁的数学表达式为:

$$I_H = cF_0^2 \left| \frac{H}{q} \right|^2 (\nu_1 \pi_1 + \nu_2 \pi_2 + \nu_3 \pi_3). \quad (19)$$

其中

$$\pi_1 = \sum_i p_{ii}^2; \quad \pi_2 = \sum_{i>j} p_{ii} p_{jj}; \quad \pi_3 = \sum_{i>j} p_{ij}^2$$

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{3} \sum_i T_{ii}; \quad r_2 = \frac{2}{3} \sum_{i>j} T_{ii} T_{jj}; \quad r_3 = \sum_{i>j} T_{ij}^2 \\ T_{ij} &= \frac{1}{2} (D_{ik}^{-1} + D_{jk}^{-1}) \end{aligned}$$

在立方体中,有  $\pi_1 = \pi_2 = 0$ ,这时(24)式为

$$I_H = c F_0^2 \left( \frac{H_0}{q} \right)^2 \cdot r_1 \pi_1. \quad (20)$$

特别在立方体中的(100)衍射面,在平行和垂直于[100]方向的黄昆散射分别可以表示为:

$$\text{平行于[100]方向(径向)} \quad I_H^R = c F_0^2 \left( \frac{H_0}{q} \right)^2 \cdot \left( \frac{p_{11}}{C_{11}} \right)^2, \quad (21a)$$

$$\text{垂直于[100]方向(角向)} \quad I_H^A = c F_0^2 \left( \frac{H_0}{q} \right)^2 \cdot \left( \frac{p_{11}}{C_{44}} \right)^2. \quad (21b)$$

## Experimental Investigation of Huang X-ray Diffuse Scattering

Jiang Sinan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

The experimental method of Huang x-ray diffuse scattering has been described and has been used to study point defects created by ion implantation of GaAs wafer. Mo and Er ions implantation were made at the different region of one GaAs wafer with the same condition(500 keV,  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ). It was observed that the different ions implantation on GaAs wafer were exhibited quite different Huang diffuse scattering close to (400) face diffraction Bragg peak of GaAs. Huang diffuse scattering of Er-GaAs was larger than that of Mo-GaAs. This fact may be resulted from that Er is as interstitial atom and Mo is as substituting atom in GaAs lattice.

**PACC:** 0380, 6170E, 6150J, 6170T