

01;05

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей пористым кристаллом со сфероидальной формой пор

© В.И. Пунегов

Коми научный центр УРО РАН, Сыктывкар
E-mail: vpunegov@dm.komisc.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2012 г.

Разработана теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей пористым кристаллом со сфероидальной формой пор. Получены выражения для статического фактора Дебая–Валлера, собственной корреляционной функции и корреляционного объема. Проведено численное моделирование карт распределения диффузного рассеяния от кристаллов с порами в виде сфероида и прямоугольного параллелепипеда. Показано влияние флуктуаций размера пор на угловое распределение интенсивности рассеяния в обратном пространстве.

Известно, что морфология пористых систем, создаваемых методами электрохимической анодизации, сильно зависит от структурных и химических характеристик материала, концентрации примеси в нем, плотности тока, времени и состава электролита [1]. В зависимости от технологических условий в кристаллической среде формируются поры разной формы и разного размера. Более того, морфология пор может изменяться при внешних воздействиях на пористый кристалл. Так, например, тепловое воздействие на образцы пористого InP приводит к образованию пор эллипсоидальной (сферической) формы [2]. Это характерно как для токовых (вертикальных), так и для кристаллографических (наклонных) пор.

Анализ диффузного рассеяния позволяет получать информацию о размерах пор, их ориентации относительно входной поверхности кристалла, наличии или отсутствии пространственного порядка, азимутальной анизотропии и т. д. [3–8]. Немаловажную роль в распределении диффузного рассеяния играет форма пор. До настоящего времени в теории диффузного рассеяния рассматривались две модели пор: поры в виде прямоугольного параллелепипеда [3] и цилиндрической формы [5–8].

Диффузное рассеяние от кристалла с вытянутыми эллипсоидальными порами не исследовалось.

Данная работа посвящена рассмотрению диффузионного рассеяния на кристалле с порами в форме вытянутого сфероида, представляющего собой эллипсоид, полуоси которого в латеральной плоскости равны друг другу и соответственно меньше по размеру вертикальной полуоси.

Рассмотрение проведем в рамках формализма статистической дифракции Като [9], выражение для интенсивности диффузного рассеяния в кинематическом приближении как функцию вектора \mathbf{q} (\mathbf{q} — отклонение от узла обратной решетки \mathbf{h}) запишем в виде

$$I_h^d(\mathbf{q}) = |a_h|^2(1 - f^2)V_0\tau(\mathbf{q}), \quad (1)$$

где V_0 — засвеченный рентгеновским пучком объем кристалла, f — статический фактор Дебая–Валлера, a_h — коэффициент, определяющий рассеивающую способность кристалла. Отметим, что соотношение (1) не учитывает динамические эффекты в теории диффузного рассеяния, а именно первичную экстинкцию в интенсивности проходящей рентгеновской волны и вторичную экстинкцию в рассеянии некогерентных рентгеновских волн. Кроме того, для простоты рассмотрения не будем учитывать пространственную корреляцию пор [6,10]. При этих условиях корреляционный объем $\tau(\mathbf{q})$ является фурье-преобразованием собственной корреляционной (автокорреляционной) функции $g(\boldsymbol{\rho})$:

$$\tau(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{\rho} g(\boldsymbol{\rho}) \exp(i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}). \quad (2)$$

Собственную корреляционную функцию пор в кристалле можно представить в виде [11,12]

$$g(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{V_p} \int D(\mathbf{r})D^*(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho})d\mathbf{r}, \quad (3)$$

где V_p — объем поры. Функция $D(\mathbf{r})$ зависит от поля случайных деформаций и описывает локальные нарушения кристаллической решетки [11,12]. В рассматриваемом случае эти нарушения вызваны пустотами в кристаллической матрице. Пусть c_p — концентрация пор в кристаллической матрице, тогда с использованием $D(\mathbf{r})$ можно также

записать выражение для статического фактора Дебая–Валлера [11]

$$f = \exp\left(-c_p \int D(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\right). \quad (4)$$

Рассмотрим модель пор в виде вытянутого вдоль вертикальной оси z сфероида, форма которого задается уравнением

$$\frac{x^2 + y^2}{R^2} + \frac{z^2}{l_z^2} = 1.$$

Здесь R — радиус (горизонтальная полуось), $2l_z$ — высота (l_z — вертикальная полуось) сфероида. Для выбранной модели пор функция $D(\mathbf{r})$ в (3) и (4) запишется как

$$D(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \frac{x^2 + y^2}{R^2} + \frac{z^2}{l_z^2} \leq 1 \\ 0, & otherwise \end{cases}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в выражение для статического фактора Дебая–Валлера (4), получаем

$$f = \exp(-c_p V_{spheroid}) = \exp(-P), \quad (6)$$

где $V_{spheroid} = (4\pi/3) l_z R^2$ — объем сфероида, $P = c_p V_{spheroid} = 1 - \nu/\nu_0$ — пористость кристалла, ν_0 и ν — плотности кристалла до и после электрохимического травления. Таким образом, если „скелет“ пористого кристалла не имеет каких-либо нарушений, например в виде трещин, деформаций и т.д., статический фактор Дебая–Валлера полностью определяется пористостью кристалла.

Подставив (5) в формулу (3), для собственной корреляционной функции вытянутого сфероида имеем следующее выражение:

$$g(\rho) = \begin{cases} 1 - \frac{3\rho}{4R} \xi(\varepsilon, \theta) + \frac{\rho^3}{16R^3} \xi(\varepsilon, \theta)^3, & 0 \leq \rho \leq \frac{2R}{\xi(\varepsilon, \theta)} \\ 0, & otherwise, \end{cases} \quad (7)$$

где $\xi(\varepsilon, \theta) = (1 - \varepsilon^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$, θ — полярный угол между осью z и вектором ρ , $\varepsilon = (1 - (R/l_z)^2)^{1/2} < 1$ — коэффициент эллиптичности (эксцентриситет), определяющий форму сфероида. В случае $R = l_z$, $\varepsilon = 0$, $\xi(0, \theta) = 1$ и выражение (7) трансформируется в собственную корреляционную функцию сферы радиусом R [11].

Корреляционный объем, описывающий угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния от кристалла с вытянутыми сфероидальными порами, имеет вид

$$\tau(\mathbf{q}) = \left| \int_{-l_z}^{l_z} \frac{R_z}{q_0} J_1(q_0 R_z) \exp(i q_z z) dz \right|^2, \quad (8)$$

где $J_1(q_0 R_z)$ — функция Бесселя первого порядка, $q_0 = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$, $R_z = R \sqrt{1 - z^2/l_z^2}$.

Результаты теории представим в виде, удобном для использования в методе высокоразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии. Для этого необходимо осуществить переход от корреляционного объема (8) к выражению для корреляционной площади [13]

$$\begin{aligned} \tau(q_x, q_z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dq_y \tau(q_x, q_y, q_z) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho_x \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho_z \exp(i[q_x \rho_x + q_z \rho_z]) g(\rho_x, 0, \rho_z), \end{aligned} \quad (9)$$

где $g(\rho_x, 0, \rho_z)$ — двумерная автокорреляционная функция.

С использованием (7), (8) и (9) проведено численное моделирование углового распределения диффузного рассеяния от кристалла со сфероидальными порами. Для сравнения также выполнены аналогичные вычисления для пор в виде прямоугольного параллелепипеда с квадратным сечением в латеральной плоскости. В последнем случае двумерная автокорреляционная функция имеет вид

$$g(\rho_x, 0, \rho_z) = P(\rho_x, 2l_x)P(\rho_z, 2l_z), \quad (10)$$

где $2l_{x,z}$ — латеральный и вертикальный размеры поры,

$$P(\rho) = \begin{cases} 1 - \frac{|\rho|}{l} & |\rho| \leq l \\ 0 & |\rho| > l \end{cases}.$$

В численном моделировании использованы следующие параметры сфероидальных пор: высота пор $2l_z = 300$ nm, латеральный диаметр пор

$2R = 100$ nm. Для пор в виде прямоугольного параллелепипеда высота $2l_z = 300$ nm, латеральная ширина $2l_x = 72$ nm, при этом объемы фигур обеих моделей пор оказывались равными. На рис. 1 показаны контуры равного значения двумерных автокорреляционных функций сфероида (рис. 1, *a*) и прямоугольного параллелепипеда (рис. 1, *b*). Карты автокорреляционных функций представлены в линейном масштабе, значения между соседними линиями равны 0.1. Поскольку объемы пор одинаковы, а латеральный размер прямоугольного параллелепипеда меньше, то двумерная автокорреляционная функция для этой фигуры более вытянута в вертикальном направлении и сплюснута в латеральном направлении по сравнению с функцией сфероида. Центральная часть автокорреляционной функции сфероида имеет форму эллипса, а аналогичный участок функции прямоугольного параллелепипеда — форму вытянутого ромба. Если для двумерных автокорреляционных функций рассматриваемых моделей пор отличия не столь разительны, то угловые распределения интенсивностей рассеяния в координатах обратного пространства существенно отличаются (рис. 1, *c, d*). Контуры равной интенсивности диффузного рассеяния на рис. 1, *c, d* представлены в логарифмическом масштабе, отношение между соседними линиями равно 0.56. Поскольку в расчетах, представленных на рис. 1, поры имеют одинаковый размер, угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния для обеих моделей пор имеет осцилляционный характер, при этом поры в виде прямоугольного параллелепипеда формируют резко выраженные крупномасштабные осцилляции, характерные для функции $|\sin x/x|^2$.

Технология электрохимического травления, как правило, не позволяет формировать в кристалле поры одинакового размера. Для сфероидальных пор также имеет место разброс по размерам пор, причем этот разброс может иметь существенную величину [2]. Анализ экспериментальных данных позволяет выявлять только среднестатистический размер пор и соответствующую дисперсию σ . Для учета флуктуации размера пор использован формализм, изложенный в [14]. На рис. 2 показаны карты распределения интенсивности рассеяния для рассматриваемых моделей пор с учетом их разброса по размерам. В процедуре численного моделирования во всех случаях дисперсия составляла $\sigma_d = \langle l_d \rangle / 3$, где $\langle l_d \rangle$ — среднестатистический размер поры.

В процессе численного моделирования выявлено, что разброс пор по размерам приводит к подавлению осцилляционной структуры уг-

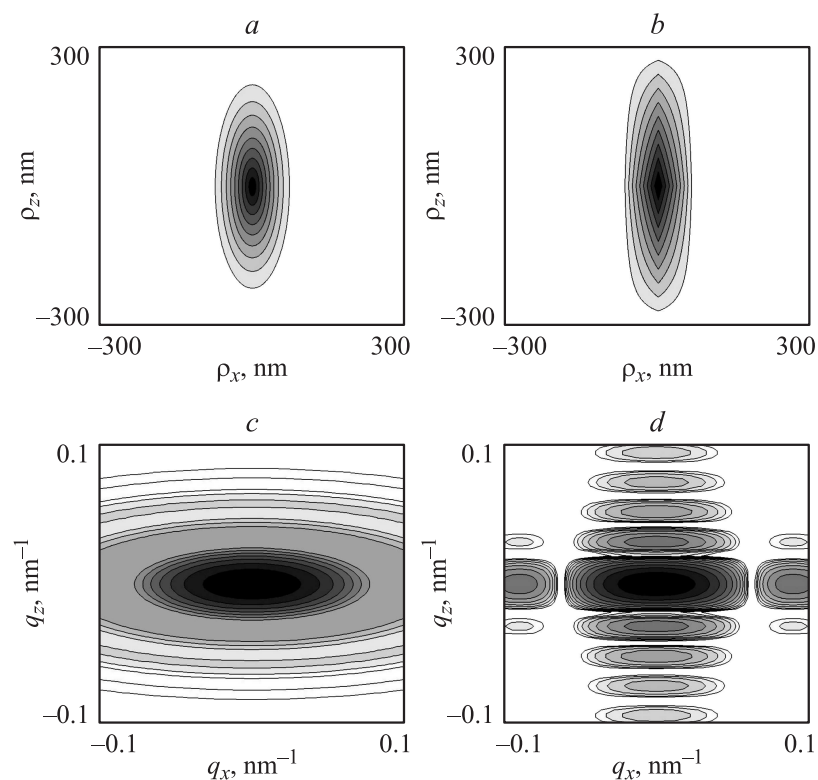


Рис. 1. Двумерные автокорреляционные функции $g(\rho_x, 0, \rho_z)$ для моделей пор сферической формы (*a*) и в виде прямоугольного параллелепипеда (*b*). Карты распределения интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве: *c* — кристалл с порами формы *a*; *d* — кристалл с порами формы *b*.

лового распределения диффузного рассеяния от пористого кристалла (рис. 2), что ранее также было показано для кристаллических дефектов „кулоновского типа“ [14]. Отметим, что осцилляции исчезают в направлении, вдоль которого имеет место разброс по размерам пор. Однако характерные различия в распределении диффузного рассеяния для пор одинакового среднестатистического объема, но разной формы, остаются (рис. 2, *c, d*).

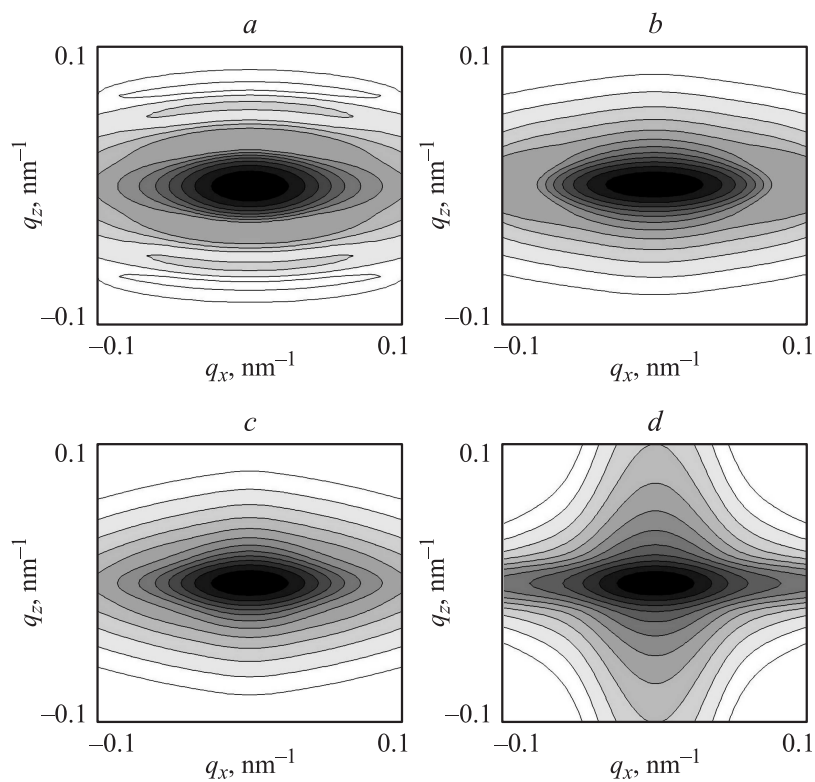


Рис. 2. Влияние флуктуаций размеров пор на угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния от кристалла с порами сфероидальной формы ($a-c$) и в виде прямоугольного параллелепипеда (d). a — наличие флуктуаций только латерального диаметра сфероида, $\langle 2R \rangle = 100 \text{ nm}$, $\sigma_R = \langle 2R \rangle / 3$; b — наличие флуктуаций только вертикального размера сфероида, $\langle 2l_z \rangle = 300 \text{ nm}$, $\sigma_z = \langle 2l_z \rangle / 3$; c, d — наличие флуктуаций полного (латерального и вертикального) размера пор.

Таким образом, разработанная теория позволяет проводить численное моделирование диффузного рассеяния от кристалла со сфероидальной формой пор. Очевидно, что это окажется полезным при анализе пористых систем по данным высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-00445-а), программы президиума РАН 12-П-1-1014, программы фундаментальных исследований УрО РАН 12-У-1-1010 и программы развития вычислительных, телекоммуникационных и информационных ресурсов УрО РАН (проект РЦП-2012-П2).

Список литературы

- [1] Kochergin V., Föll H. Porous Semiconductors. Optical Properties and Applications. London: Springer-Verlag, 2009. 207 p.
- [2] Nohavica D., Gladkov P., Jarchovský Z., Zelinka J. // Acta Metallurgica Slovaca. 2008. V. 14. P. 240–246.
- [3] Ломов А.А., Булушев В.А., Караванский В.А., Бэйлисс С. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 362–371. (Lomov A.A., Busuev V.A., Karavanskii V.A., Bayliss S. // Crystallography Reports. 2003. V. 48. P. 326–334).
- [4] Ломов А.А., Прохоров Д.Ю., Имамов Р.М., Нохавица Д., Гладков П. Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 806–812. (Lomov A.A., Prokhorov D.Yu., Imatov R.M., Nohavica D., Gladkov P. // Crystallography Reports. 2006. V. 51. P. 806–812).
- [5] Punegov V.I., Lomov A.A., Shcherbachev K.D. // Physica Status Solidi (a). 2007. V. 204. P. 2620–2625.
- [6] Пунегов В.И., Ломов А.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 6. С. 30–35. (Punegov V.I., Lomov A.A. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 3. P. 238–240).
- [7] Ломов А.А., Пунегов В.И., Васильев А.Л., Нохавица Д., Гладков П., Карцев А.А., Новиков Д.В. Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 212–220. (Lomov A.A., Punegov V.I., Vasil'ev A.L., Nohavica D., Gladkov P., Kartsev A.A., Novikov D.V. // Crystallography Reports. 2010. V. 55. P. 182–190).
- [8] Пунегов В.И., Ломов А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 3. С. 60–47. (Punegov V.I., Lomov A.A. // Tech. Phys. Lett. 2010. V. 36. N 2. P. 122–125).
- [9] Kato N. // Acta Cryst. 1980. V. 36. P. 763–769.
- [10] Пунегов В.И. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 15. С. 8–16. Punegov V.I. // Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. N 8. P. 696–699.
- [11] Бушуев В.А. Угловое распределение интенсивностей динамической дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с микродефектами в геометриях Лауэ и Брэгга. М.: ВИНТИ, 1988. № 486–В88. 51 с.
- [12] Пунегов В.И. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 1. С. 41–47. (Punegov V.I. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 1. P. 20–22).
- [13] Nesterets Ya.I., Punegov V.I. // Acta Cryst. A. 2000. V. 56. N 6. P. 540–548.
- [14] Пунегов В.И. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 415–423. (Punegov V.I. // Crystallography Reports. 2009. V. 54. N 3. P. 391–398).