

О фазовой проблеме в трехволновой рентгеновской дифракции

А. М. Афанасьев, А. В. Зозуля*, М. В. Ковальчук*, М. А. Чуев¹⁾

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

* Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 февраля 2002 г.

Показано, что в ряде случаев в формировании кривых отражения для многоволновой рентгеновской дифракции наряду с чисто упругим рассеянием существенную роль может играть и неупругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей на фоназах. Этот процесс может изменить интерференционную структуру слабого рефлекса, и его необходимо учитывать при извлечении триплетной фазы, что продемонстрировано на примере анализа экспериментальных кривых отражения от кристалла KDP для случая компланарной трехволновой дифракции.

PACS: 61.10.–i

Знание фаз структурных амплитуд исключительно важно для определения кристаллической структуры сложных веществ и, особенно, биологических объектов. Многоволновая рентгеновская дифракция является одним из немногих методов, позволяющих извлекать фазы структурных амплитуд, и в первую очередь, так называемую триплетную фазу (см., например, [1–10] и ссылки в них). Несмотря на большое количество работ, содержащих теоретический анализ проблемы, эту задачу нельзя считать окончательно решенной. Наряду с чисто упругим дифракционным рассеянием имеет место и неупругое когерентное рассеяние (НКР) на фоназах, которое, как хорошо известно, проявляется и на кривых дифракционного рассеяния в двухволновой геометрии [11, 12], где его обычно учитывают для коррекции извлекаемых структурных амплитуд [13–16]. Как будет показано ниже, в условиях многоволновой дифракции НКР носит также интерференционный характер. Это обстоятельство полностью выпало из поля зрения предыдущих исследователей, и анализу этого процесса как раз и посвящена настоящая работа. В статье приведены результаты экспериментального и теоретического исследований трехволновой дифракции в так называемой компланарной геометрии. Именно в этой геометрии на кривых дифракционного отражения наиболее сильно сказывается НКР, и, как будет видно ниже, оно довольно четко выделяется на экспериментальных кривых.

На рис.1 представлена схема эксперимента для компланарной трехволновой дифракции на кристалле KDP. В этом эксперименте плоскости отражений

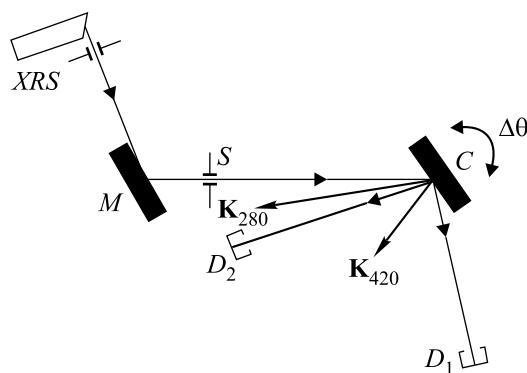


Рис.1. Схема эксперимента: XRS – рентгеновский источник, M – монохроматор Ge, C – исследуемый кристалл KDP, D₁ и D₂ – детекторы, S – щель

(420) и (280) выбраны таким образом, что падающий и оба дифрагированных лучи лежат в одной плоскости. В этой геометрии не требуется какой-либо существенной коллимации пучка в вертикальной плоскости, что обеспечивает большую светосилу метода. Измерения проводились в двухкристалльной схеме с использованием характеристического излучения $CoK_{\alpha 1}$ от стандартной рентгеновской трубки мощностью всего 2 кВт. Предварительная коллимация падающего излучения по горизонтальному углу θ осуществлялась кристаллом-монохроматором Ge с использованием асимметричного отражения (311), и после кристалла-монохроматора на исследуемый кристалл падало излучение с интенсивностью порядка 10^6 имп/с. Кривые отражения измерялись в зависимости от угла поворота исследуемого кристалла относительно вертикальной оси, так называемое θ -сканирование. Установка позволяет производить вращение и вокруг оси, перпендикулярной поверх-

¹⁾ e-mail: chuev@ftian.oivta.ru

ности кристалла (ψ -сканирование), однако в нашей установке точность вращения по углу θ была существенно выше, чем по углу ψ . При этом кривые отражения для обоих пучков очень хорошо прописываются, что видно на рис.2 (более подробно см. [17]). Осо-

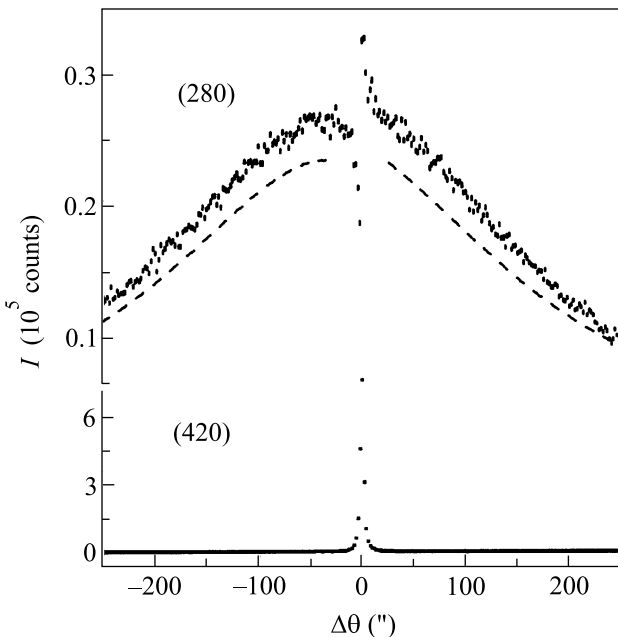


Рис.2. Экспериментальные кривые дифракционного отражения от плоскостей (420) и (280) кристалла KDP в широком угловом диапазоне (точки – с учетом статистической погрешности). Штриховая кривая – расчет в рамках динамической теории упругого рассеяния рентгеновских лучей в трехволновом приближении

бенностью данного эксперимента является и то обстоятельство, что кристалл-монохроматор находится практически в бездисперсионном положении относительно рефлекса (420), и наблюдаемая кривая отражения для этого рефлекса представляет собой очень узкий пик шириной менее 4 угл.с с коэффициентом отражения в максимуме порядка 0.25. Что касается кривой дифракционного отражения для рефлекса (280), то наблюдается сильное ее размытие по углу θ в пределах нескольких сотен угловых секунд. Такое размытие объясняется в первую очередь тем, что плоскости отражения кристалла монохроматора (311) и плоскости отражения образца (280) находятся в сильно дисперсионном положении: $\theta_B(311) = 31.6^\circ$ и $\theta_B(280) = 81.8^\circ$, то есть разница в соответствующих углах Брэгга составляет порядка 50° . Кроме того, линия $CoK_{\alpha 1}$ (длина волны $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) имеет довольно большую ширину $\Delta\lambda$ порядка $0.71 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Эти два обстоятельства приводят к тому, что реаль-

но сильное волновое отражение испытывает только незначительная часть (порядка одного процента) падающего на кристалл пучка. Но тем не менее на кривой отражения (280) четко наблюдается интерференционная картина, которая является следствием того, что интенсивность отражения формируется за счет двух путей: прямое отражение от плоскостей (280) ($\kappa \rightarrow \kappa_2$) и двух последовательных отражений (420) и (260) ($\kappa \rightarrow \kappa_1 \rightarrow \kappa_2$). Эти два процесса дифракционного рассеяния являются когерентными, и их амплитуды суммируются, формируя интерференционную картину (см. [1]). Характер интерференции зависит от так называемой триплетной фазы

$$\Phi_3 = \text{arg}(\chi_{420}\chi_{260}\chi_{280}^*), \quad (1)$$

где $\chi_h = \chi(\mathbf{K}_h)$ – соответствующие фурье-компоненты поляризуемости кристалла, \mathbf{K}_h – векторы обратной решетки.

Наблюдаемые кривые отражения (420) хорошо описываются теоретическими кривыми, рассчитанными в рамках динамической теории упругого рассеяния рентгеновских лучей с учетом трехволнового рассеяния (которое для этих кривых дает лишь небольшие поправки), небольшой дисперсии между отражениями Ge(311) и KDP(420) и ширины линии монохроматора. Это отчетливо видно на кривых рис.3, где показаны результаты тщательных измерений в относительно узком угловом диапазоне. Что же касается кривых отражения (280), то аналогичные расчеты не дают удовлетворительного согласия с экспериментальными кривыми. В этом случае теоретически рассчитанные интенсивности отражения заметно ниже экспериментальных, как отчетливо видно на рис.3, и эта тенденция сохраняется и в более широкой угловой области на рис.2. Этот факт требует своего объяснения, которое и дается ниже.

Пусть на кристалл падает плоская волна с амплитудой E_0 , поляризацией $\boldsymbol{\eta}_0$ и волновым вектором $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\eta}_0 E_0 \exp(i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}). \quad (2)$$

В кристалле за счет дифракционного динамического рассеяния в трехволновом приближении формируется поле, которое в компланарной геометрии имеет вид

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = E_0(\boldsymbol{\eta}_0 + \boldsymbol{\eta}_{420}d_{420}e^{i\boldsymbol{\kappa}_{420}\mathbf{r}} + \boldsymbol{\eta}_{280}d_{280}e^{i\boldsymbol{\kappa}_{280}\mathbf{r}}) \times \exp[i(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r} + \kappa z \varepsilon^{(1)}/\gamma_0)], \quad (3)$$

где $\boldsymbol{\eta}_{420}$ и $\boldsymbol{\eta}_{280}$ – соответствующие векторы поляризации, $\gamma_0 = \boldsymbol{\kappa}\mathbf{n}/\kappa$ (\mathbf{n} – единичный вектор нормали к поверхности кристалла), а величина $\varepsilon^{(1)}$ – так называемый коэффициент аккомодации, определяющий

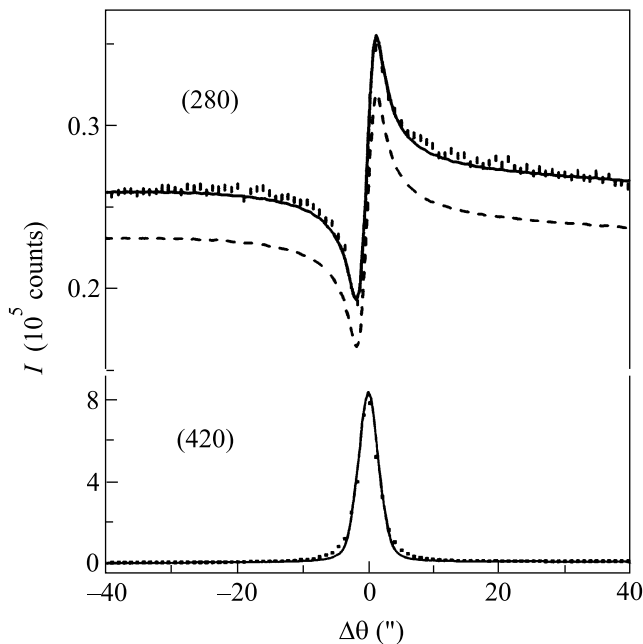


Рис.3. Экспериментальные кривые дифракционного отражения от плоскостей (420) и (280) кристалла KDP в узком угловом диапазоне (вертикальные штрихи). Штриховая линия – расчет для чисто упругого рассеяния рентгеновских лучей, сплошная линия – с учетом дополнительного вклада неупругого когерентного рассеяния на фонах

преломление падающей волны при переходе из вакуума в кристалл [1]. Значения $\varepsilon^{(1)}$, а также амплитуд d_{420} и d_{280} находятся из решения динамических уравнений (см., например, [1,18]). Вообще говоря, в кристалле произвольной толщины в случае компланарной дифракции возникает не одна, а три моды типа (3). В толстом кристалле остается только одна мода с максимальным значением $\text{Im}[\varepsilon^{(i)}]$. Кроме того, волны с поляризациями, лежащими в плоскости рассеяния (π -поляризация) и перпендикулярно ей (σ -поляризация), отличаются по силе взаимодействия с кристаллом и должны рассчитываться отдельно. В толстом кристалле амплитуды d_{420} и d_{280} определяют интенсивности отраженных от кристалла волн:

$$I_h^{(s)} = E_0^2 |d_h^{(s)}|^2 / |\beta_h|, \quad (4)$$

где $s = \sigma$ или π , $\beta_h = \gamma_0 / \gamma_h$ – так называемый коэффициент асимметрии, $\gamma_h = (\kappa + \mathbf{K}_h) \mathbf{n} / \kappa$ (см., например, [11, 12]).

Для сравнения теоретических расчетов с экспериментальными данными необходимо провести свертку интенсивности отраженных волн (4) с кривой отражения от кристалла-монокроматора P_M , учесть дисперсию, провести суммирование по двум поляризациям и, кроме того, хотя схема дифракции и яв-

ляется компланарной, необходимо также проводить усреднение по углу ψ :

$$\bar{I}_h(\theta) = \sum_{s=\sigma,\pi} \int g(\omega) d\omega \int d\psi \int d\theta' \times \\ \times P_M^{(s)}(\theta', \psi, \omega) I_h^{(s)}(\theta - \theta', \psi, \omega), \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi c / \lambda$, $g(\omega)$ – форма линии рентгеновского излучения, в которой наряду с линией $\text{CoK}_{\alpha 1}$ необходимо учитывать вклад от линии $\text{CoK}_{\alpha 2}$, а кривая отражения P_M рассчитывалась в рамках двухволнового приближения. Теоретические кривые, рассчитанные по этой схеме, представлены на рис.2 и 3 штриховыми линиями. Что касается кривой отражения (420), то экспериментальная кривая довольно хорошо описывается расчетной как по амплитуде брэгговского пика, так и по его ширине. Коэффициент отражения для этого рефлекса оказывается довольно большим и составляет величину порядка 0.25, а ширина пика составляет 3.3 угл.с. Для собственной кривой отражения (без учета сверток) соответствующие величины составляют 0.8 и 1.1 угл.с. Отражение (311) кристалла-монокроматора выбиралось таким образом, чтобы реализовать сильно асимметричную схему дифракции (с параметром асимметрии $\beta \approx 25$), обеспечивая тем самым узкую угловую коллимацию по углу θ . Однако, несмотря на большое значение параметра асимметрии, ширина отраженного от монокроматора пучка составляет все-таки большую величину $\Delta\theta_M \approx 1.6$ угл.с, что приводит к уширению собственной кривой отражения от кристалла KDP и падению ее интенсивности в пике. Небольшое дополнительное уширение обусловлено также наличием дисперсии для отражений (311) и (420). Некоторое несогласие расчетной и экспериментальной кривых отражения на хвостах брэгговского пика связано, по-видимому, с несовершенством кристаллической решетки и качеством обработки поверхности кристалла KDP.

Что касается кривой отражения (280), то расчеты по описанной схеме с учетом всех отмеченных выше факторов указывают на явное несоответствие с экспериментальными данными (см. штриховые кривые на рис.2 и 3). Экспериментальные кривые лежат значительно выше теоретических, а, кроме того, влияние интерференции сказывается в более широком угловом интервале, чем дают теоретические расчеты. Само собой напрашивается вывод, что в интенсивность отражения (280) вносит вклад какой-то дополнительный процесс. Как будет показано ниже, таким механизмом является неупругое когерентное рассеяние на фонах.

Колебания атомов в кристаллической решетке определяют в первую очередь такую важную характеристику процесса дифракционного рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах, как фактор Дебая–Валлера. Как было показано Захариазеном еще в 1945 г. [11], НКР на фононах дает дополнительный вклад в интенсивность рассеяния как раз вблизи брэгговского пика. Дифференциальная интенсивность этого процесса расходитя по мере приближения к брэгговскому пику как $1/\Delta\theta$ ($\Delta\theta = \theta - \theta_B$), при этом интегральная интенсивность расходитя логарифмически. Это обстоятельство учитывается при коррекции упругого рассеяния в стандартном структурном анализе кристаллитов малых размеров. Особенности диффузного рассеяния на фононах в идеальных кристаллах в двухволновом приближении рассматривались в ряде работ (см., например, [19–21]), что же касается процесса многоволнового динамического рассеяния, то анализ диффузного рассеяния ранее не проводился. Как будет показано ниже, в этом случае НКР на фононах приводит не только к коррекции интенсивности рассеяния, но и к интерференции между различными каналами этого процесса.

Рассеяние на фононах представляет собой типичный процесс перехода между состояниями непрерывного спектра и является слабым по отношению к упругому когерентному дифракционному рассеянию. В силу этого для вычисления интенсивности этого процесса можно воспользоваться “золотым правилом” квантовой механики, а именно, вероятность рассеяния рентгеновского кванта с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией s в квант с (\mathbf{k}', s') и одновременным испусканием или поглощением фонона с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией l может быть рассчитана согласно формуле [22]

$$dw(\mathbf{k}, s, \mathbf{k}', s', \pm\mathbf{q}, l) = \frac{2\pi}{\hbar} |(\mathbf{k}', s', \pm\mathbf{q}, l|U|\mathbf{k}, s)|^2 \times \\ \times \delta(\hbar c k - \hbar c k' \pm \hbar c_q q) \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \quad (6)$$

где U – взаимодействие, ответственное за неупругое рассеяние рентгеновских квантов, c – скорость света, c_q – скорость звука. Основной вклад в интересующее нас явление вносит однофононное рассеяние, и для фигурирующего в формуле (6) матричного элемента нетрудно получить

$$U(\mathbf{k}, s, \mathbf{k}', s', \pm\mathbf{q}, l) = U_0(\mathbf{k}, s, \mathbf{k}', s') \times \\ \times \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \sum_l \sqrt{\frac{\hbar(2\bar{n}_{\mathbf{q},l} + 1)}{2\rho\omega_{\mathbf{q},l}}} ((\mathbf{k}' - \mathbf{k})\boldsymbol{\xi}_l) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} \pm \mathbf{q})\mathbf{r}_j}, \quad (7)$$

где $\bar{n}_{\mathbf{q},l}$ – среднее число фононов с (\mathbf{q}, l) , $\omega_{\mathbf{q},l}$ и $\boldsymbol{\xi}_l$ – частота и вектор поляризации фонона, ρ – плотность кристалла, \mathbf{r}_j – текущая координата атома в элементарной ячейке, сумма по j берется по всем рассеивающим атомам в единице объема. Величина $U_0(\mathbf{k}, s, \mathbf{k}', s')$, обусловленная чисто упругим рассеянием, определяется известной формулой

$$U_0(\mathbf{k}, s, \mathbf{k}', s') = \frac{2\pi\hbar c r_0}{\kappa} \sum_j \overline{\langle \psi_{\mathbf{k}',s'}(\mathbf{r}_j) | \psi_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}_j) \rangle}, \quad (8)$$

где r_0 – классический радиус электрона, а черта над матричным элементом обозначает усреднение по атомам в элементарной ячейке и фононам. Отметим, что формула (7) справедлива, если мы интересуемся вкладом лишь звуковых фононов.

Для расчета по формуле (6) необходимо еще определить состояния $\psi_{\mathbf{k},s}$ и $\psi_{\mathbf{k}',s'}$, между которыми происходит переход. Обычно эти состояния задаются в виде плоских волн. Что касается начального состояния $\psi_{\mathbf{k},s}$, то за счет когерентной части взаимодействия оно преобразуется в состояние вида (3). Конечное состояние $\psi_{\mathbf{k}',s'}$ в нашем случае представлено рассеянной волной, выходящей из кристалла с волновым вектором \mathbf{k}' . В подавляющем большинстве случаев, когда используется формула (6), для вычисления матричных элементов оператора U обычно берется комплексно сопряженное к данному состоянию. Однако в данном случае возникает некая тонкость: невозможно найти исходное состояние в рамках динамической теории, которое соответствовало бы не падающему, а выходящему из кристалла излучению. Эта проблема решается с помощью метода, предложенного Зоммерфельдом еще в 1931 г. и описанного подробно в [22]. Вместо комплексно сопряженного к $\psi_{\mathbf{k}',s'}$ состояния необходимо использовать *время-обращенное состояние* $\psi_{\mathbf{k}',s'}^-$ (в обозначениях [22]). При этом выходящая волна переходит во входящую волну, для которой можно провести расчет волновых полей в кристалле в полной аналогии со случаем падающей волны \mathbf{k} (см. формулы (2) и (3)). Так как большая часть неупруго рассеянных волн находится вдали от условий Брэгга, то вместо формулы (3) можно использовать упрощенную формулу

$$\mathbf{D}^-(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\eta}_{s'} \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\kappa z \chi_0 / (2\gamma'_h)]. \quad (9)$$

Используя формулы (3) и (6)–(9), нетрудно путем довольно длинных, но несложных в своей основе преобразований получить выражение для коэффициента отражения рентгеновских лучей, соответствующего НКР на фононах, которое в нашем случае трехволно-

вой дифракции в компланарной геометрии для слабого рефлекса KDP(280) можно записать в следующем виде:

$$P_{280}^{(ine)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\kappa^2}{4\gamma_0\gamma_{280}} \frac{1}{\Gamma} \sum_l |C_{280}\chi_{280}(\xi_l \mathbf{K}_{280}) + d_{420}C_{260}\chi_{260}(\xi_l \mathbf{K}_{260})|^2 \frac{k_B T}{(2\pi)^2 \rho} \iint \frac{dq_x dq_y}{c_{\mathbf{q},l}^2 q^2}, \quad (10)$$

где $C_h = (\boldsymbol{\eta}_0 \boldsymbol{\eta}_h)$ – поляризационные множители (здесь и у коэффициента d_{420} опущены индексы поляризации s), $c_{\mathbf{q},l}$ – скорость звука фонона, T – температура, x и y – координаты на поверхности кристалла,

$$\Gamma = \kappa \left(\frac{2\text{Im}(\varepsilon^{(1)})}{\gamma_0} - \frac{\text{Im}(\chi_0)}{\gamma_{280}} \right). \quad (11)$$

Расчеты коэффициентов $\varepsilon^{(1)}$ и d_{420} должны проводиться по уравнениям динамической теории, а интегралы по \mathbf{q} необходимо брать с учетом анизотропии упругих констант в кристалле KDP. Для сравнения расчетных данных с экспериментальными необходимо провести усреднение по кривой отражения от кристалла-монокроматора, дисперсии, двум поляризациям падающего излучения и углу ψ в полной аналогии с формулой (5).

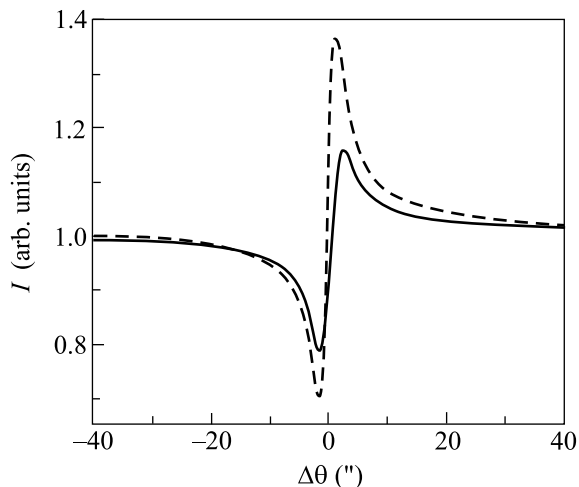


Рис.4. Форма нормированных кривых дифракционного отражения от плоскостей (280) кристалла KDP для чисто упругого рассеяния рентгеновских лучей (штриховая линия) и неупругого когерентного рассеяния на фононах (сплошная линия)

На рис.4 представлены результаты такого рода расчетов формы кривых качания для отражения (280) от кристалла KDP, соответствующие упругому и неупругому рассеянию. Видно, что интерференционная картина наблюдается для обоих каналов рассеяния, причем сам факт наличия интерференции

для НКР на фононах непосредственно следует из формулы (10). В рассматриваемом конкретном случае интерференционные картины похожи, хотя амплитуда интерференционной особенности для неупругого рассеяния несколько меньше, чем для чисто упругого рассеяния. Однако, если в случае упругого рассеяния характер интерференционной картины полностью определяется триплетной фазой (1), то в случае неупругого рассеяния существенную роль играют соотношения между векторами обратной решетки, которые вовлечены в процесс многоволновой дифракции (см. формулу (10)).

Что же касается сравнения с экспериментом, то, как видно на рис.3, результирующая теоретическая кривая качания для отражения (280), рассчитанная с учетом вкладов от упругого и неупругого каналов рассеяния, уже довольно хорошо описывает экспериментальные данные. При этом средний (по угловому интервалу вблизи угла Брэгга) вклад НКР на фононах составляет порядка $\sim 12\%$ от суммарной интенсивности отражения. Вообще говоря, можно найти примеры, когда НКР проявляет себя на кривых отражения гораздо более сильно, чем это имеет место в рассмотренном выше случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 00-02-16620) и Благотворительного фонда содействия отечественной науке.

1. S.-L. Chang, *Multiple diffraction of X-rays in crystals*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984.
2. K. Hümmer and H.W. Billy, *Acta Cryst.* **A38**, 841 (1982).
3. B. Post, *Acta Cryst.* **A39**, 711 (1983).
4. Э.К. Ковьев, В.И. Симонов, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 244 (1986).
5. Q. Shen and R. Colella, *Acta Cryst.* **A44**, 17 (1988).
6. S.-L. Chang, H.E. King, M.-T. Huang, and Y. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3113 (1991).
7. A. Yu. Kazimirov, M. V. Kovalchuk, I. Yu. Kharitonov et al., *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1019 (1992).
8. А.Ю. Казимиров, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, *Кристаллография* **39**, 258 (1994).
9. M. V. Kovalchuk, A. Kazimirov, V. Kon et al., *Physica* **B221**, 445 (1996).
10. E. Weckert and K. Hümmer, *Acta Cryst.* **A53**, 108 (1997).
11. W.H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*, New York, J.Wiley & Sons, 1945.
12. А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов, *Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев*, М.: Наука, 1989.

13. K. D. Rouse and M. J. Cooper, *Acta Cryst.* **A25**, 615 (1969).
14. M. Sakata and J. Harada, *Acta Cryst.* **A32**, 426 (1976).
15. А. М. Афанасьев, М. В. Ковальчук, Э. Ф. Лобанович и др., *Кристаллография* **26**, 28 (1981).
16. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Р. М. Имамов, А. А. Ломов, *Кристаллография* **46**, 781 (2001).
17. А. В. Зозуля, М. В. Ковальчук, В. В. Лидер, Л. В. Самойлова, *Поверхность* (2002), в печати.
18. Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-rays in crystals*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1978.
19. А. М. Афанасьев, Ю. Коган, and F. N. Chukhovskii, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 287 (1968).
20. R. Köhler, W. Möhling, and H. Peibst, *Phys. Stat. Sol.* **B61**, 173 (1974).
21. А. М. Афанасьев and S. L. Azizian, *Acta Cryst.* **A37**, 125 (1980).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Физматгиз, 1963.