УДК 535.44

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХВОЛНОВОЙ КОМПЛАНАРНОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТеО₂ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2011 г. А. Е. Благов¹, М. В. Ковальчук^{1, 2}, В. Г. Кон^{1, 2}, Э. Х. Мухамеджанов², Ю. В. Писаревский¹, П. А. Просеков¹

¹Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия ²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия Поступила в редакцию 10.03.2011 г.

Представлены результаты первого экспериментального исследования трехволновой компланарной дифракции рентгеновских лучей в монокристалле парателлурита (TeO₂) с использованием синхротронного излучения (СИ) на Курчатовском источнике СИ. Исследовались четыре случая дифракции для пар отражений с индексами (220, 371), (220, 464), (220, 370) и (110, 557). Во всех случаях обнаружено изменение формы кривых угловой зависимости коэффициента отражения слабого рефлекса за счет многоволнового взаимодействия, в результате которого появляются два пика на кривой отражения, соответствующие двум механизмам рассеяния: амплитудному и резонансному. Обсуждаются причины недостаточного разрешения используемой экспериментальной схемы. Показано, что полученные данные в целом соответствуют результатам численного моделирования эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в монокристаллах представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с разработкой и усовершенствованием методов характеризации структуры кристаллических твердых тел. В последние годы в этой области наблюдается переход от исследований, посвященных наблюдению особенностей многоволновой дифракции, к разработке схем многоволновой дифракции, направленных на изучение структуры идеальных и искаженных кристаллов, на разработку методов определения фаз структурных амплитуд, уточнение межплоскостных расстояний и величины деформаций кристаллической решетки.

Многоволновая динамическая дифракция рентгеновских лучей, как правило, изучается в кристаллах с высокой степенью совершенства кристаллической решетки [1, 2]. Несомненным лидером здесь является кристалл кремния [3]. В [4] было показано, что монокристалл парателлурита TeO₂ (пр. гр. $P4_{3}2_{1}2, a = 4.810, c = 7.613$ Å) также пригоден для наблюдения всех особенностей многоволновой дифракции, описываемых теорией для совершенных кристаллов. Весьма интересным является случай компланарной дифракции, когда два дифрагированных пучка наблюдаются в одной и той же плоскости, т.е. на сфере Эвальда находятся два (или более) узла обратной решетки [2]. Такая дифракция слабо чувствительна к угловой расходимости падающего пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния, что упрощает требования к экспериментальной схеме. С другой стороны, она реализуется только в случае монохроматичного пучка, т.е. в случае определенной длины волны рентгеновского излучения. В частности, в условиях, близких к компланарной дифракции [4], все же имелось слабое отличие $MoK_{\alpha 1}$ -линии от точного значения, соответствующего компланарной дифракции для рассмотренных отражений.

При использовании лабораторной рентгеновской трубки в качестве источника излучения последнему условию удовлетворить очень сложно, так как в этом случае возникает квазимонохроматическое излучение с заданной длиной волны, а тормозное излучение (квазинепрерывный спектр) имеет слабую интенсивность. Проблема очень просто решается при использовании источника синхротронного излучения (СИ), так как в его спектре есть все длины волн и можно легко настроить монохроматор на любую заданную длину волны.

Таким образом, особый интерес представляла экспериментальная реализация результатов моделирования случаев многоволновой компланарной дифракции в монокристалле парателлурита с разной степенью вклада в рассеяние, определяемой соотношением интенсивностей выбранных рефлексов, в условиях станции СИ, схема которой наиболее адекватно соответствует проведенному моделированию.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты были выполнены на станции "Прецизионная рентгеновская оптика" (ПРО) [5], расположенной на канале 6.6 Курчатовского источника синхотронного излучения (КИСИ). Схема эксперимента показана на рис. 1. Пучок от поворотного магнита накопительного кольца "Сибирь-2" КИСИ проходил через двухкристальный монохроматор Si(111) без изменения своего направления. Для уменьшения угловой расходимости пучок ограничивался щелями с размерами 0.1 мм в вертикальном (рабочем) направлении и 1 мм в горизонтальном направлении, расположенными на расстоянии 16 м от источника. Плоскостью компланарной дифракции являлась вертикальная плоскость, поскольку вертикальный эффективный размер источника меньше горизонтального.

После щели монохроматизированный и коллимированный пучок попадал на исследуемый образец парателлурита (TeO₂). В результате трехволновой дифракции наблюдались два отраженных пучка. Кристалл ТеО₂ поворачивался в плоскости рассеяния (полярный угол), и изменяющаяся интенсивность дифрагированных пучков регистрировалась двумя детекторами. В дифрактометрических исследованиях с использованием рентгеновской трубки обычно скачком изменяют также азимутальный угол ориентации кристалла, а энергия падающего излучения фиксирована. Однако в строго компланарном случае отражение не зависит от азимутального угла. При использовании синхротронного излучения есть возможность перестройки монохроматора для изменения энергии падающего на образец пучка, что и было выполнено в данном эксперименте.

Были исследованы четыре случая трехволновой компланарной дифракции для рассчитанных пар отражений с индексами (220, 371), (220, 464), (220, 370) и (110, 557). Как было показано в [4], именно второй рефлекс, который является слабым, позволяет наблюдать трехволновое взаимодействие при сильных первом и связующем (индексы связующего рефлекса равны разности индексов второго и первого рефлексов [2]). При этом первое сильное отражение практически всегда остается двухволновым, а связующее происходит в направлении слабого.

Для первого случая компланарная дифракция реализуется при энергии фотонов E = 17.461 кэВ. На рис. 2а показаны угловые зависимости коэффициента отражения для слабого рефлекса 371 при различных значениях энергии падающих фотонов. На рисунке указаны номера шагов сдвига по энергии. Точное значение шага изменения энергии проще всего определить не по углу вращения монохроматора, а по сдвигу положения максимума кривых отражения 371. Берем разность положений максимума между пятнадцатой и первой кривыми, делим



Рис. 1. Схема эксперимента: СИ – пучок синхротронного излучения; Si(111) – кремниевый монохроматор; TeO₂ – образец. Два отражения регистрируются двумя детекторами.

ее на 14, на tg $\theta_{\rm B}$ ($\theta_{\rm B}$ – угол Брэгга) для отражения 371 и умножаем на энергию. В результате получаем шаг по энергии $\Delta E = 0.423$ эВ ($\Delta \lambda = 0.172 \times 10^{-4}$ Å).

Уширение измеренных экспериментально кривых отражения 371 больше по сравнению с отражением 220. Кривая для отражения 220 показана на рис. 26: она практически не меняется при изменении энергии в малых пределах. Что же касается самих кривых отражения 371, то вдали от трехволновой точки (значение угла Брэгга или длины волны излучения, при котором одновременно выполняются условия дифракции для исследуемой пары отражений) на шкале энергии они тоже себя воспроизводят, и изменение энергии просто приводит к сдвигу максимума кривой на угловой шкале согласно соотношению $\Delta \theta = (\Delta E/E) tg \theta_B$. Однако в трехволновой области характер угловой зависимости заметно изменяется. Справа возникает второй максимум, в то время как левый максимум уменьшается. При определенном значении энергии оба максимума сравниваются по величине. После этого правый максимум становится выше, а левый постепенно исчезает.

Такое поведение связано с уже описанными в [4] двумя механизмами отражения при многоволновой дифракции – амплитудным и резонансным. Эти термины впервые были введены в [6]. Амплитудный механизм реализуется тогда, когда угол сканирования θ близок к θ_{B} для семейства плоскостей {220}, т.е. отражение от этого семейства является сильным, и отсутствуют условия дифракции первичного пучка для семейства плоскостей {371}. В этом случае рефлекс 220 вносит существенный вклад в искажение формы кривой угловой зависимости коэффициента отражения для рефлекса 371, так как оно определяется 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. Наряду с амплитудным рассеянием за пределами трехволновой области взаимодействия также наблюдается влияние сильного рефлекса на слабый. Это явление на-



Рис. 2. Экспериментальные кривые угловой зависимости коэффициента отражения рефлекса 371 при различных значениях энергии вблизи трехволновой точки (а), цифрами на левой оси показаны номера шагов изменения энергии фотонов. Для сильного рефлекса 220 (б) кривая практически не зависит от изменения энергии.

звано виртуальным или резонансным рассеянием [6]. Эффект имеет место в широкой угловой области по сравнению с угловой областью сильного отражения и носит асимметричный характер. Теория резонансного рассеяния изложена в [7]. Однако в данном случае, как видно из рис. 2, резонансный механизм проявляется слабо.

На рис. 3 показаны аналогичные кривые для пары отражений (220, 464). Компланарная дифракция здесь реализуется практически при той же самой энергии E = 17.468 кэB, что и в рассмотренном выше случае. Отметим, что при съемке данных кривых шаг по энергии составлял $\Delta E = 0.321$ эВ ($\Delta \lambda =$ $= 0.131 \times 10^{-4}$ Å). Видно, что сильный рефлекс 220 опять остается практически двухволновым (показан на рис. 3б), причем кривая для этого отражения дана как раз в трехволновой области. Она практически точно совпадает с кривой отражения 220 для случая (220, 371). Что же касается рефлекса 464, то его угловая зависимость при изменении энергии ведет себя несколько иначе. В данном случае резонансное рассеяние оказывается очень сильным, и отчетливо видно, как высота двухволновых пиков отражения уменьшается по сравнению с чисто двухволновым случаем при подходе к трехволновой точке слева. А после прохождения трехволновой точки высота пиков, наоборот, превышает двухволновой уровень. И это происходит в той области углов, где интенсивность отражения 220 мала, но его влияние усиливается за счет резонанса.

Пик амплитудного рассеяния в этом случае тоже имеет особенность. Он раздваивается, и в его центре можно видеть слабый минимум. Отметим, что кривые отражения 464 оказываются сильно усредненными как по полярному углу, так и по энергии, и указанные особенности лишь слабо отражают сложный характер многоволнового взаимодействия.

Компланарная дифракция для отражений (220, 370) реализуется при близкой энергии E = 17.695 кэВ, однако, в отличие от отражения 371, здесь также очень сильно проявляется резонансное рассеяние. Полученные экспериментально кривые аналогичны тем, что показаны на рис. 3.

Компланарная дифракция для отражений (110, 557) реализуется при энергии E = 17.452 кэВ. Полученные кривые весьма близки по форме к случаю пары рефлексов (220, 371) (рис. 2), в котором резонансное рассеяние проявляется слабо.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При описании угловой и энергетической зависимостей, получаемых в эксперименте, наиболее адекватным теоретическим подходом служит при-



Рис. 3. Экспериментальные кривые угловой зависимости коэффициента отражения рефлекса 464 при различных значениях энергии вблизи трехволновой точки (а), цифрами на левой оси показаны номера шагов изменения энергии фотонов. Для сильного рефлекса 220 (б) кривая практически не зависит от изменения энергии.

ближение плоской монохроматической падающей волны. Действительно, в данных экспериментах измеряется интегральная по площади детектора интенсивность, которая эквивалентна интегралу от интенсивности отраженных пучков по всему ансамблю плоских монохроматических волн, реально присутствующих в падающем излучении. Иными словами, интегрирование проводится по углу падения и интервалу энергии фотонов. При этом идеальным вариантом является такой, при котором падающее излучение достаточно сильно коллимировано и монохроматизировано.

Таким образом, для описания экспериментальных кривых необходимо проводить интегрирование по формуле

$$\langle I_{hkl} \rangle (\theta, E) =$$

$$= \int d\theta_1 \ P(\theta_1) \ \int dE_1 \ Q(E_1) \ I_{hkl} (\theta + \theta_1, E + E_1), \tag{1}$$

где $P(\theta_1)$ и $Q(E_1)$ — весовые функции с максимумом при нулевом аргументе, убывающие на бесконечности, а функция $I_{hkl}(\theta, E)$ описывает угловую и энергетическую зависимость интенсивности отражения плоской падающей волны при угловом (θ) и энергетическом (E) отклонении от трехволновой точки. Отражение происходит от атомных плоскостей с индексами Миллера *hkl*. Чем лучше локализованы весовые функции, тем лучше результаты эксперимента описываются теорией дифракции в приближении плоской монохроматической волны, и тем более детально проявляется многоволновое взаимодействие.

В формуле (1) указан только полярный угол, т.е. угол в плоскости рассеяния. Зависимость от азимутального угла очень слабая, и если падающий пучок даже слегка коллимирован по азимутальному углу, то его можно не рассматривать. Сами весовые функции обычно определяют из анализа экспериментальной схемы, однако это всегда непростая задача. В большинстве случаев коллимация и монохроматизация пучка проводится с помощью нескольких кристаллов, установленных в дисперсионной схеме [3]. В этом случае ширины весовых функций определяют из расчета отражения от всех кристаллов многокристального монохроматора.

В данном эксперименте определение вида и ширины весовой функции усложняется тем, что использовался лишь один кристалл-монохроматор (реально – два кристалла, которые в бездисперсионной схеме работают как один кристалл) и относительно узкая щель размером 100 мкм. На рис. 4 показаны теоретические двухволновые кривые (вдали от многоволновой точки), вычисленные в приближении плоской монохроматической волны для случая (220, 371). Использовалась стандартная компьютерная программа для многоволновых расчетов, метод расчета описан в [8]. Видно, что коэффициент отражения для сильного рефлекса 220 почти равен единице в области полного отражения и имеет заметную ширину. Что касается слабого

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 9 2011



Рис. 4. Теоретические двухволновые кривые отражений 220 и 371 для плоской монохроматической падающей волны, вычисленные по программе многоволновых расчетов вдали от области многоволновой дифракции.

отражения 371, то оно не выходит полностью на динамический режим, и его максимум не достигает величины 0.4. То есть это полукинематическое отражение, в котором длина экстинкции больше, чем длина поглощения. Тем не менее, этот пик еще очень узкий, и его ширина в десять раз меньше ширины рефлекса 220.

В эксперименте же, наоборот, ширина слабого рефлекса 371 в несколько раз больше ширины сильного рефлекса и составляет 70 мкрад, в то время как его максимум отражения в десять раз меньше. Это означает, что в формуле (1) весовые функции имеют определенную ширину, причем для слабого рефлекса она больше, чем для сильного. Необходимо понять, каким образом формируются эти весовые функции в данной схеме эксперимента. Для точечного источника и узкой щели весовая функция имела бы форму прямоугольника. Соответственно, сильно уширенная кривая отражения для слабого рефлекса также имела бы форму прямоугольника.

Однако гауссова форма профилей экспериментальных пиков на рис. 2–3 наводит на мысль о том, что главным и видимым механизмом усреднения экспериментальных кривых является относительно большой размер источника на КИСИ. Действительно, сгусток электронов на орбите накопительного кольца имеет плотность, которая распределена по гауссову закону. Это приводит к гауссову распределению яркости источника, а полуширина этого распределения равна примерно 160 мкм. Соответственно, угловой размер гауссова источника на расстоянии 16 м примерно равен $\Delta \theta_M = 10$ мкрад. Полученный угловой интервал при отражении от монохроматора приводит к разбросу по энергии $\Delta E =$ $= E\Delta\theta_M \operatorname{ctg}\theta_B$, где угол Брэгга соответствует отражению 111 в кремнии для заданной энергии. Подставляя конкретные значения E = 17.46 кэB, $\theta_B = 6.501^\circ$, получаем $\Delta E = 1.53$ эВ.

Разброс по энергии приводит, в свою очередь, к уширению угловой зависимости коэффициентов отражения от образца за счет сдвига максимума отражения согласно формуле $\Delta \theta_S = (\Delta E/E) tg \theta_B$. Подставляя значение угла Брэгга для отражения 371 в парателлурите, $\theta_B = 34.34^\circ$, находим $\Delta \theta_S = 60$ мкрад. Еще 10 мкрад добавляется за счет прямой угловой сходимости пучка, и в результате получаем экспериментальное значение для полуширины максимума и правильную форму профиля отражения.

Был проведен расчет с учетом усреднения теоретических кривых с гауссовыми весовыми функциями и с указанными полуширинами. Полученные в результате расчета кривые отражений 220 и 371 полностью совпадают по форме с экспериментальными кривыми.

В связи с этим отметим, что схема с одним двухкратным монохроматором на источнике СИ не является достаточно эффективной. Существенно повысить энергетическое и угловое разрешение съемки можно, используя два двухкратных монохроматора, расположенных в дисперсионной схеме. При этом следует использовать кристаллы с возможно более высокими индексами отражения, как было показано в [3]. Отметим, что планируется реализация подобных экспериментов на КИСИ.

Тем не менее, даже в условиях недостаточно высокого энергетического разрешения экспериментально удалось зафиксировать заметную разницу в степени резонансного рассеяния между случаями (220, 371) и (220, 464) в парателлурите. Как было показано в [4], перенормировка параметра динамической двухволновой дифракции для второго (371 или 464) рефлекса за счет резонансного рассеяния определяется выражением:

$$g_{20} = \chi_{20} \left(1 + \frac{C}{\alpha_1} \right), \quad C = \frac{\chi_{21}\chi_{10}}{\chi_{20}}.$$
 (2)

Здесь χ_{mn} — параметры двухволновой дифракции, при этом индексы 10 соответствуют отражению 220, а индексы 21 — связующему отражению (151 или 244). Параметр α_1 определяет отклонение от условия Брэгга для первого отражения 220. Предполагается, что он имеет достаточно большую величину, т.е. первое отражение в этой области имеет малую интенсивность.

Прямой расчет комплексного коэффициента *C* дает следующие значения: $C = -(5.01 + 0.74 i) \times 10^{-6}$ для отражения 371; $C = -(10.60 + 1.09 i) \times 10^{-6}$ для отражения 464. Во втором случае коэффициент *C* в два раза больше, чем в первом. Это объясняет более сильное проявление резонансного рассеяния в случае (220, 464). Парателлурит имеет довольно слож-

ную структуру, поэтому конкретное значение компонент Фурье поляризуемости кристалла не так явно зависит от индексов Миллера, как в случае кристалла кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе впервые проведено исследование трехволновой компланарной дифракции в монокристалле парателлурита с использованием Курчатовского источника СИ. Полученные данные и результаты проведенного теоретического моделирования соответствуют друг другу: форма экспериментальных кривых полностью совпадает с расчетной. Резонансное рассеяние проявляется далеко за пределами области трехволнового взаимодействия и имеет асимметричный характер. Во всех реализованных четырех случаях трехволнового взаимодействия соотношение коэффициентов отражения (сильного и слабого рефлексов) были близкими. Однако в двух исследованных случаях резонансный механизм проявлялся в большей степени, что подтверждается теорией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (ГК № 16.740.11.0095), РФФИ (грант № 10-02-00047а) и Президента РФ (грант поддержки молодых ученых — кандидатов наук № МК-156.2010.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Казимиров А.Ю., Ковальчук М.В., Кон В.Г.* // Кристаллография. 1994. № 39. С. 258.
- 2. *Чжан Ш.* // Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах. М.: Мир, 1987. 334 с.
- Kazimirov A., Kohn V.G. // Acta Crystallogr. A. 2010. V. 66. P. 451.
- 4. *Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 12.
- 5. Интернет ресурс: http://www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php
- 6. Кон В.Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 56.
- 7. *Hoier R., Martinsen K.* // Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. P. 854.
- 8. Kohn V.G. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. P. 375.

Coplanar Three-Beam X-Ray Diffraction Study in TeO₂ Single Crystal Using Synchrotron Radiation

A. E. Blagov, M. V. Kovalchuk, V. G. Kohn, E. H. Mukhamedzhanov, Yu. V. Pisarevsky, P. A. Prosekov

The results of the first experimental study of coplanar three-beam X-ray diffraction in single paratellurite crystal (TeO_2) using synchrotron radiation on the Kurchatov synchrotron radiation source are presented. We investigated four cases with indices (220, 371), (220, 464) (220, 370) and (110, 557). In all cases we observed the changing of rocking curve shape of weak reflection due to multibeam interaction resulting in rise of two peaks in the curve corresponding to two mechanisms: amplitude and resonant. The reasons of the lack of resolution in experiments are considered. It is shown that the results of experiment correspond to computer simulation data.