ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 535.44

НАБЛЮДЕНИЕ СИЛЬНОГО ВИРТУАЛЬНОГО РАССЕЯНИЯ В УСЛОВИЯХ ТРЕХВОЛНОВОЙ (220, 371) ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТеО2

© 2010 г. А. Е. Благов¹, М. В. Ковальчук^{1,2}, В. Г. Кон², Ю. В. Писаревский¹, П. А. Просеков¹

> Институт кристаллографии РАН, Москва E-mail: aopt@ns.crys.ras.ru
> РНЦ "Курчатовский институт", Москва Поступила в редакцию 10.06.2009 г.

Представлены результаты экспериментального наблюдения сильного эффекта виртуального рассеяния при изучении почти компланарной трехволновой (220), (371) дифракции рентгеновских лучей в монокристалле парателлурита в схеме высокоразрешающей двухкристальной дифрактометрии с использованием Мо $K_{\alpha 1}$ -излучения. Характерной особенностью эффекта является то, что угловая зависимость интенсивности первого (сильного) рефлекса и ее форма почти не изменяются в трехволновой области параметров, в то время как для второго (слабого) рефлекса наблюдаются очень сильные изменения не только в трехволновой области, но и далеко за ее пределами, что связано с вариацией параметра двухволновой дифракции за счет виртуального рассеяния. Наблюдаемые изменения имеют асимметричный характер и позволяют определить триплетную комбинацию фаз структурных факторов.

PACS: 61.10.Nz, 61.10.Dp

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что экспериментальная схема высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии с использованием лабораторного источника вполне пригодна для изучения эффектов многоволновой дифракции. Интересные результаты получены в случае компланарной трехволновой дифракции [2, 3], когда отражения от двух систем атомных плоскостей происходят в одной и той же плоскости рассеяния, т.е. направления падающего и двух дифрагированных пучков лежат в одной плоскости.

Как правило, в трехволновой области параметров, где одновременно выполняются условия Брэгга для двух отражений одинаковой интенсивности, происходит существенная перестройка волновой функции излучения. Однако если интенсивность первого отражения сильная, а второго слабая, то возникает асимметричная ситуация. Сильное отражение почти не меняется в трехволновой области, а слабое изменяется характерным образом. В области полного отражения в первый (сильный) рефлекс это возмущение имеет типично дисперсионный характер, т.е. усиление с одной стороны и ослабление с другой (например, [2, 3]). В [4] такой тип рассеяния был назван амплитудным рассеянием. Там же было показано, что есть еще и другой механизм рассеяния, а именно,

резонансное или виртуальное рассеяние, когда отражение в первый рефлекс очень слабое, из-за неточного выполнения условия Брэгга, но изменение второго рефлекса весьма существенное и происходит в очень широкой области параметра, обуславливающего отклонение от условия Брэгга для первого рефлекса.

В данной работе представлены результаты первого экспериментального наблюдения эффекта виртуального рассеяния при изучении почти компланарной трехволновой (220), (371) дифракции рентгеновских лучей в монокристалле парателлурита (TeO₂) в схеме высокоразрешающей двухкристальной дифрактометрии с использованием $MoK_{\alpha1}$ -излучения.

Схема эксперимента показана на рис. 1. Излучение от анода рентгеновской трубки коллимируется монохроматором и падает на образец. Щель на пути пучка позволяет выделить одну линию в спектре характеристического дуплета $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Из образца выходят два пучка, которые одновременно регистрируются двумя детекторами и измеряется зависимость интенсивности при качании кристалла в плоскости рассеяния (полярное сканирование по малому углу θ_2). Вращение кристалла в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния, например вокруг вектора обратной решетки первого отражения (азимутальный



Рис. 1. Схема эксперимента: РТ — рентгеновская трубка; Si, (220) — кремниевый монохроматор; TeO_2 — образец. Два отражения регистрируются двумя детекторами.

поворот на относительно большой угол θ_1), позволяет задать любую степень отхода от многоволновой ориентации для максимума в спектре или, наоборот, ввести кристалл в многоволновое угловое положение, если максимум в спектре не точно соответствует компланарной дифракции.

Весьма существенное значение имеет то обстоятельство, что относительная ширина спектральной линии характеристического излучения более чем в десять раз превышает угловую область динамической дифракции в монокристалле. Бездисперсионное или слабодисперсионное рассеяние можно обеспечить только для первого рефлекса, а для второго рефлекса угловая зависимость интенсивности отражения получается существенно уширенной из-за интегрирования по ширине используемой спектральной линии, в то время как интенсивность самого отражения оказывается в несколько десятков раз слабее первого. Это слабое отражение и позволяет регистрировать многоволновую дифракцию, в частности определять триплетную комбинацию фаз структурных амплитуд рассматриваемых отражений [5].

Тот факт, что кривая угловой зависимости второго рефлекса в области сильного отражения в первый рефлекс имеет дисперсионный характер, объясняется тем, что отражение во второй рефлекс формируется когерентной суперпозицией падающей и первой отраженной плоских волн, причем разность фаз между ними пробегает значения от 0 до π при прохождении динамической области отражения первого рефлекса. Такая ситуация аналогична методу стоячих рентгеновских волн, здесь слабый рефлекс играет роль вторичного излучения [6].

Виртуальное рассеяние происходит в области слабого отражения в первый рефлекс и является одним из наиболее красивых эффектов многоволновой дифракции. Оно экспериментально изучалось [7, 8] с использованием низкоразрешающей схемы Реннингера, в которой регистрируется зависимость от азимутального угла интегральной по полярному углу интенсивности. Теория виртуального рассеяния [9] состоит в том, что дифракционное отражение второй волны остается двухволновым, но параметры дифракции изменяются за счет слабого (виртуального) рассеяния на первой волне. Для наблюдения эффекта необходимо, чтобы первый рефлекс был достаточно сильным, а второй, наоборот, слабым или даже запрещенным [4].

В настоящей работе были выбраны сильный рефлекс (220) и слабый рефлекс (371) в монокристалле парателлурита TeO₂. Компланарная дифракция для этой пары отражений реализуется при длине волны излучения, весьма близкой к линии Мо $K_{\alpha 1}$, хотя и не точно с ней совпадающей. Поэтому для изучения многоволновых эффектов пришлось вывести кристалл из точного компланарного положения, так чтобы характер дифракции при этом не изменялся существенно.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Чтобы результаты эксперимента были более понятными, рассмотрим сначала компьютерное моделирование угловых зависимостей отражений в данной схеме. Кристалл TeO₂ имеет тетрагональную элементарную ячейку, содержащую четыре молекулы. Параметры кристаллической решетки для расчета структурных факторов были взяты из [10], а именно, a = b = 4.810, c = 7.613 Å. Этот кристалл изучался также в [11], где были получены очень близкие значения для параметров кристаллической решетки. Соответственно трехволновая компланарная дифракция (220), (371) реализуется при длине волны $\lambda_0 = 0.71006$ Å. Это значение немного превышает длину волны 0.70932 Å для Мо $K_{\alpha 1}$ -линии. Так как в эксперименте нельзя изменять длину волны, то вывод кристалла в многоволновое положение осуществлялся с помощью малого азимутального поворота. Меняя угол поворота, можно обеспечить любую степень расстройки многоволновой дифракции. В теоретических расчетах для простоты предполагается, что компланарный случай точно выполняется, а расстройка многоволновой дифракции реализуется за счет изменения длины волны. При малых азимутальных поворотах и малых изменениях длины волны различие в двух подходах незначительное.

В компланарном случае интенсивность отражений не зависит от угла θ_1 , но зависит от изменения длины волны $\Delta\lambda$. Удобно ввести третий малый угол $\theta_3 = -\Delta\lambda/\lambda_0$. В методе высокоразрешающей дифрактометрии, как правило, используется плосковолновой подход при теоретическом анализе результатов. В этом подходе падающий на кристалл рентгеновский пучок аппроксимирует-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 55 № 1 2010

ся набором некогерентных плоских волн, каждая из которых характеризуется тремя параметрами $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Нужно решить задачу трехволновой дифракции для каждой из плоских волн данного набора и затем проинтегрировать интенсивности отраженных пучков по трем параметрам с нужным весом и в нужных пределах. Так как интенсивности отражений не зависят от угла θ_1 при малых его значениях, а пределы определяются входной щелью, то интегрирование по этому углу эквивалентно умножению на постоянный множитель. Интеграл по углу θ_3 нужно выполнять с весовой функцией, описывающей форму спектральной линии характеристического излучения рентгеновской трубки. В расчетах использовалась функция Лоренца с полушириной 340 мкрад и с центром в точке $\Delta \theta_3$. При этом нулевое значение $\Delta \theta_3$ соответствовало длине волны λ_0 . Пределы интеграла по углу θ_2 задает монохроматор, при этом достаточно учитывать только область полного отражения монохроматора.

Вычислялись кривые зависимости интенсивности от угловой расстройки между монохроматором и образцом $\Delta \theta_2$. Изменив параметр $\Delta \theta_3$, получили серию кривых, описывающих распад трехволновой дифракции на два независимых случая двухволновой дифракции. С помощью диаграммы Дю-Монда [12], показанной на рис. 2, можно определить пределы интегрирования и характер подынтегральной функции. Как известно, условия двухволновой дифракции реализуются вдоль полосы, параллельной линии $\theta_2 = -\theta_3 \operatorname{tg}(\theta_B)$, где θ_{B} – угол Брэгга. Ширина этой полосы пропорциональна параметру дифракции, равному компоненте Фурье от поляризуемости кристалла на заданном векторе обратной решетки. В эксперименте использовался кремниевый монохроматор и симметричное (220) отражение ($\theta_B = 10.645^\circ$). Угловая ширина этого отражения равна 10 мкрад. Углы Брэгга для (220) и (371) отражений в парателлурите равны 12.037° и 34.292° соответственно. Отражение 220 также симметричное, а для отражения (371) угол между пучком и поверхностью кристалла равен 56.547°.

На рис. 2 показана серая область полного отражения для монохроматора, по которой выполняется интегрирование, а также указаны границы областей полного отражения для рефлексов (220) (широкая) и (371) (узкая). Видно, что при угле $\Delta \theta_2$, соответствующем центру пика первого отражения, область интегрирования почти полностью лежит внутри полосы сильного отражения, а при его изменении быстро из нее выходит. С другой стороны, область интегрирования пересекает полосу слабого отражения только на небольшом участке при всех значениях $\Delta \theta_2$. Важно понимать, что в такой схеме угловую зависимость интенсив-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 55 № 1 2010



Рис. 2. Диаграмма, показывающая расположение двухволновых областей полного отражения на плоскости параметров (относительная энергия фотонов, полярный угол). Серая область соответствует сильному отражению от монохроматора. *1* – полоса отражения (220); *2* – полоса отражения (371).

ности отражения, пусть и приближенную, можно получить только для первого отражения, у которого угол Брэгга близок к углу Брэгга монохроматора. Для второго отражения все время регистрируется интегральная по углу интенсивность, величина которой пропорциональна интенсивности падающего пучка при той длине волны, при которой происходит пересечение полос монохроматора и второго отражения. Если спектр излучения аппроксимируется лоренцевой функцией, то форма пика второго отражения тоже получается лоренцевой на тех кривых, где многоволновая дифракция несущественна.

Расчет трехволновой дифракции для падающей плоской волны проводился по стандартной схеме, описанной впервые в [13]. Сначала вычислялась двумерная карта зависимости от θ_2 и θ_3 при заданном значении $\Delta \theta_3$, а затем проводилось суммирование по полосе, вырезаемой монохроматором при различных значениях угловой расстройки $\Delta \theta_2$. Результаты расчета показаны на рис. 3. Все углы измерялись в микрорадианах. На графиках интенсивность сильного пучка (узкий пик) нормирована на единицу, а интенсивность слабого (широкий пик) умножена на 50, чтобы привести кривые к одному интервалу значений. Вследствие малой разности углов Брэгга для монохроматора и первого рефлекса пик отражения для него незначительно уширен. Область отражения для второго рефлекса (371), как уже отмечалось выше, фактически описывает форму спектраль-



Рис. 3. Теоретические кривые зависимости коэффициентов отражения от полярного угла в компланарном случае при различных значениях сдвига энергии в центре спектральной линии, имеющей лоренцеву форму и относительную полуширину 340 мкрад. Тонкие кривые – отражение (220), толстые кривые – отражение (371). Значения относительного сдвига энергии от многоволновой точки в мкрад поставлено на графиках.

ной линии характеристического излучения. Угловое расстояние между центрами двух пиков (первый минус второй) определяется формулой

$$\Delta \theta_{2d} = \Delta \theta_3 (tg \theta_{B1} - tg \theta_{B2}). \tag{1}$$

Положение пиков показано с учетом сдвига за счет преломления в кристалле.

Как следует из расчетов, весьма заметное изменение интенсивности отражения слабого рефлекса происходит не только в трехволновой области, но и за ее пределами, т.е. там, где отражение в сильный рефлекс очень мало. На картах двумерной зависимости хорошо видно, что в этих областях отражение практически двухволновое, но полоса полного отражения имеет ширину больше, чем в двухволновом случае, с одной стороны, и меньше — с другой стороны. Это прямо указывает на изменение параметра двухволновой дифракции из-за виртуального рассеяния на первом рефлексе.

Чтобы проиллюстрировать сказанное, рассмотрим простейший случай трехволновой компланарной дифракции монохроматической плоской волны, поляризованной перпендикулярно плоскости рассеяния. В этом случае комплексные амплитуды трех волн E_0 , E_1 и E_2 находятся из следующей системы уравнений:

$$\chi_{00}E_{0} + \chi_{01}E_{1} + \chi_{02}E_{2} = \gamma_{0}\varepsilon E_{0},$$

$$\chi_{10}E_{0} + (\chi_{11} - \alpha_{1})E_{1} + \chi_{12}E_{2} = \gamma_{1}\varepsilon E_{1},$$

$$\chi_{20}E_{0} + \chi_{21}E_{1} + (\chi_{22} - \alpha_{2})E_{2} = \gamma_{2}\varepsilon E_{2},$$
(2)

где χ_{mn} — компонента Фурье комплексной поляризуемости кристалла на векторе обратной решетки $\mathbf{h}_m - \mathbf{h}_n$; α_1 и α_2 — параметры отклонения от выполнения условия Брэгга для двух дифрагированных волн; γ_0 , γ_1 и γ_2 — косинусы углов между внутренней нормалью к поверхности кристалла и направлениями трех волн; ε — комплексная дисперсионная поправка к волновым векторам, учитывающая преломление волн на границе кристалла и поглощение при прохождении в глубь кристалла.

При тех значениях параметров, когда отражение в волну 2 достаточно сильное, но отражение в волну 1 уже довольно слабое, имеем неравенство $\alpha_1 \gg \chi_{mn}$, ε . Тогда очевидно, что второе уравнение решается только при очень малом значении амплитуды E_1 , которая приближенно равна

$$E_1 = \frac{\chi_{10}E_0 + \chi_{12}E_2}{\alpha_1}.$$
 (3)

Подставляя это значение в (2), получаем систему из двух уравнений для двухволновой дифракции в виде

$$g_{00}E_0 + g_{02}E_2 = \gamma_0 \varepsilon E_0,$$

$$g_{20}E_0 + (g_{22} - \alpha_2)E_2 = \gamma_2 \varepsilon E_2,$$
(4)

где

$$g_{00} = \chi_{00} + \frac{\chi_{01}\chi_{10}}{\alpha_1}, \quad g_{02} = \chi_{02} + \frac{\chi_{01}\chi_{12}}{\alpha_1},$$

$$g_{20} = \chi_{20} + \frac{\chi_{21}\chi_{10}}{\alpha_1}, \quad g_{22} = \chi_{22} + \frac{\chi_{21}\chi_{12}}{\alpha_1}.$$
(5)

Уравнения двухволновой дифракции можно решить точно. Известно, что интегральная интенсивность пропорциональна величине $|g_{02}g_{20}|^{1/2}$. С учетом формул (5) можно сделать вывод, что

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 55 № 1 2010

интегральная интенсивность зависит от триплетного фазового инварианта $\varphi_{01} + \varphi_{12} - \varphi_{02}$, где φ_{mn} обозначает фазу комплексной величины χ_{mn} . Но кроме этого, она зависит от знака параметра отклонения от условия Брэгга. Именно поэтому интегральная интенсивность возрастает с одной стороны и уменьшается с другой по сравнению с чистым двухволновым случаем.

Используя известные геометрические формулы [14] и указанные выше параметры, легко вычислить, что в условиях трехволновой дифракции для МоК_{α 1} излучения второй пучок (371) должен составлять угол $\theta_g = 56.55^\circ$ с поверхностью кристалла и угол $\phi_g = 1.14^\circ$ с плоскостью рассеяния для первого отражения (220). Азимутальный угол $\Delta\theta_1 = 2.67^\circ$ поворота кристалла из компланарной геометрии в многоволновую позицию вычисляется по формуле

$$tg(\Delta\theta_1) = \frac{\sin(\varphi_g)}{[\cos(\theta_{B1}) - \cos(\theta_g)\cos(\varphi_g)]}.$$
 (6)

С другой стороны, применяя формулу (1), при $\Delta\theta_3 = 1043$ мкрад для разности углового положения двух пиков в компланарном случае получаем оценку $\Delta\theta_{2d} = -488$ мкрад, которая практически совпадает с экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 показана серия экспериментальных кривых, полученная при прохождении многоволновой области за счет изменения азимутального угла. Верхний график соответствует положению кристалла, близкого к компланарному случаю. Каждый следующий график получен при изменении азимутального угла на 10 угл. мин. Кривые для сильного рефлекса (220) нормированы на единицу, а кривые для слабого рефлекса (371) нормированы таким образом, чтобы они стали хорошо заметными на рисунке. Нормировка для всех графиков одна и та же, однако абсолютное соотношение интенсивностей не измерялось.

Сравнивая рис. 3 и 4, легко убедиться, что главные особенности изменения кривых совпадают, несмотря на то, что в эксперименте реализуется не строго компланарный случай и коллимация по азимутальному углу специально не проводилась. Она определяется только теми щелями, которые всегда присутствуют в эксперименте. Вероятно, это обстоятельство является причиной того, что форма пика слабого рефлекса не вполне совпадает с лоренцевой, а ширина несколько больше, чем это следует из теории. Кроме того, на верхних кривых заметны артефакты в виде дополнительных изгибов кривой слабого рефлекса. Их происхождение, по-видимому, связано с тем, что кристалл парателлурита не был в достаточной степени совершенным. Следует отметить, что пе-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 55 № 1 2010



Рис. 4. Экспериментальные кривые зависимости коэффициентов отражения от полярного угла при различных значениях азимутального угла через многоволновую область с шагом 10 угл. мин.

ред проведением измерений поверхность кристалла была протравлена на заметную глубину. Измерения кривых до травления показывали очень сильное увеличение области отражения даже для сильного рефлекса. Интересно, что многоволновое взаимодействие было хорошо заметно даже в случае непротравленного образца. Однако эти результаты невозможно сравнить с теорией, поскольку она для искаженного кристалла еще не развита и, кроме того, характер деформации кристалла был неизвестен.

В заключение отметим, что исследование многоволновых явлений в различных технически важных монокристаллах может оказаться перспективным методом изучения их структуры и степени совершенства и позволит получить более разнообразную информацию по сравнению с двухволновым случаем дифракции. В данной работе впервые изучены кристаллы парателлурита в двухкристальной схеме. Использование трехкристальной схемы с двумя кристаллами монохроматорами будет способствовать получению более детальной информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-02-12078-офи, 09-02-12164-офи_м, 07-02-00067а), гранта Президента РФ 02.120.11.4830-МК и частичной поддержке НШ 1955 2008.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ковьев Э.К., Симонов В.И. //* Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 244.
- 2. Афанасьев А.М., Зозуля А.В., Ковальчук М.В., Чуев М.А. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. С. 379.

- 3. Зозуля А.В., Ковальчук М.В., Лидер В.В., Самойлова Л.В. // Поверхность. 2002. Т. 7. С. 6.
- 4. Кон В.Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 567.
- 5. *Чжан Ш*. Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах. М.: Мир, 1987. 334 с.
- 6. Kohn V.G. // Phys. Status Solidi. A. 1988. V. 106. P. 31.
- Chapmann L.D., Yoder D.R., Colella R. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1578.
- Schmidt M.C., Colella R. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 715.
- Hoier R., Martinsen K. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 854.
- Кондратьев И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В., Симонов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 609.
- Tomas P.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. 4611.
- 12. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.
- 13. Kohn V.G. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. P. 375.
- 14. Кон В.Г. // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. С. 665.