

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД

Э.К.Ковьев, В.И.Симонов

На основе модифицированной геометрии трехволновой дифракции предложена и реализована методика экспериментального определения инвариантов фаз рентгеновских дифракционных отражений. Методика проверена в опытах на монокристаллах кремния.

Центральной проблемой определения атомной структуры кристаллов по рентгеновским, нейтронным и электронографическим дифракционным данным было и остается установление фаз структурных амплитуд. В случае рентгенографии измеряемые в эксперименте интегральные интенсивности дифракционных отражений  $I_{\mathbf{H}}$  пересчитываются в модули коэффициентов Фурье  $F_{\mathbf{H}}$  соответствующего разложения периодического распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}| \exp[-i(2\pi\mathbf{H}\mathbf{r} - \alpha_{\mathbf{H}})], \quad (1)$$

где  $\mathbf{H} \equiv (h, k, l)$  – целочисленные индексы дифракционных отражений,  $\alpha_{\mathbf{H}}$  – фазы структурных амплитуд,  $V$  – объем элементарной ячейки кристалла. Успехи в решении фазовой проблемы в последние годы были связаны с вероятностными методами оценки фазовых инвариантов типа  $\phi = -\alpha_{\mathbf{H}_1} + \alpha_{\mathbf{H}_2} + \alpha_{\mathbf{H}_3}$ , где  $\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3$ , на основе анализа экспериментальных распределений модулей структурных амплитуд. За разработку этих методов американским кристаллографам Г.Хауптману и Дж.Карлу присуждена Нобелевская премия 1985 г. по химии. В белковой кристаллографии фазовая проблема решается путем измерения дифракционных картин от серий кристаллов исследуемого белка с тяжелоатомными метками.

На принципиальную возможность экспериментального определения фаз структурных амплитуд указывалось давно<sup>1-3</sup>. Эта возможность связана с взаимодействием рентгеновских дифракционных отражений в случае многоволновой дифракции. Более поздние обнадеживающие попытки практического решения проблемы<sup>4-7</sup> выявили и серьезные трудности, обусловленные маскировкой соответствующих интерференционных картин более сильными эффектами.

Пусть кристалл в первичном рентгеновском пучке ориентирован так, что имеет место дифракционное отражение от системы плоскостей, характеризуемых вектором обратного пространства  $\mathbf{H}_1$ . Этот вектор направлен по нормали к отражающей системе плоскостей и, вращая кристалл относительно вектора  $\mathbf{H}_1$ , мы без нарушения условий дифракции можем вывести в

отражающее положение еще одну систему плоскостей, характеризуемую вектором  $H_2$ . Экспериментально излагаемая ниже схема была реализована в трехкристальном рентгеновском дифрактометре <sup>8</sup> с монохроматизацией первичного пучка по схеме рис. 1 в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. В нашем случае расходимость первичного пучка по горизонтали и вертикали составляла соответственно 0,5 и 8 угл. с, что позволило в едином эксперименте исследовать пространственное распределение интенсивности в дифракционном отражении при независимом сканировании образца по углам  $\varphi$  и  $\vartheta$  (см. рис. 1). Именно это обстоятельство и позволило найти путь избавления от затеняющих фазовые соотношения эффектов.

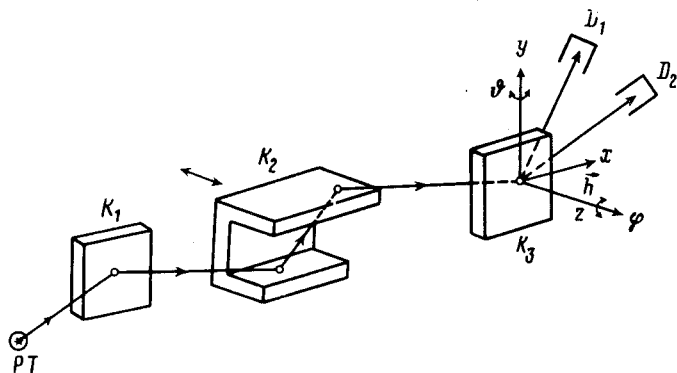


Рис. 1. Схема дифракционного эксперимента для определения фаз структурных амплитуд:  $PT$  — источник рентгеновского излучения;  $K_1, K_2$  — кристаллические монохроматоры;  $K_3$  — анализируемый кристалл;  $D_1, D_2$  — детекторы

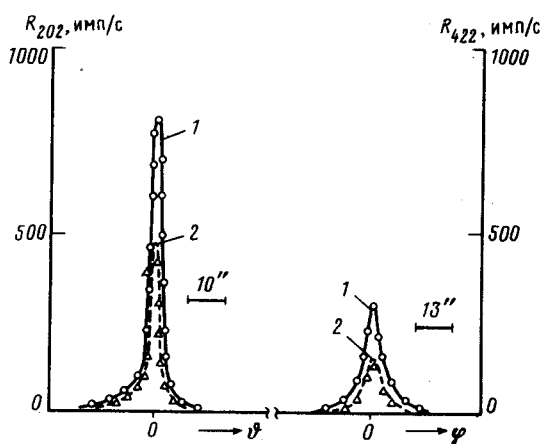


Рис. 2. Профили дифракционных отражений  $R_{202}(\vartheta)$  и  $R_{422}(\varphi)$ , зарегистрированные вдали от трехволновой точки — кривые 1 и в условиях одновременного отражения — кривые 2

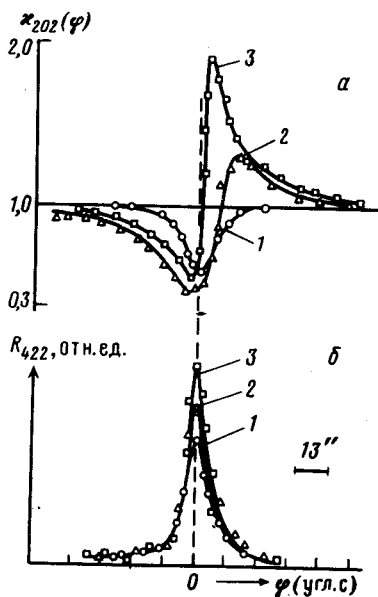


Рис. 3. Нормированные  $k_{202}(\varphi)$  (а) и полные профили  $R_{422}(\varphi)$  (б) дифракционных отражений при различных углах отстройки  $\delta\vartheta_{202}$ : 0'' — кривые 1; 3'' — кривые 2; 12'' — кривые 3

Предлагаемую методику проще всего изложить на конкретном примере исследования трехволновой дифракции. В качестве объекта анализа был выбран монокристалл кремния. Измерялась тройка отражений с индексами 202, 422, 220 в условиях симметричной брэгг-геометрии. Максимумы кривых отражений  $R_{202}(\vartheta)$  и  $R_{422}(\varphi)$ , измеренные независимо вдали от трехволновой точки, когда дифракционные волны  $E_1$  и  $E_2$  практически не взаимодействуют, в два раза превосходят соответствующие значения, полученные при одновременном отражении этих рефлексов (рис. 2). Для сильных дифракционных отражений, какими являются 202 и 422 в кремнии, такое ослабление интенсивностей при трехлучевой дифракции типично и обусловлено экстинкцией. Как следствие этого сильного эффекта на зависимости нормированной

интенсивности рефлекса 202 от угла  $\varphi$  в трехволновой точке четко выражен практически только один экстинкционный минимум (рис. 3 а, кривая 1), в котором практически не содержится информации о фазах структурных амплитуд. Для выявления фазовых соотношений необходимо избежать доминирующего влияния экстинкции, которое имеет место в трехволновой точке. Простое и эффективное решение проблемы сводится к регистрации кривых зависимости интенсивности рассеяния рефлекса 202 от угла сканирования  $\varphi$  в геометрии, когда система плоскостей отведена на малый угол  $\delta\vartheta$  от точного брэгговского положения, характеризуемого углом  $\vartheta$ . На рис. 3 воспроизведена серия нормированных на интенсивность двухволновой дифракции кривых  $\kappa_{202}(\varphi)$ , которые получены при различных значениях угла отстройки  $\delta\vartheta_{202}$ . При угловом смещении системы плоскостей  $H_1$  из точного положения брэгговского отражения естественно падает интенсивность волны  $E_1$  и ослабляются взаимодействия волн  $E_0$  с  $E_1$  и  $E_1$  с  $E_2$ . В последнем случае слабая волна  $E_1$  практически перестает влиять на волну  $E_2$ , а сильная волна  $E_2$  даже при ослабленной связи будет воздействовать на  $E_1$ . Характер нормированных кривых  $\kappa_{202}(\varphi)$  при уходе рефлекса из точного отражающего положения усложняется. Они приобретают ярко выраженную дисперсионную форму с максимумом и минимумом. Переход на них между экстремумами отвечает области максимума отражения 422. Расчет  $\kappa(\varphi)$ -кривых может быть выполнен в двухволновом приближении динамической теории дифракции рентгеновских лучей кристаллами. В рамках этого приближения нами получены выражения для брэгговских амплитуд соответственно с  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризацией излучения:

$$(E_{\sigma 1}/E_{\sigma 0}) = (-1/2\xi_1) [p_{\sigma}\chi_{1-0} + c_2\chi_{1-2}(E_{\sigma 2}/E_{\sigma 0})_{1,2}], \quad (2)$$

$$(E_{\pi 1}/E_{\pi 0}) = (-1/2\xi_1) \{p_{\pi}\chi_{1-0} + \chi_{1-2}[c_5(E_{\pi 2}/E_{\pi 0})_{1,2} + c_4(E_{\sigma 2}/E_{\sigma 0})_{1,2}]\},$$

где  $p_{\sigma} = 1$ ,  $p_{\pi} = \cos 2\vartheta^{(1)}$ , коэффициенты поляризации  $c_i$  рассчитываются из геометрии трехволновой дифракции,  $2\xi_1$  — резонансная ошибка возбуждения волны  $E_1$  в динамической теории рассеяния. Брэгговские амплитуды  $(E_{\sigma 2}/E_{\sigma 0})_{1,2}$  и  $(E_{\pi 2}/E_{\pi 0})_{1,2}$  — решение динамической задачи с учетом их взаимодействия;  $\chi_{i-j}$  — Фурье коэффициенты поляризуемости кристалла для  $H_i - H_j = H_{i-j}$  векторов обратной решетки. В случае плоскопараллельной пластины конечной толщины при соответствующих граничных условиях решение может быть получено как в брэгг-, так и в лауэ-геометрии. Из (2) видно, что в нормированных  $\kappa(\varphi)$ -кривых непосредственно проявляется интерференционный эффект взаимодействия волн прямого и обходного возбуждения. Фаза суммарной волны определяется результирующей фазой тройки дифракционных волн и прямо связана с фазовым инвариантом соответствующих структурных амплитуд, индексы которых  $H_1 = H_2 + H_3$ .

Для centrosymmetric кристаллов фазы структурных амплитуд могут принимать только два значения:  $0$  или  $\pi$  и проблема фаз сводится к знакам. В этом случае инвариантом является знак тройного произведения  $S_{H_1} S_{H_2} S_{H_3}$ , который определяется просто порядком следования на кривой  $\kappa(\varphi)$  минимума и максимума. Определяя знаки по кривым типа 2 и 3 рис. 3 а, необходимо учитывать, что при вращении кристалла по углу  $\varphi$  узел обратной решетки  $H_2$  может проходить отражающее положение покидая сферу Эвальда или входя в нее. В зависимости от этого вид кривой  $\kappa(\varphi)$  инвертируется, что необходимо учитывать при определении знака (фазы) структурного инварианта.

Если при описании алмазоподобной структуры кремния начало координат поместить в центр симметрии, то знаки структурных амплитуд с индексами 202 и 220 будут отрицательными (фазы равны  $\pi$ ), а знак амплитуды 422 — положительным (фаза равна 0). Соответственно фаза структурного инварианта  $\Phi = -\alpha_{202} + \alpha_{422} + \alpha_{220}$ , которая не зависит от выбора начала координат, равна нулю, на что четко и однозначно указывает форма кривых 2 и 3 на рис. 3, а.

При исследовании кристаллов без центра симметрии, когда фазы структурных амплитуд принимают любые значения от 0 до  $2\pi$ , определение фаз требует надежного измерения всего профиля кривых  $\kappa(\varphi)$  и соответствующих машинных расчетов этих кривых. Выполненные

нами эксперименты показали, что нормированные значения кривых  $\kappa(\varphi)$  в максимуме достигают величины 2 – 3 в условиях асимметричной брэгг-дифракции. Это позволяет утверждать, что предлагаемая геометрия дифракции с введением угла отстройки  $\delta\vartheta$  ведет к эффективному и надежному методу экспериментального определения фаз структурных амплитуд.

Авторы благодарят акад. Б.К.Вайнштейна за постановку задачи, постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

#### Литература

1. *Lipscomb W.N.* Acta Crystallographica, 1949, 2, 193.
2. *Miyke S., Kambe K.* Acta Crystallographica, 1954, 7, 218.
3. *Hart M., Lang A.R.* Phys. Rev. Lett., 1961, 7, 120.
4. *Post B.* Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 760.
5. *Chapman L.D., Yoder D.R., Colella R.* Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 1578.
6. *Fu-Son Han, Shih-Lin Chang.* Acta Crystallographica, 1983, A39, 98.
7. *Tischler J.Z., Shen Q., Colella R.* Acta Crystallographica, 1985, A41, 451.
8. *Ковьев Э.К., Андреев А.В., Дейген М.Н.* ФТТ, 1984, 26, 3201.
9. *Shih-Lin Chang, Fu-Son Han.* Acta Crystallographica, 1982, A38, 414.