

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ДВУХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ДИФРАКТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. В. Г. Кон^{1,2}, П. А. Просеков^{1,2,*}, А. Ю. Серегин^{1,2}, А. Г. Куликов^{1,2,**},
Ю. В. Писаревский^{1,2}, А. Е. Благов^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: p.prosekov@gmail.com

**E-mail: ontonic@gmail.com

Поступила в редакцию 27.09.2017 г.

После доработки 27.09.2017 г.

Принята к публикации 23.11.2017 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования новой схемы метода двухволновой рентгеновской дифрактометрии на станции “Рентгеновская кристаллография и физическое материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения, в которой кроме стандартного двухкристального монохроматора используется узкая щель перед образцом. Измерения выполнены для отражений 111 и 311 Si в монохроматоре и 111 и 220 Si в кристалле-образце. Показано, что в такой схеме можно получить “почти собственную” кривую дифракционного отражения даже в симметричном случае дифракции, если угол Брэгга для монохроматора в 2 раза и более превышает угол Брэгга для кристалла-образца. Экспериментальные результаты хорошо совпадают с теорией.

DOI: 10.1134/S0023476119010144

ВВЕДЕНИЕ

Станция “Рентгеновская кристаллография и физическое материаловедение” (РКФМ) Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ) [1] в стандартной конфигурации имеет двухкристальный монохроматор, который не изменяет направление падающего пучка, а также двумерную щель, установленную после монохроматора и ограничивающую пучок в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Пучок падает на кристалл-образец, и отраженный пучок попадает в детектор (рис. 1). В общем случае углы Брэгга

при отражении пучка от кристаллов монохроматора и образца не совпадают, т.е. схема дисперсионная.

Как известно из теории метода двухкристальной рентгеновской дифрактометрии [2], для того чтобы в дисперсионной схеме получить “почти собственную” кривую дифракционного отражения (КДО) кристалла-образца, рентгеновский пучок должен быть монохроматизирован, т.е. иметь очень узкий спектр частот. Лабораторные источники характеристического излучения (рентгеновские трубки) таким спектром не обла-

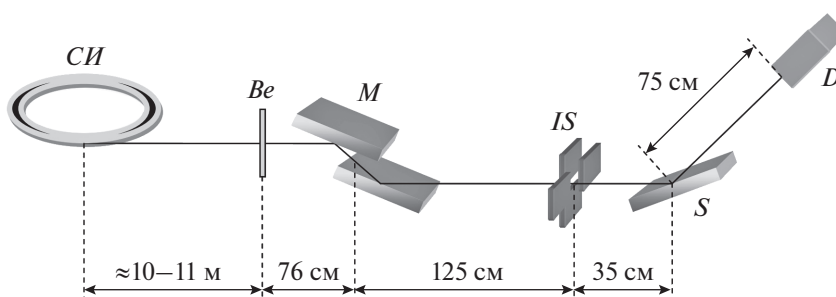


Рис. 1. Схема эксперимента: СИ – источник синхротронного излучения, Ве – бериллиевое окно, М – монохроматор, IS – двумерная щель, S – кристалл-образец, D – детектор.

Основные параметры станции РКФМ КИСИ

Излучатель	Поворотный магнит
Монохроматор	Двухкристальный, две пары кристаллов. Возможна установка пары Si(111) или Si(311).
Диапазон значений энергии	5–40 кэВ
Минимальный шаг изменения энергии	≈0.25 эВ
Энергетическое разрешение $\Delta E/E$	10^{-4} – 10^{-3}
Угловая расходимость	Вертикальная $\sim 10^{-4}$ рад, горизонтальная $\sim 10^{-3}$ рад
Гониометр	Пятикружный, оснащен датчиками точного положения, минимальный шаг 0.7 угл. с; три линейные оси перемещения столика образца; двухкружный узел кристалла-анализатора
Интенсивность	10^8 – 10^9 в 1 мм^2 поперечного сечения пучка
Система автоматизированного управления экспериментом	SPEC

дают, поэтому в лабораторных экспериментах для указанной выше цели всегда используется бездисперсионная схема. А в случае дисперсионной схемы, например, при исследовании компланарной трехволновой (или квазимноговолновой) дифракции в парателлурите (TeO_2) [3, 4] КДО кристалла-образца оказывается сильно уширенной.

Синхротронное излучение (СИ) имеет очень широкий спектр, который с точки зрения рентгеновской дифракции можно считать бесконечным. Для ограничения спектра используется щель. Однако из результатов первого эксперимента с использованием СИ по исследованию трехволновой компланарной дифракции в TeO_2 [5] следует, что полуширина КДО в случае слабого рефлекса все равно намного больше теоретического значения.

Экспериментально определено, что замена монохроматора с целью увеличения угла Брэгга при отражении пучка от его кристаллов, а также использование более узкой щели размером ~ 50 мкм (что в несколько раз меньше по сравнению со щелью в [5]) позволяют значительно уменьшить полуширину КДО кристалла-образца. Это стимулировало разработку точной теории для такой схемы метода двухкристальной дифрактометрии [6].

Как следует из теории, при использовании симметричного отражения от монохроматора “почти собственную” КДО кристалла-образца

можно получить только при условии, если угол Брэгга при отражении от кристаллов монохроматора значительно (в 2 раза и более) превышает угол Брэгга при отражении от кристалла-образца и щель имеет оптимальные размеры.

В противном случае полуширина экспериментальной КДО может во много раз превышать “собственную” (теоретическую) полуширину КДО кристалла-образца, и это никак не связано с качеством кристалла, а определяется свойствами оптической схемы.

С целью проверки новой теории [6] в настоящей работе выполнены детальные экспериментальные исследования методом двухволновой дифрактометрии с использованием оптической схемы станции РКФМ КИСИ. Чтобы исключить увеличение полуширины КДО вследствие наличия дефектов в кристаллической структуре образца, в работе в качестве образца использован кристалл кремния высокого качества. При изготовлении монохроматора стандартно применяют кристаллы Si, но обычно выбирают отражения с низкими индексами Миллера 111. В настоящей работе использовали симметричные отражения 111 и 311 для двух монохроматоров и два отражения 111 и 220 для кристалла-образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТАНЦИЯ РКФМ КИСИ

Станция РКФМ расположена на выходе поворотного магнита (канал 4.6) большого накопительного кольца КИСИ-Курчатов в НИЦ “Курчатовский институт”. РКФМ является экспериментальной установкой, предназначенной для проведения исследований структуры материалов различными методами: дифрактометрии, рефлектометрии, картирования обратного пространства, стоячих рентгеновских волн, рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии поглощения. Важной спецификой станции является возможность исследования образцов в условиях внешних воздействий: электрического поля, ультразвуковой нагрузки.

За последние годы на РКФМ была проведена масштабная модернизация оборудования, позволившая значительно расширить экспериментальные возможности станции, параметры которой приведены в таблице. На текущий момент РКФМ включает в себя несколько функциональных модулей (рис. 2): блок входных щелей 1, блок монохроматизации 2, блок гониометра 5.

Блок входных щелей 1 состоит из датчика положения пучка во входном канале и вакуумных щелей с водяным охлаждением. Блок монохроматизации 2 объединяет в себе оборудование двухкристального монохроматора M с системой обратной связи производства FMB Oxford. При ис-

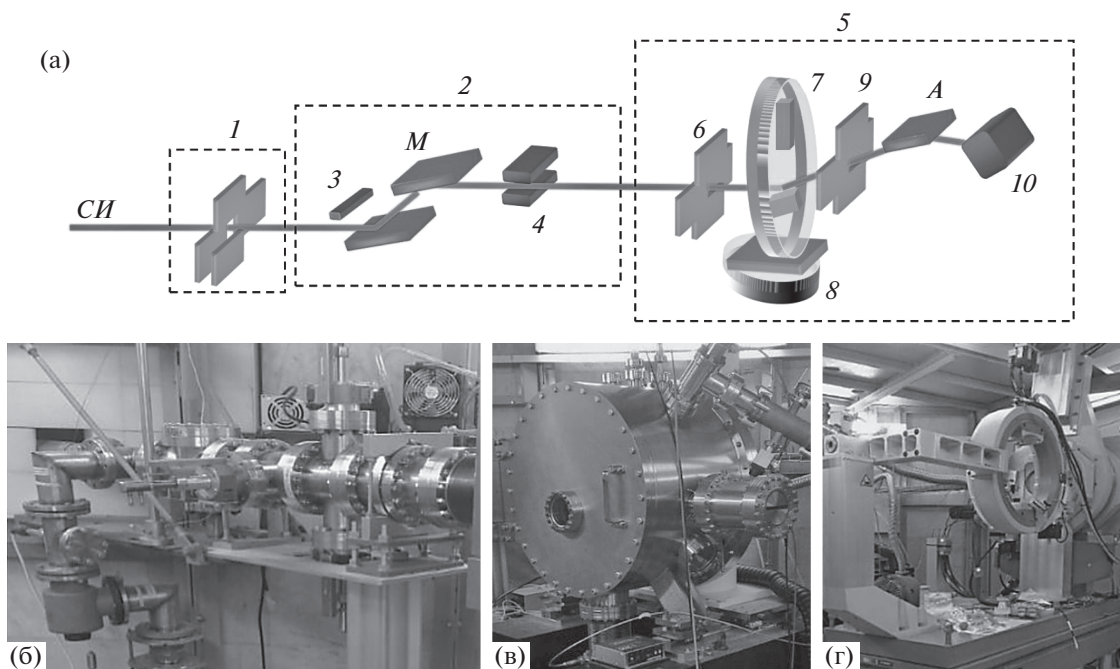


Рис. 2. Оптическая схема станции РКФМ КИСИ (а) и ее основные узлы: б – блок входных щелей, в – блок монохроматизации, г – блок гониометра: СИ – источник синхротронного излучения, 1 – блок двумерных входных щелей, 2 – блок монохроматизации, 3 – датчик пучка, 4 – ионизационная камера, 5 – блок гониометра, 6 – двумерная щель перед образцом, 7 – энергодисперсионный детектор, 8 – гониометр, 9 – двумерная приемная щель, 10 – детектор NaI, М – двукратный монохроматор Si(111) или Si(311), А – кристалл-анализатор.

пользовании пары кристаллов Si(111) или Si(311) реализована возможность изменять с шагом 0.25 эВ энергию пучка в диапазоне от 5 до 40 кэВ и сохранять неизменным его пространственное положение. Система обратной связи на основе измерения интенсивности на входе и выходе блока монохроматизации позволяет корректировать изменение угла наклона второго кристалла монохроматора относительно первого.

Блок гониометра 5 включает в себя коллимирующие щели б, ослабители пучка, многокружный гониометр 8, систему детектирования. На РКФМ установлен многокружный гониометр производства фирмы Huber с возможностью установки кристалла-анализатора А, что позволяет проводить прецизионные исследования рентгеновскими методами в широком угловом диапазоне. В систему детектирования входят: детектор NaI, энергодисперсионный детектор Amptek X-123, лавинный фотодиод FMB Oxford APD0005.

ТЕОРИЯ

Схема эксперимента показана на рис. 1. Перед тем, как пучок СИ попадает на кристалл-образец, он отражается кристаллами монохроматора и проходит через щель. Известно, что при двухволновой дифракции кристаллы изменяют пучок в обратном пространстве углов и частот, создавая

радугу аналогично призме. То есть для каждой частоты в спектре излучения выделяется угловое направление, которое удовлетворяет условию Брэгга. С другой стороны, щель никак не влияет на частоту излучения и ограничивает фронт волны в прямом пространстве.

Это создает определенные трудности при построении теории метода дифрактометрии в такой схеме эксперимента, поскольку необходимо в явном виде учитывать как поперечный размер источника, так и размер щели, а также расстояние от источника до щели. В [6] для получения относительно простой расчетной формулы были рассмотрены два приближения, касающиеся размера щели, а именно приближения малого и большого размеров.

В обоих случаях расчетные формулы представляют собой интеграл Фурье от произведения четырех функций, только функция щели в каждом приближении разная, а другие функции совпадают. Так, в приближении малого размера щели расчетная формула имеет вид

$$S(\theta_r) \propto \int dx G'_B([1 - M]x) G'_M(Mx) \times G'_C(x) G'_S(x) \exp(-iq_r x), \quad (1)$$

где $q_r = K\theta_r$, θ_r – угол качания кристалла-образца относительно направления падающего на него пучка, $K = \omega/c$ – волновое число, ω – средняя ча-

стога в спектре излучения, c – скорость света, $M = \text{tg } \theta_{\text{B2}} / \text{tg } \theta_{\text{B1}}$, где θ_{B1} – угол Брэгга для кристаллов монохроматора, θ_{B2} – угол Брэгга для кристалла-образца:

$$G'_{B,M,C,S}(x) = \int \frac{dq}{2\pi} G_{B,M,C,S}(q) \exp(iqx). \quad (2)$$

Здесь три функции в пространстве импульсов имеют простой физический смысл:

$$G_M(q) = |P_M^2(q)|^2, \quad G_C(q) = |P_C(q)|^2, \quad (3)$$

$$G_S(q) = |F(q)|^2,$$

где $P_M(q)$ – амплитуда дифракционного отражения (АДО) для одного кристалла монохроматора, $P_C(q)$ – АДО для кристалла-образца, $F(q) = (2/q)\sin(qx_0)$; x_0 – половина ширины щели в вертикальной плоскости дифракции. Заметим, что функция $G_C(q)$, равная квадрату модуля АДО, представляет собой “собственную” КДО кристалла-образца.

Что касается функции источника, то она может быть вычислена в аналитическом виде:

$$G'_B(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma_s^2 x^2\right), \quad \sigma_s = \frac{K\sigma_x}{l_0}, \quad (4)$$

где $\sigma_x = 54$ мкм – параметр гауссиана, моделирующего поперечный размер источника станции РКФМ в реальном пространстве, $l_0 = 13$ м – расстояние от источника до щели, значение соответствует станции РКФМ. Заметим, что функция $G'_S(x)$ также может быть вычислена в аналитическом виде:

$$G'_S(x) = 2x_0 \left(1 - \frac{|x|}{2x_0}\right) \theta(2x_0 - |x|), \quad (5)$$

где функция $\theta(x)$ равна единице при положительном аргументе и нулю при отрицательном.

Согласно формуле (1) щель искажает “собственную” КДО кристалла-образца при расчете экспериментальной кривой только в случае очень маленькой щели. При большой щели график функции (4) имеет большую полуширину и никак не влияет на результат. Но дело в том, что в случае большой щели эта формула не применима и нужно использовать другое приближение, в котором щель искажает “собственную” КДО как раз при большом размере щели и не портит при малом. Однако для симуляции измеренных экспериментальных результатов вполне достаточно расчетной формулы в приближении малого размера щели.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И СРАВНЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ

Экспериментальное исследование КДО проводилось для трех случаев: монохроматор Si, 311, образец Si, 111; монохроматор Si, 111, образец Si, 111; монохроматор Si, 111, образец Si, 220. В каждом

случае вертикальный размер щели варьировался и принимал следующие значения: 20, 50, 100, 200 и 500 мкм. Горизонтальный размер щели, согласно теории, на результат не влияет, но его иногда изменяли, чтобы скорректировать количество фотонов, регистрируемых детектором, так как при их большом количестве детектор может работать неправильно. Была выбрана энергия рентгеновских фотонов 12 кэВ. Ниже представлены результаты эксперимента и сравнения с теорией для всех трех случаев.

Случай Si, 311–Si, 111. С теоретической и практической точек зрения наиболее интересным является первый случай, т.е. для отражений с индексами 311 для монохроматора и 111 для образца. В этом случае параметр $M = 0.502$, и можно получить “почти собственную” КДО кристалла-образца. Согласно теории для указанных размеров щели результаты моделирования экспериментальной КДО изменяются очень мало, поскольку главной причиной искажения кривой является функция источника $G'_B(x)$. Наиболее сильно искажает щель минимального размера, но все равно меньше, чем функция источника.

Экспериментальные данные получали при повороте кристалла-образца на фиксированный угол с относительно большим шагом 0.0002° . Результат представлял собой набор значений числа фотонов для разных углов поворота кристалла. Оказалось, что в одних и тех же точках на КДО при разных размерах щели значения числа фотонов немного различаются, но это различие не изменяет средних параметров кривой. Оно объясняется в основном недостаточной стабильностью экспериментальной схемы, т.е. относительно слабой точностью поворота кристалла-образца на очень малые углы. Для сравнения экспериментальных результатов с теорией выбран вариант с размером щели 100 мкм. Расчетная кривая для этого случая и экспериментальные точки показаны на рис. 3.

Компьютерная программа для расчета теоретических кривых написана на языке ACL [7], в котором есть стандартный модуль расчета амплитуд дифракционного отражения по формулам [8]. Расчет интегралов Фурье проводился методом быстрого преобразования Фурье (FFT – Fast Fourier Transform) на сетке точек с постоянным шагом и с числом точек $2^{16} = 65536$. Интервал изменения аргумента x был равен $X = 512$ мкм. В соответствии с условиями метода FFT шаг сетки точек для аргумента q был равен $2\pi/X$ с тем же самым числом точек. Реально функции существенно изменяются на меньших интервалах, поэтому для графиков брали не все точки сетки, а лишь их центральную часть.

Как можно видеть на рис. 3, теория с хорошей точностью описывает эксперимент. В этом случае

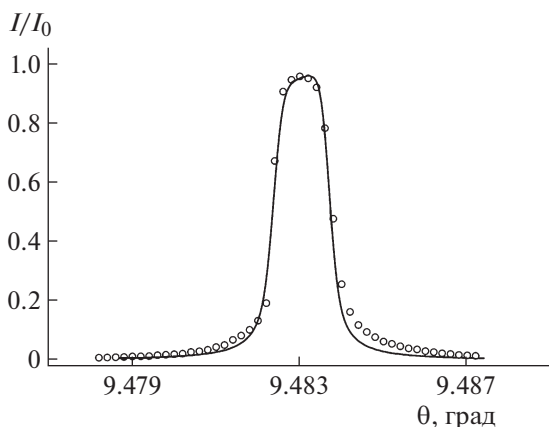


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) КДО в первом случае (отражения 311 для монокроматора и 111 для образца). Размер вертикальной щели 100 мкм. Экспериментальные значения нормированы таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение с расчетом.

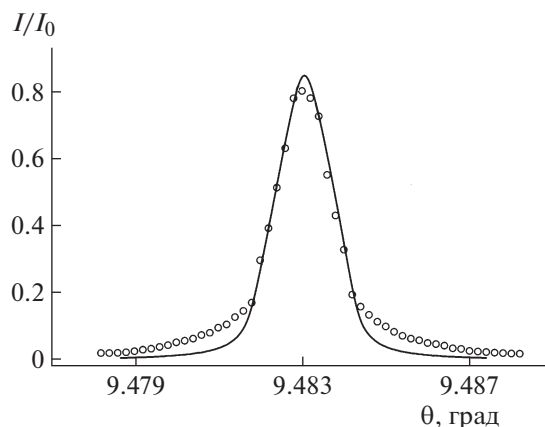


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) КДО во втором случае (отражения 111 для монокроматора и образца). Размер вертикальной щели 20 мкм. Экспериментальные значения нормированы таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение с расчетом.

получена “почти собственная” КДО с минимальным влиянием инструментальной функции, которое приводит лишь к сглаживанию вершины палатки Бормана и увеличению угла наклона вертикальных стенок. Полуширина экспериментальной КДО практически совпадает с расчетной.

Случай Si, 111–Si, 111. Результаты в случае отражений с индексами 111 для монокроматора и 111 для образца показаны на рис. 4. Для сравнения экспериментальных результатов с теорией выбран вариант с размером щели 20 мкм. В этом случае схема бездисперсионная, и, согласно теории, инструментальная функция для такой схемы совсем не зависит от размера щели при большом ее размере, и достаточно слабо зависит при средних размерах более 10 мкм.

Кривая имеет стандартный вид свертки двух одинаковых функций, похожих на прямоугольную функцию. Чисто прямоугольным функциям соответствует формула (5). Ее отличительной особенностью является треугольный вид в центральной части. Однако на хвостах кривой отличие от треугольной функции все же есть, так как хвосты “собственной” КДО кристалла тянутся на большие расстояния и убывают пропорционально функции θ^{-2} .

Экспериментальные точки хорошо совпадают с расчетом в центральной части, однако хвосты оказались чуть выше, причем заметно. Эту особенность теория не описывает. Возможно, это связано с какими-то дополнительными особенностями экспериментальной схемы, которые теория не учитывала.

Случай Si, 111–Si, 220. Результаты в случае отражений с индексами 111 для монокроматора и 220 для образца показаны на рис. 5. Для сравне-

ния экспериментальных результатов с теорией выбран вариант с размером щели 20 мкм. При этом условии схема дисперсионная и параметр $M = 1.672$. Согласно теории, в исследуемом случае монокроматор еще больше увеличивает полуширину экспериментальной КДО по сравнению с “собственной” КДО кристалла-образца, а также меняет ее форму.

Согласно теории [8] угловая полуширина W “собственной” КДО определяется формулой

$$W = \frac{2|\chi_h|}{\sin(2\theta_B)}, \quad (6)$$

где χ_h – компонента Фурье поляризуемости кристалла. Для отражения 220 в кремнии эта величина

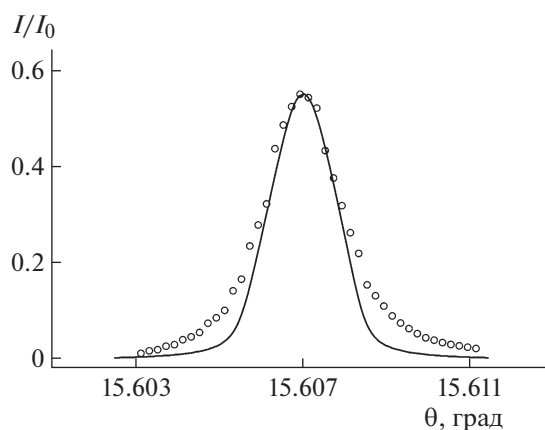


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) КДО в третьем случае (отражения 111 для монокроматора и 220 для образца). Размер вертикальной щели 20 мкм. Экспериментальные значения нормированы таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение с расчетом.

на равна $W = 13.8$ мкрад $= 0.00079^\circ$. На рис. 5 полуширина теоретической кривой равна 32.5 мкрад $= 0.00186^\circ$, т.е. более чем в 2 раза превышает полуширину “собственной” КДО. Одновременно уменьшается максимальная интенсивность отражения, так как теоретическая кривая рассчитывается из условия сохранения площади при расчете свертки.

Отметим, что экспериментальная кривая также идет выше теоретической на хвостах КДО, причем разница между экспериментом и теорией накапливается монотонно. Следовательно, теория хорошо описывает эксперимент и в этом случае.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Главным результатом работы является экспериментальное подтверждение вывода, который следует из теории, что в дисперсионной схеме с симметричным монохроматором и щелью оптимальных размеров возможно получение “почти собственной” КДО кристалла-образца даже с бесконечным спектром СИ. Интересно, что хотя лабораторные эксперименты в методе двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии проводились в течение многих десятков лет, такую схему никто и никогда не использовал.

В лабораторных экспериментах для получения “собственной” КДО стандартно использовали бездисперсионную схему с асимметричным отражением в монохроматоре и без щели, точнее, щель была очень большого размера. Одной из причин этого была малая светосила рентгеновских трубок. Бездисперсионная схема обеспечивает регистрацию более высокой интенсивности отражений, а узкая щель уменьшает интенсивность.

В работе показано, что бездисперсионная схема также может быть использована на источнике СИ, но в симметричном случае она приводит к искажению формы и ширины “собственной” КДО кристалла-образца. С другой стороны, использование асимметричного монохроматора не всегда удобно, так как он не способен работать со всем спектром СИ.

Возможность получения “почти собственных” КДО в дисперсионной схеме весьма полезна при

исследовании, например, трехволновой компланарной дифракции в различных кристаллах. Этим методом можно получить сразу две кривые двухволновой дифракции для разных отражений, а также исследовать динамическое взаимодействие двух отраженных пучков между собой. Для исследования отражений с высокими индексами Миллера необходимо использовать отражения от монохроматора с еще более высокими индексами.

Исследованная в работе схема может быть с успехом использована также при анализе структуры многослойных кристаллов (кристаллических структур), а также кристаллов с деформированным поверхностным слоем. В этом случае для решения обратной задачи принципиально важно иметь “почти собственную” КДО, форма которой искажена за счет деформаций или сложной структуры.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (007-ГЗ/Ч3363/26) в части «подготовки исследуемых образцов и проведения компьютерного моделирования» и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-29-14057 офи_м, 16-32-60120 мол_а_дк) в части “разработки рентгенодифракционных схем и методики исследований с использованием синхротронного излучения”. Эксперименты проводились с использованием уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения в НИЦ “Курчатовский институт” (соглашение № 14.619.21.0007, проект RFMEFI61917X0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/12016/12076/12083/index.shtml>
2. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
3. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 12.
4. Благов А.Е., Декапольцев М.В., Ковальчук М.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1133.
5. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2011. № 9. С. 12.
6. Кон В.Г. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 20.
7. <http://kohnvict.ucoz.ru/acl/acl.htm>
8. Kohn V.G. // Phys. Status Solidi. B. 2002. V. 231. P. 132.