Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 10, с. 651 – 656 © 2019 г. 25 мая

О динамической рентгеновской дифракции в кристаллах, промодулированных акустической волной

В. И. Пунегов[1)]

Физико-математический институт Федерального исследовательского центра
"Коми научный центр" Уральского отделения РАН, 167982 Сыктывкар, Россия

Поступила в редакцию 2 апреля 2019 г.
После переработки 2 апреля 2019 г.
Принята к публикации 16 апреля 2019 г.

Выполнено последовательное рассмотрение динамического рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах, промодулированных акустической волной. Исследована дифракция в случаях пространственно однородной амплитуды ультразвука в объеме кристалла и поверхностной волны Релея. Показано, что для однородной акустической волны профили дифракционных порядков соответствуют традиционным брэгговским пикам. Для больших амплитуд поверхностной акустической волны наблюдается эффект расщепления максимумов дифракционных порядков, вызванный интерференцией рентгеновских лучей из-за изменения упругих деформаций по глубине приповерхностной области кристалла.

DOI: 10.1134/S0370274X19100023

1. Введение. Первый эксперимент в рамках высокоразрешающей трехосевой рентгеновской дифракции от кристалла, промодулированного поверхностной акустической волной (ПАВ) показал, что наряду с основным (нулевым) дифракционным порядком возникают побочные сателлиты с необычными по форме кривыми дифракционного отражения (КДО) [1]. При достаточно сильной ультразвуковой модуляции основной пик и ближайшие порядки не соответствовали традиционным брэгговским пикам, их профили в центральной части имели провал, или, иными словами, дифракционные максимумы испытывали расщепление.

В научной литературе предлагались модели возникновения как дифракционных порядков [2, 3], так и расщепления дифракционных профилей сателлитов [4] в процессе рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах, подвергнутых воздействию ультразвука. Однако эти физические интерпретации [2–4] являются ошибочными. Так, в [2] появление сателлитов объясняют наклоном отражающих атомных плоскостей, а в [3] возникновением в приповерхностном слое кристалла областей, ответственных за тот или иной дифракционный порядок. Такая интерпретация не согласуется с тем фактом, что латеральные сателлиты возникают и в результате дифракции на кристаллах с прямоугольным поверхностным рельефом [5], и с доменной структурой [6] и даже с периодически распределенными дислокациями [7], где наклоны отражающих атомных плоскостей вовсе отсутствуют. Явно ошибочной также является интерпретация расщепления дифракционных профилей сателлитов [4], основанная на возникновении в кристалле под воздействием поверхностной акустической волны "семейства псевдоплоскостей". Ранее на ошибочность такой трактовки в рамках кинематического приближения было указано в [8]. Поэтому целью настоящей работы является последовательное и полное теоретическое исследование динамической дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, промодулированных ультразвуковой волной.

2. Основные уравнения динамической теории дифракции на кристалле с периодической деформацией решетки. Будем исходить из двумерных уравнений дифракции в декартовой системе координат $x0z$ [9], которые в результате фурье-преобразований амплитуд рентгеновских волн могут быть представлены в виде одномерных интегро-дифференциальных уравнений [10, 11]. Обозначим $u_z(x,z)$ проекцию вектора периодических упругих решеточных смещений на направление вектора обратной решетки отражающих атомных плоскостей, при этом $u_z(x+\Lambda,z) = u_z(x,z)$, где Λ – период латеральной модуляции кристалла (рис. 1). В этом случае фазовый фактор $\exp(ihu_z(x,z))$, присутствующий в уравнениях дифракции, где h – величина вектора обратной решетки отражающих атомных плоскостей, можно представить в виде ряда Фурье:

$$\exp(ihu_z(x,z)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n(z)\exp(in[2\pi/\Lambda]x). \quad (1)$$

[1)]e-mail: vpunegov@dm.komisc.ru

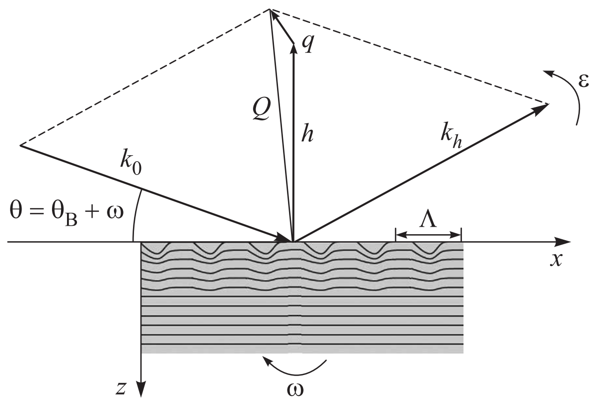

Рис. 1. Схематическое изображение рентгеновской дифракции в кристалле с латеральной периодической деформацией решетки

С учетом этого в рамках трехосевой рентгеновской дифрактометрии можно записать системы уравнений дифракции для главного пика ($n=0$) или произвольного сателлита с номером n ($n=\pm1,\pm2,\ldots$) в одномодовом приближении (без учета динамического взаимодействия между полями соседних дифракционных порядков) [12]

$$\begin{cases} \frac{\partial E_{0,n}(q_x,q_z;z)}{\partial z} = i[a_0 + (q_x - n\kappa_\Lambda)\cot\theta_B] \times \\ \times E_{0,n}(q_x,q_z;z) + ia_{-h}B_n(z)E_{h,n}(q_x,q_z;z), \\ -\frac{\partial E_{h,n}(q_x,q_z;z)}{\partial z} = i[a_0 + (q_x - n\kappa_\Lambda)\cot\theta_B - q_z] \times \\ \times E_{h,n}(q_x,q_z;z) + ia_h B_n^*(z)E_{0,n}(q_x,q_z;z), \end{cases} \quad (2)$$

где $E_{0,h,n}(q_x,q_z;z)$ – амплитуды проходящей и дифракционной рентгеновской волны, $a_0=\pi\chi_0/(\lambda\gamma_0)$, $a_{h,\bar h} = C\pi\chi_{h,\bar h}/(\lambda\gamma_{h,0})$, λ – длина волны рентгеновского излучения в вакууме, C – поляризационный фактор, $\chi_g = -r_0\lambda^2F_g/(\pi V_c)$ – фурье-компоненты рентгеновской поляризуемости для $g=0,h,\bar h$, V_c – объем элементарной ячейки, $r_0=e^2/(mc^2)$ – классический радиус электрона, e, m – заряд и масса электрона, F_g – структурный фактор, $\kappa_\Lambda = 2\pi/\Lambda$ – волновое число латеральной модуляции кристаллической решетки. Вблизи узла обратной решетки угловое распределение интенсивности рассеяния зависит от $\mathbf{q}=\mathbf{Q}-\mathbf{h}$, где $\mathbf{Q}=\mathbf{k_h}-\mathbf{k}_0$ – вектор рассеяния, $\mathbf{k_{0,h}}$ – волновые векторы падающего и отраженного излучения, $\mathbf{h}$ – вектор обратной решетки (рис. 1). Для симметричной брэгговской дифракции проекции вектора $\mathbf{q}$ в плоскости $x0z$ равны $q_x = k\sin\theta_B(2\omega-\varepsilon)$ и $q_z=-k\cos\theta_B\varepsilon$, которые в трехосевой схеме зависят от угловых параметров ω и ε [13], определяющих положение образца и анализатора. Коэффициенты латеральной модуляции в (1)

$$B_n(z) = \frac{1}{\Lambda}\int\limits_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp[i(hu_z(x,z)+\kappa_\Lambda nz)]dx, \quad (3)$$

определяющие интенсивность и форму профиля дифракционных порядков, зависят от типа периодических упругих атомных смещений $u_z(x,z)$. Следовательно, возникновение дифракционных сателлитов вызвано наличием *сверхпериода* Λ, превышающего период кристаллической решетки основной матрицы, и никаким образом не связано с наклоном отражающих атомных плоскостей.

В уравнениях (2) коэффициент a_0 отвечает за фотоэлектрическое поглощение рентгеновских лучей в среде. Наличие разности $q_x - n\kappa_\Lambda$ указывает на выполнение дифракции только при условии $q_x = n\kappa_\Lambda$ для дифракционного порядка с номером n, а изменение угловой переменной $q_z=-2k\cos\theta_B\omega$ соответствует ω-2θ сканированию в обратном пространстве. Далее отметим, что произведение $a_{-h}B_n(z)$ определяет характер рентгеновской дифракции. При коэффициенте $B_n(z)\approx 1$ для всех значений координаты z имеет место динамическая дифракция, а в случае $B_n(z)\ll 1$ осуществляется переход к кинематическому приближению.

3. Дифракция плоской рентгеновской волны. Пусть фронт падающей рентгеновской волны на кристалл неограничен в латеральном направлении вдоль оси x (дифракция плоской рентгеновской волны). Поскольку уравнения (2) описывают дифракцию в обратном пространстве, граничные условия запишутся как $E_{0,n}(q_x,q_z;z=0)=2\pi\delta(q_x-n\kappa_\Lambda)$, где $\delta(q_x-n\kappa_\Lambda)$ – дельта функция Дирака. Если толщина кристалла l_z, тогда для дифракционной волны $E_{h,n}(q_x,q_z;z=l_z)=0$.

Если латеральная модуляция не зависят от координаты z, т.е. фазовый фактор периодической деформации зависит только от координаты x

$$\exp(ihu_z[x]) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \exp(in[2\pi/\Lambda]x),$$

тогда фурье-коэффициенты

$$B_n = \frac{1}{\Lambda}\int\limits_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2}\exp[i(hu_z(x)+\kappa_\Lambda nx)]dx$$

являются постоянными величинами. В этом случае уравнения (2) допускают аналитическое решение

$$E_{0,h,n}(q_x,q_z;z) = 2\pi\mathrm{E}_{0,h,n}(q_z;z)\delta(q_x-n\kappa_\Lambda), \quad (4)$$

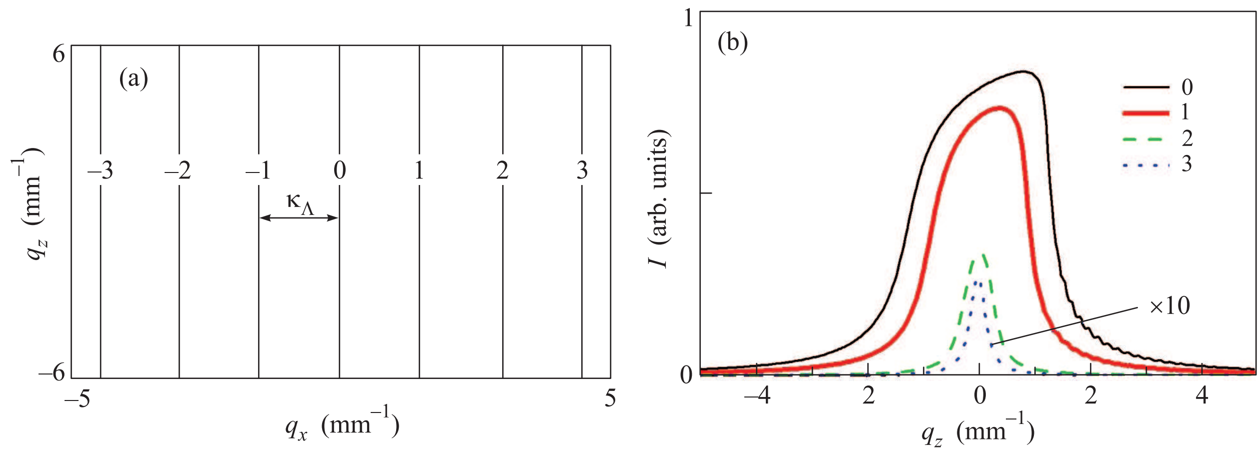

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Карта RSM от кристалла с латеральной периодической деформацией решетки ($\Lambda = 4$ мкм) в случае дифракции плоской рентгеновской волны. (b) – профили кривых отражения основного максимума и трех ближайших сателлитов в случае синусоидальной модуляции с амплитудой $u_0 = 0.05$ нм

где амплитуды проходящей $E_{0,n}(q_z; z)$ и дифракционной $E_{h,n}(q_z; z)$ рентгеновской волны в режиме ω-2θ сканирования имеют вид

$$E_{0,n}(q_z; z) = \tag{5}$$

$$= \frac{\xi_{n,1}\exp(i\xi_n l_z) - \xi_{n,2}\exp(i\xi_n z)}{Q_n}\exp(i[a_0 + \xi_{n,2}]z),$$

$$E_{h,n}(q_z; z) = \tag{6}$$

$$= a_h B_n^* \frac{\exp(i\xi_n l_z) - \exp(i\xi_n z)}{Q_n}\exp(i[a_0 + \xi_{n,2}]z).$$

Здесь $\psi = 2a_0 - q_z$, $\xi_n = \sqrt{\psi^2 - 4B_n B_n^* a_h a_{\bar{h}}}$, $\xi_{n,1,2} = (-\psi \pm \xi_n)/2$, $Q_n = \xi_{n,1}\exp(i\xi_n l_z) - \xi_{n,2}$. Амплитудные коэффициенты отражения (АКО) $R_n(q_x, q_z) = E_{h,n}(q_z; z = 0)\delta_{q_x, n\kappa_\Lambda}$ и прохождения (АКП) $T_n(q_x, q_z) = E_{0,n}(q_z; z = l_z)\delta_{q_x, n\kappa_\Lambda}$, следуют из (5) и (6), $\delta_{q_x, n\kappa_\Lambda} = \begin{cases} 1, & q_x = n\kappa_\Lambda, \\ 0, & q_x \neq n\kappa_\Lambda \end{cases}$ – символ Кронекера. Нормированная интенсивность рассеяния (коэффициент отражения) произвольного дифракционного порядка есть $I_n(q_x, q_z) = |R_n(q_x, q_z)|^2$. Полный коэффициент отражения от кристалла с латеральной периодической деформацией решетки с учетом всех дифракционных порядков запишется в виде суммы

$$I_h(q_x, q_z) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} I_n(q_x, q_z). \tag{7}$$

Таким образом, в случае падающей плоской рентгеновской волны на поверхность латерально модулированного кристалла, карта распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве (Reciprocal Space Maps – RSM) имеет вид чередующихся бесконечно узких линий дифракционных порядков, расположенных на расстоянии $\kappa_\Lambda = 2\pi/\Lambda$ относительно друг друга (рис. 2a). Для пространственно ограниченных рентгеновских пучков дифракционные полосы на картах RSM уширяются в зависимости от размера волнового фронта падающего и отраженного излучения [10, 11].

Если периодическая латеральная деформация зависит от координаты z, уравнения (2) не имеют аналитического решения. В этом случае следует использовать численные методы или решать задачу рентгеновской дифракции с использованием рекуррентных соотношений [11, 14]. Последний вариант наиболее перспективен, поскольку представляя кристалл в виде элементарных слоев, в пределах которых фурье-коэффициенты B_n являются постоянными величинами, можно воспользоваться аналитическим решением (6).

В случае идеального кристалла АКО $R(q_x, q_z) \propto \propto a_n$, где $a_h \propto \chi_h$ характеризует рассеивающую способность среды в условиях рентгеновской дифракции. Для модулированной структуры $R_n(q_x, q_z) \propto \propto a_h|B_n(z)|$, где $0 \leq |B_n(z)| \leq 1$. Следовательно, коэффициенты $|B_n(z)|$ *определяют изменения рассеивающей способности по глубине кристалла.*

4. Профили кривых отражения дифракционных порядков. Исследуем рентгеновскую дифракцию от кристалла, в котором под воздействием ультразвука формируются периодические поперечные упругие деформации. Во всех рассматриваемых случаях период модуляции $\Lambda = 4$ мкм, толщина кристалла 30 мкм, использованы данные σ-поляризованного рентгеновского $\mathrm{Cu}K_{\alpha 1}$ – излучения с длиной волны $\lambda = 1.54\,\text{Å}$.

Расчеты дифракции выполнены с применением формул (5)–(7) для однородной амплитуды ультразвуковой волны в кристалле и рекуррентных соотношений [11, 14] для ПАВ. В численном моделировании использованы физические величины, соответствующие (104) отражению от 127° Y′-среза кристалла $\mathrm{LiNbO_3}$. Угол Брэгга для данного отражения составляет 16.35 угл. град., межплоскостное расстояние $d_{104} = 2.7363\,\text{Å}$, фурье-компоненты рентгеновской поляризуемости $\chi_0 = (-2.71 + i0.1055) \cdot 10^{-5}$, $\chi_h = (-1.237 + i0.0997) \cdot 10^{-5}$ [15]. Сначала рассмотрим модель, описывающую кристаллические атомные смещения в виде $u_z(x) = u_0 \sin(\kappa_\Lambda x)$. В этом случае фурье-коэффициенты B_n не будут зависеть от координаты z и представляют собой функции Бесселя $B_n = J_n(u_0) = \frac{1}{\Lambda} \int\limits_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp[(hu_0 \sin(\kappa_\Lambda x) + \kappa_\Lambda n x)] dx$. Для амплитуды модуляции $u_0 = 0.05$ нм значения функций Бесселя основного максимума и трех ближайших дифракционных порядков составляют $J_0 = 0.697$, $J_1 = 0.485$, $J_2 = 0.147$, $J_3 = 0.029$. На рисунке 2b показаны КДО основного максимума и трех ближайших сателлитов. Согласно значениям функций Бесселя, для $n = 0$, 1 имеет место незначительное уменьшение рассеивающей способности среды $a_h|J_n(z)|$, поэтому КДО от этих дифракционных порядков имеет вид кривых Дарвина. Для более дальних сателлитов значения функций Бесселя малы и профили кривых отражения соответствуют кинематическому приближению.

Если амплитуда модуляции увеличена в два раза ($u_0 = 0.1$ нм), функции Бесселя принимают значения $J_0 = 0.058$, $J_1 = 0.541$, $J_2 = 0.413$, $J_3 = 0.179$. Не трудно видеть, что рассеивающая способность главного максимума резко упала, поэтому для $n = 0$ и $n = 3$ имеет место кинематическая дифракция. С другой стороны, КДО первого и второго сателлита имеют контуры кривой Дарвина, что характеризует динамическую дифракцию (рис. 3a).

Наконец, рассмотрим случай сильной акустической модуляции ($u_0 = 0.4$ нмм), для которого значения функций Бесселя $J_0 = -0.133$, $J_1 = 0.220$, $J_2 = 0.181$, $J_3 = -0.141$. Из-за большой амплитуды ультразвуковой волны кристаллическая решетка сильно деформирована, что отразилось на характере дифракции. КДО для всех дифракционных порядков соответствуют кинематическому приближению (рис. 3b). Таким образом, если амплитуда модуляции, независимо от ее величины, не изменяется по глубине кристалла, кривые дифракционного отражения имеют “классически” вид. Никаких искажений, тем более расщеплений профилей дифракционных максимумов не наблюдается.

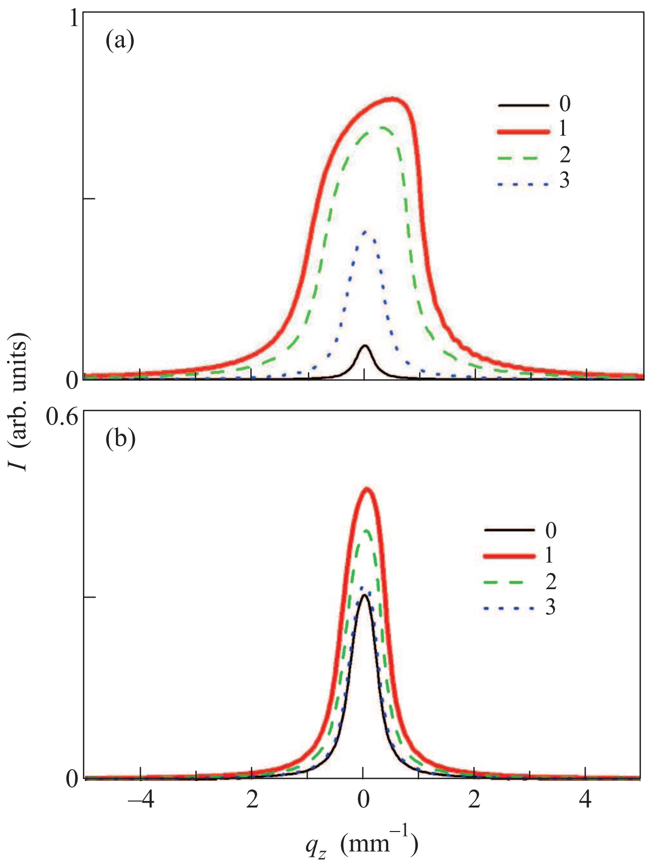

Рис. 3. (Цветной онлайн) Профили КДО основного максимума и трех ближайших сателлитов для синусоидальной амплитуды модуляции: (a) – $u_0 = 0.1$ нм; (b) – $u_0 = 0.4$ нм

Перейдем к рассмотрению дифракции рентгеновских лучей на кристалле, промодулированном поверхностной акустической волной с атомным полем упругих смещений вида $u_z(x, z) = u_z(z) \sin(\kappa_\Lambda x)$. Для релеевской акустической волны профиль $u_s(z)$ показан в работе [1]. В этом случае деформациям подвергается не весь объем кристалла, а только его приповерхностная область. Для дифракционных порядков эта область описывается функциями Бесселя $J_n(z) = J_n(u_s[z])$.

В случае относительно слабой ультразвуковой модуляции ПАВ ($u_0 = 0.1$ нм) профили КДО дифракционных порядков показаны на рис. 4a. Изменения рассеивающей способности приповерхностной области кристалла определяются функциями Бесселя $|J_n(z)|$ (рис. 4b). Для главного пика

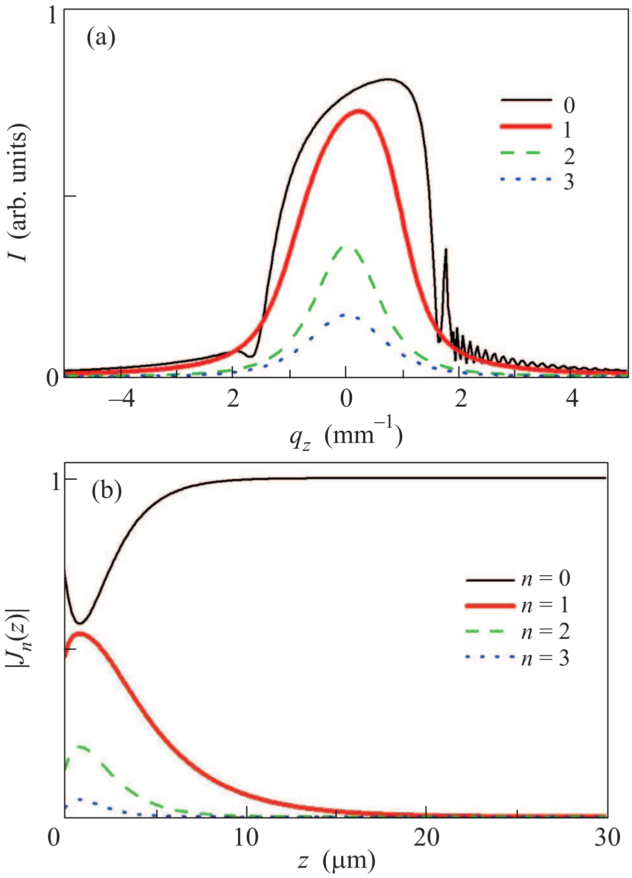

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Профили КДО основного максимума и трех ближайших сателлитов для кристалла, промодулированного ПАВ с максимальной амплитудой модуляции $u_0 = 0.1$ нм. (b) – Изменения функций $|J_n(z)|$ по глубине кристалла

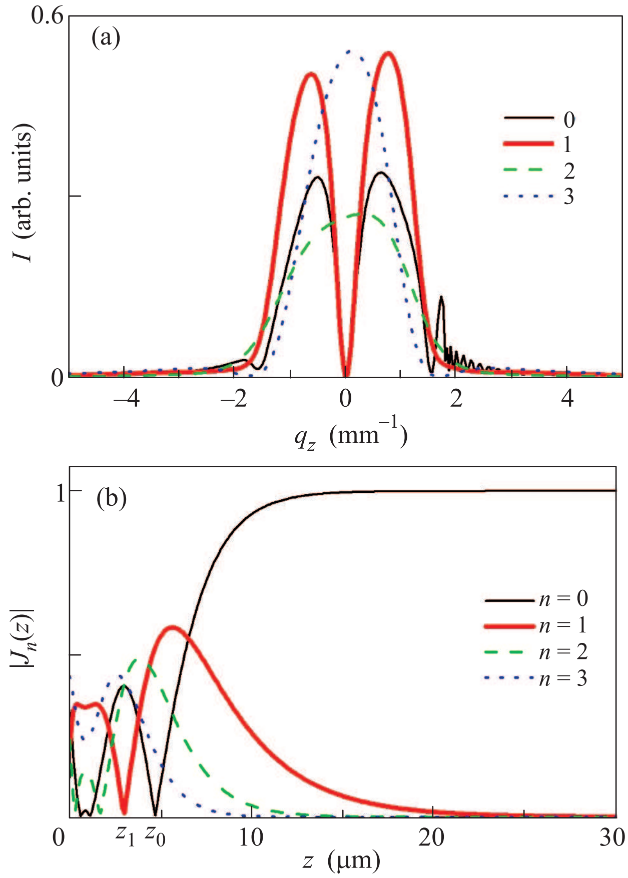

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Профили КДО основного максимума и трех ближайших сателлитов для кристалла, промодулированного ПАВ с максимальной амплитудой модуляции $u_0 = 0.4$ нм. (b) – Изменения функций $|J_n(z)|$ по глубине кристалла

эти изменения незначительны, поэтому КДО имеет вид кривой Дарвина с боковыми осцилляциями, вызванными вариацией $|J_0(z)|$ по глубине z. Рассеивающая способность первого сателлита охватывает относительно большой объем приповерхностной части кристалла по сравнению с более дальними дифракционными порядками (рис. 4b), поэтому его интенсивность заметно сильнее, чем кинематические максимумы для $n = 2$, 3 (рис. 4a).

В случае большой амплитуды ПАВ ($u_0 = 0.4$ нм) профили КДО дифракционных порядков показаны на рис. 5a, а соответствующие изменения рассеивающей способности приповерхностной области кристалла на рис. 5b. Профили главного пика и первого сателлита имеют характерные расщепления, которые наблюдались в экспериментальных измерениях [1]. Эти расщепления в [4] объяснялись возникновением отражающих "псевдоплоскостей" с большим угловым наклоном в результате формирования упругих деформаций кристаллической решетки. Однако, как показано на рис. 3b, сильные однородные периодические деформации в объеме кристалла не приводят к расщеплениям дифракционных пиков. Согласно рис. 5b, профили $|J_0(z)|$ и $|J_1(z)|$ делят приповерхностную область кристалла на два дифракционных участка, между которыми в точках z_0 и z_1 рассеивающая способность обращается в нуль. Интерференция отраженных рентгеновских волн от этих участков приводит к расщеплению профилей КДО главного пика и первого сателлита.

Таким образом, последовательное теоретическое рассмотрение динамической дифракции в структурах, промодулированных ПАВ показало, что разнообразие профилей дифракционных порядков при больших амплитудах ультразвука связано не с сильным изгибом атомных плоскостей (формированием "семейства псевдоплоскостей"), а с изменением периодических упругих деформаций по глубине кристалла. Также отметим, что уравнения типа (2) описывают динамическую дифракцию в кристаллах с вариацией электронной плотности (химического состава) по его глубине без изменений параметров кристаллической решетки. К данной категории также относятся структуры, в которых по толщине изменяется концентрация и размеры дефектов (статический фактор Дебая–Валлера) [16].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (проект # 18-10-2-23) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 17-02-00090-а).

---

1. V. I. Punegov, Ya. I. Nesterets, and D. V. Roshchupkin, J. Appl. Cryst. **43**, 520 (2010).
2. M. V. Kovalchuk, S. A. Grigorian, and V. L. Nosik, Nucl. Instrum. Methods Phys. Research A **470**, 189 (2001).
3. R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon, and D. Roshchupkin, Phys. Rev. B **64**, 134108 (2001).
4. I. A. Schelokov, D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, and R. Tucoulou, J. Appl. Cryst. **37**, 52 (2004).
5. V. V. Aristov, A. I. Erko, A. Yu. Nikulin, and A. A. Snigirev, Opt. Commun. **58**, 300 (1986).
6. M. Bazzan, C. Sada, N. Argiolas, A. C. Busacca, R. L. Oliveri, S. Stivala, L. Curcio, and S. Riva Sanseverino, J. Appl. Phys. **106**, 104121 (2009).
7. E. Wintersberger, N. Hrauda, D. Kriegner, M. Keplinger, G. Springholz, J. Stangl, G. Bauer, J. Oswald, T. Belytschko, C. Deiter, F. Bertram, and O. H. Seeck, Appl. Phys. Lett. **96**, 131905 (2010).
8. В. И. Пунегов, Письма в ЖТФ **29**(19), 52 (2003) [V. I. Punegov, Tech. Phys. Lett. **29**, 815 (2003)].
9. S. Takagi, Acta Cryst. **15**, 1311 (1962).
10. V. I. Punegov, K. M. Pavlov, A. V. Karpov, and N. N. Faleev, J. Appl. Cryst. **50**, 1256 (2017).
11. В. И. Пунегов, ЖЭТФ **154**, 248 (2018) [V. I. Punegov, JETP **127**, 210 (2018)].
12. В. И. Пунегов, Д. В. Рощупкин, Кристаллография **57**, 29 (2012) [V. I. Punegov and D. V. Roshchupkin, Crystallography Reports **57**, 24 (2012)].
13. В. И. Пунегов, УФН **185**, 449 (2015) [V. I. Punegov, Physics-Uspekhi **58**, 419 (2015)].
14. В. И. Пунегов, ЖЭТФ **156**(1) (2019) (в печати).
15. S. Stepanov and R. Forrest, J. Appl. Cryst. **41**, 958 (2008).
16. В. И. Пунегов, Письма в ЖТФ **20**(2), 25 (1994) [V. I. Punegov, Tech. Phys. Lett. **20**, 58 (1994)].