

文章编号 1004-924X(2011)05-0977-06

利用晶体多重衍射进行同步辐射光子能量标定

陶世兴^{1,2*}, 牛晶¹, 陈鸣之¹, 刘科¹,

王玉¹, 汪启胜¹, 孙波¹, 黄胜¹, 唐琳¹, 何建华¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院研究生院, 北京 10049)

摘要:介绍了多重衍射的基本原理,包括多重衍射的指标化、衍射光强度的计算和入射光方向的确定,并根据晶体多重衍射现象提出了入射 X 光能量的标定方法。从理论上讲,使用该标定方法在角度扫描精度为 1" 时,光子能量标定精度可达到 1 eV。在上海光源 14B 衍射光束线上对提出的标定方法进行了实验验证,在 10 keV 处用 Si(111) 为主衍射收集了 180° Φ 扫描衍射谱,对其中的衍射谷进行了指标化,并根据指标化的结果计算得到标定能量为 10.06 keV。该实验结果与理论结果相符,验证了在角度扫描精度满足实验要求时,通过该标定方法可进行高精度的光子能量标定。

关键词:多重衍射;同步辐射;光子能量标定; Φ 扫描;衍射谷

中图分类号:O436.1;O72 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20111905.0977

Calibration of synchrotron radiation photon energy using crystal multiple diffraction

TAO Shi-xing^{1,2*}, NIU Jing¹, CHEN Ming-zhi¹, LIU Ke¹, WANG Yu¹,
WANG Qi-sheng¹, SUN Bo¹, HUANG Sheng¹, TANG Lin¹, HE Jian-hua¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding author, E-mail: taoshixing@sinap.ac.cn

Abstract: This paper describes the basic principle of multiple diffraction, including diffraction indexing and its intensity calculation, as well as the direction determination of the incident X-ray that meets the Bragg condition for two specific crystal planes. It proposes a X-ray energy calibration method based on the crystal multiple diffraction. In theory, this calibration method can reach a very high precision of 1 eV when the scanning step is 1". To verify the feasibility of this method, a test is performed on the 14B diffraction beam line of Shanghai source, and the 180° Φ scanning diffraction pattern for the silicon (111) is collected at 10 keV. All the possible diffraction planes are set up and the glitch is indexed according to the angle difference of them. After indexing of the glitch, the calibrated energy of 10.06 keV is obtained. The experimental results are consistent with the theoretical results well, which proves that the calibration method can achieve a high precise calibration for photon energies when the angle scanning accuracy meets the needs of experiments.

收稿日期:2010-10-12;修订日期:2010-11-17.

基金项目:上海市自然科学基金资助项目(No. 08JC1422500)

Key words: multiple diffraction; synchrotron radiation; photon energy calibration; Φ scanning; diffraction glitch

1 引言

X 射线多重衍射现象在 1923 年由 Wagner 发现并由 Mayer 等做了进一步的研究^[1]。通过分析 X 射线多重衍射可以得到物质结构的三维信息,如晶格常数、晶格失配等。X 射线多重衍射在研究基体上薄膜的生长特性^[2-3]、晶体的生长缺陷以及这些缺陷相对于理想晶格的分布^[4-5]、由电场引发的物质相变过程^[6]和测定晶体的压电系数^[7]等方面有着较为广泛的应用。

同步辐射光束线单色光能量一般通过改变单色器中晶体的布拉格角来确定^[8-10],理论上可根据布拉格公式通过计算晶体的衍射角计算得到,但实际上由于存在晶体热形变,以及单色器晶体零度位置标定有误差等原因,单色光实际能量与单色器显示能量会有一定偏差,因此需要对单色器出射单色光能量进行精确标定。尤其是共振 X 射线技术^[11-12],比如 X 射线吸收精细结构(XAFS),X 射线吸收近边结构(XANES),以及反常衍射精细结构(DAFS)中,由于需要测定共振位置附近谱线特征的微小变化,都需要 X 射线绝对能量标定精度优于 1 eV。常用的同步辐射 X 光能量标定方法有:测量金属标准样品延展的 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)^[13],测量标准粉末样品(如 Si,LaB6)的衍射谱,以及 X 射线荧光吸收谱,晶体布拉格角测量分析^[14]等。

Arthur^[15]于 1988 年提出了一种基于多重衍射能量标定的方法,该方法将晶体单色器出射光强变化谱与根据晶体多重衍射动力学计算所得强度谱相比较来标定 X 光能量。该方法首先需要知道单色器晶体方位角;其次,在进行能量扫描中需保证光强的变化仅由多重衍射引起,这些要求使实际操作较为复杂。本文提出的标定方法无需改变单色器能量,只需在衍射仪上收集一套 Φ 扫描谱即可,简单易行,能够得到很高的能量标定精度,适用于精确标定 X 光能量。

2 理论

如果 X 射线入射到衍射晶体时,晶体中的两个或多个晶面对单一波长同时满足 Bragg 定律,即在倒易空间中有两个或多个倒易点同时位于 Ewald 球表面,就会发生多重衍射效应^[16]。如图 1(a)所示,当晶体沿着主反射倒易矢量 \mathbf{OG}_1 旋转而将次倒易阵点 G_2 带入 Ewald 球表面时,晶体中就会有 $\mathbf{K}_0, \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ 3 束波矢,其中 \mathbf{K}_0 是入射波矢, \mathbf{K}_1 称为主衍射, \mathbf{K}_2 称为次衍射,且 \mathbf{K}_2 又经过 $\mathbf{OG}_3 = \mathbf{OG}_1 - \mathbf{OG}_2$ 衍射一次,得到耦合衍射 \mathbf{K}_3 ,该衍射迭加在 \mathbf{K}_1 上,使得出射光为

$$\mathbf{E} = C_1 \exp(-2\pi i \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r}) + C_2 \exp(-2\pi i \mathbf{K}_3 \cdot \mathbf{r}), \quad (1)$$

由于这种迭加是带相位的迭加,因此当有一定的基底衍射强度时这种迭加可以使衍射光强度发生变化。因为 \mathbf{K}_1 是主衍射和耦合衍射迭加的结果,称其为多重衍射^[17]。

2.1 多重衍射的指标化^[1]

图 1(b)是图 1(a)在过 Ewald 球心且垂直于 \mathbf{OG}_1 平面上的投影。当入射波矢 \mathbf{K}_0 保持不变,晶体绕 \mathbf{OG}_1 旋转时,次反射倒易阵点 \mathbf{OG}_2 与 Ewald 球有两个交点,其投影分别是 IN 和 OUT 两点,两点与 O' 连线夹角为 2β 。设 \mathbf{OG}_2 平行于 \mathbf{OG}_1 的分量为 $p_{//}$, \mathbf{OG}_1 矢量长度为 g , \mathbf{OG}_2 矢量长度为 p ,且有 $|\mathbf{K}_0| = 1/\lambda$,根据几何关系,可以推导得到如下关系式

$$[1/\lambda^2 - g^2/4]^{1/2} \cdot \cos(\beta) = \frac{1}{2}(p^2 - g \cdot p_{//}) / (p^2 - p_{//}^2)^{1/2}, \quad (2)$$

令倒易阵点 G_1, G_2 对应的晶格面指数为 h_1, k_1, l_1 和 h_2, k_2, l_2 , 设

$$\begin{aligned} P &= h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 \\ Q &= h_2^2 + k_2^2 + l_2^2, \\ R &= h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 \end{aligned} \quad (3)$$

针对立方晶系,对式(2)进行化简,则有

$$[(a/\lambda)^2 - P/4] \cdot \cos^2(\beta) = \frac{(Q-R)^2}{4(Q-R^2/P)}. \quad (4)$$

根据式(4),可以计算出任意晶格面多重衍射所对应的 β 角。

2.2 产生多重衍射几何条件^[18]

如图 2 所示,在倒易空间中以 O 点为球心, $2/\lambda$ 为半径做反射球,过 G_1, G_2 且垂直于 OG_1, OG_2 的平面与反射球相交得到布拉格衍射锥,此两衍射锥交点为 C, C' , 则沿着 CO 或 $C'O$ 的入射光线对 G_1, G_2 同时满足布拉格条件,能够产生多重衍射。

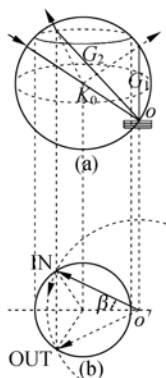


图 1 多重衍射示意图

Fig. 1 Schematic diagram of multiple diffraction

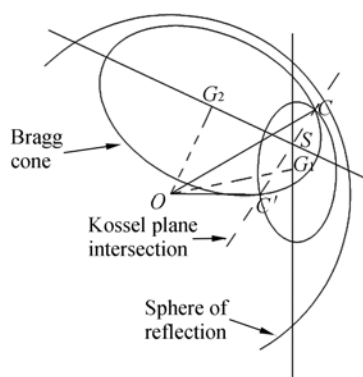


图 2 能产生多重衍射的入射光方向

Fig. 2 Direction of incident X-ray which can excite multiple diffraction

2.3 计算多重衍射的强度

多重衍射的强度计算主要是基于 X 射线衍射动力学理论,基本思路是减少色散矩阵的维数将其化简为一普通的特征值问题进行求解。晶体中的波场是一系列平面波的迭加,将麦克斯韦方程带入平面波可以得到如下形式的一组线性方程组

$$(k^2 - K_i^2) D_i - \sum_1^n \chi_{i-j} [(K_i \cdot D_j) K_j - K_j^2 D_j] = 0, \quad (5)$$

对(5)做进一步的简化,有

$$\frac{K_i^2 - k^2}{k^2} = \sum_1 \chi_{i-1} E_L, \quad (6)$$

其中, k 是真空中波矢, K_i 是晶体中倒易阵点所对应的波矢, χ 是极化系数, D 是电位移矢量, E_L 是电场强度矢量, 对于多重衍射, Colella^[19], Stepanov^[20] 和台湾学者张石麟^[1] 各自提出了一套色散矩阵化简计算方法。

为了便于计算,需要将矢量方程(6)化为标量方程,如图 3 所示,在倒易阵点 O, G_1, G_2 组成的以 E 为圆心的反射圆上,定义 6 个矢量分别与(6)进行点乘可以得到三重衍射的色散线性方程组,解该线性方程并根据电磁波边界条件求解系数即可以得到晶体中的波场为:

$$E(r) = \sum_1^6 c_l \sum_1^3 E_j^l \exp(-2\pi i K_j^l \cdot r), \quad (7)$$

其中, c_l 是每个平面波对应的系数, E_j^l 是电场强度矢量。

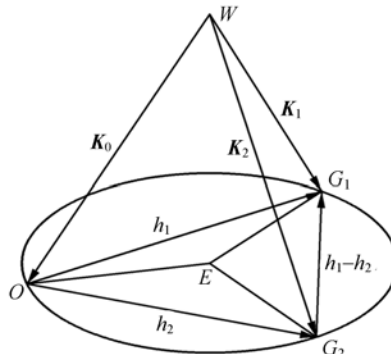


图 3 多重衍射反射圆示意图

Fig. 3 Schematic program of multiple diffraction reflection circle

2.4 精度分析

对式(4)中的 λ, β 进行微分再化简,可得到如下关系式

$$-\frac{d\lambda}{\lambda^3} a^2 - (\frac{a^2}{\lambda^2} - 0.75) \tan \beta d\beta = 0, \quad (8)$$

在 10 keV 时,以 Si(111) 为主衍射, $(-3-31)$ 为次衍射,带入上式,有

$$d\lambda = -0.38 d\beta. \quad (9)$$

由式(9)可知, Φ 扫描时若扫描精度为 $1''$, 则能量标定精度能达到 1 eV, 若扫描精度能更高, 则能量标定精度能进一步提高。用同样的方法, 在知道能量后, 能精确测定晶体晶格常数。

3 实验

图 4 是 Si(111)晶体 180° 的 Φ 扫描谱, 由于六圆衍射仪没调好, (111)面法线与旋转轴(Φ 轴)有偏角, 衍射谱形成了山峰形状的包络图。硅单晶属于立方晶系, (111)方向是三次对称轴, 且由于每个次反射都有“进入”和“离开”Ewald 球共两次机会, 所以该衍射谱应每 60° 显示一个对称部分。但对于(111)面主衍射较强, 次衍射较弱, 在次衍射强度较低时由于对比不明显而看不到多重衍射花样, 只有在次衍射较强时能看见多重衍射谷, 如表 1 所示, 各衍射谷相隔 120° 成对出现。

值得说明的是由于是单色光, 探测(111)面衍射位置时, 不会有如(333)的高指数面。

表 1 成对出现的衍射谷

Tab. 1 Pairs of diffraction glitch

$a: -74.46$	$b: -68.64$	$c: -66.06$	$d: -59.10$	$e: -56.70$
$a': 45.54$	$b': 51.36$	$c': 53.94$	$d': 60.90$	$e': 63.30$

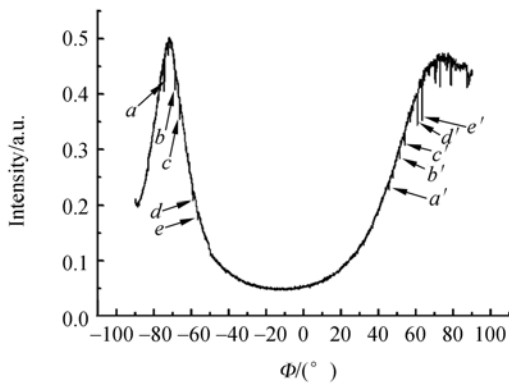


图 4 Si(111)的 $180^\circ\Phi$ 扫描谱

Fig. 4 $180^\circ\Phi$ scanning spectrum of Si(111)

选取图 4 中 $40 \sim 65^\circ$ 部分, 并用 Φ 扫描谱强度减去包络强度, 得到多重衍射谷如图 5 所示。单色器显示能量为 10 keV, 实际能量会有一定

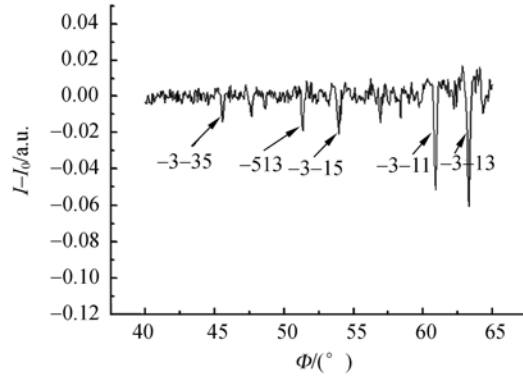


图 5 多重衍射谷

Fig. 5 Multiple diffraction glitch

偏差, 但不会太大。在进行指标化时, 先根据式(4)计算 10 keV 时所有晶面多重衍射谷出现的角度位置, 进而可以得到衍射谷的两两角度差, 对比实验数据中各谷之间的角度差编写搜索程序即可得到每个衍射谷所对应的晶格面, 其标注如图 5 所示, 最后根据式(4)反推即可得到实际能量 10.06 keV。

4 结论

本文介绍了晶体 X 射线多重衍射的相关原理, 包括其指标化、强度计算等。基于单晶体多重衍射现象, 设计了一套同步辐射单色 X 光能量标定方法, 并在上海光源 14B 衍射光束线进行了实验验证, 通过采集以 Si(111)为主衍射的 $180^\circ\Phi$ 扫描衍射谱分析验证了该方法的可行性。实验结果表明, 该方法标定精度与 Φ 扫描精度成正比, 在 Φ 扫描角度能达到较高精度的情况下, 该方法能够得到好于 1 eV 的能量标定精度, 是一种高精度的光子能量标定方法。

5 致谢

感谢上海光源光学组徐中民博士, 衍射线站何庆博士, 李小龙博士, 顾月良硕士在实验过程中给予的帮助指导。

参考文献:

- [1] ZHANG S L. *Multiple Diffraction of X-rays in Crystals* [M]. Berlin: Hans-Joachim Queisser, 1984:1-6.
- [2] CHIARAMONTE T H, ABRAMOF E. X-ray multiple diffraction in the characterization of TiNO and TiO₂ thin films grown on Si(001)[J]. *Applied Surface Science*, 2006,253:1590-1594.
- [3] DOS SANTOS A O, LANG R, *et al.*. Synchrotron x-ray multiple diffraction in the study of Fe⁺ ion implantation in Si(001) [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2009:42.
- [4] LAI X, MA C. X-ray multiple diffraction topographic imaging technique for growth history study of habit modifying impurity doped crystals [J]. *Chen. Res. Chinese U*, 2004,20(4):411-416.
- [5] LAI X, MA C Y. An instrument for combining x-ray multiple diffraction and x-ray topographic imaging for examining crystal microcrystallography and perfection[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009,80(3):033705.
- [6] DOS SANTOS A O, GELAMO R V. Synchrotron radiation x-ray multiple diffraction in the study of KDP phase transition induced by electric field[J]. *Materials Research*, 2004,4(1):43-46.
- [7] DOS SANTOS A O, CARDOSO L P. X-ray multiple diffraction as a probe to determine all the piezoelectric coefficients of a crystal: Rochelle salt case [J]. *J. Phys: Condens. Matter*, 2003,15:7835-7842.
- [8] 王峰,徐朝银,潘国强,等.同步辐射 X 射线双晶单色仪能量扫描[J]. *光学精密工程*,2001,9(4):401-404.
WANG F, XU CH Y, PAN G Q. *et al.*. Energy scanning of the double crystal monochromator at X-ray beamlines [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001,9(4):401-404. (in Chinese)
- [9] 凤良杰,董晓浩,高飞,等. NSRL-XAFS 光束线弧矢聚焦双晶单色器设计[J]. *光学精密工程*,2006,36(7):761-766.
FEGN L J, DONG X H, GAO F, *et al.*. Design of sagittal focusing crystal monochromator for XAFS beamline at NSRL [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,36(7):761-766. (in Chinese)
- [10] 汤琦,马健康,周泗忠,等. 弧矢(Sagittal)聚焦双晶单色器设计[J]. *光学精密工程*,2002,10(4):412-415.
TANG Q, MA J K, ZHOU S Z, *et al.*. Design of a sagittally focusing double-crystal monochromator in synchrotron radiation [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2002,10(4):412-415. (in Chinese)
- [11] JULIE O. Cross, Anatoly I. Frenkel. Use of scattered radiation for absolute X-ray energy calibration[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999,70(1):38-40.
- [12] ACRIVOS J V, HATHAWAY K, REYNOLDS J, *et al.*. Measurement of synchrotron x-ray energies and line shapes using diffraction markers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1982,53(5):575-581.
- [13] CROSS J O, FRENKEL A I. Use of scattered radiation for absolute x-ray energy calibration [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999,70(1):38-40.
- [14] ACRIVOS J V, HATHAWAY K. Measurement of synchrotron X-ray energies and line shapes using diffraction markers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1982,53(5):575-581.
- [15] ARTHUR J. Use of simultaneous reflections for precise absolute energy calibration of x rays [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1989,60(7):2062-2063.
- [16] 杨传铮,郝建民. X 射线多重衍射的进展[J]. *物理学进展*, 1999,19(1):3-25.
YANG CH ZH, HAO J M. Advances In X-ray multiple diffraction [J]. *Progress In Physics*, 1999,19(1):3-25. (in Chinese)
- [17] 郝建民,杨传铮. X 射线多重衍射效应[J]. *现代仪器使用与维修*,1999(2):5-8.
HAO J M, YANG C Z. Effect of X-ray multiple

diffraction[J]. *Modern Instruments*. 1999(2):5-8. (in Chinese)

[18] ISHERWOOD B J, WALLACE C A. The geometry of X-ray multiple diffraction in crystals[J]. *Acta Cryst*, 1971, A27:119-130.

[19] COLELLA R. Multiple diffraction of X-rays and

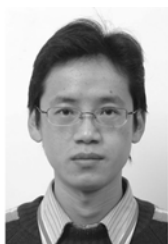
the phase problem computational procedures and comparison with experiment [J]. *Acta Cryst*, 1974, A30:413-423.

[20] STEPANOV S A, ULYANENKOV A P. A new algorithm for computation of X-ray multiple bragg diffraction[J]. *Acta Cryst*, 1994, A50:579-585.

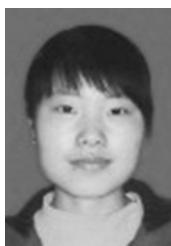
作者简介:



陶世兴(1983—),男,四川安岳人,博士研究生,主要从事同步辐射光束线及其光学部件测试的研究。E-mail: taoshixing@sinap.ac.cn



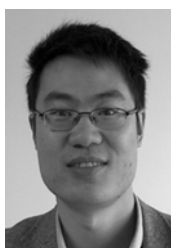
汪启胜(1980—),安徽人,硕士,工程师,主要从事光束线控制与数据采集的研究。E-mail: wangqisheng@sinap.ac.cn



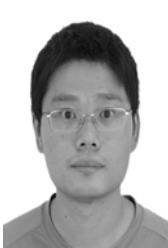
牛晶(1985—),女,山西运城人,硕士研究生,主要从事数据采集自动控制的研究。E-mail: niujing@sinap.ac.cn



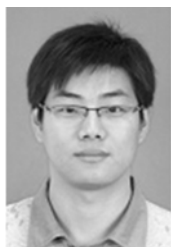
孙波(1977—)男,山东临沂人,博士,副研究员,主要从事控制理论与控制工程的研究。E-mail: sunbo@sinap.ac.cn



陈明之(1981—),男,江苏南京人,博士,助理研究员,主要从事光束线技术的研究。E-mail: chenmingzhi@sinap.ac.cn



黄胜(1977—)男,安徽人,博士,助理研究员。主要从事同步辐射及应用的研究。E-mail: huangsheng@sinap.ac.cn



刘科(1982—),男,河北滦县人,博士,助理研究员,主要从事同步辐射及应用的研究。E-mail: liuke@sinap.ac.cn



唐琳(1971—)女,江西人,副研究员,主要从事同步辐射光束线技术及同步辐射在蛋白质晶体学研究中应用的研究。E-mail: tanglin@sinap.ac.cn



王玉(1982—)女,河南人,硕士,主要从事数据采集和控制系统的研究。E-mail: wangyu@sinap.ac.cn



何建华(1964—),男,湖南人,研究员,博士生导师,现任中科院上海应用物理研究所生命科学研究部主任,主要从事同步辐射技术、蛋白质晶体学的研究。E-mail: hejianhua@sinap.ac.cn

导师简介: