

УДК 538.732

© 1992

НЕПРЯМОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

А. В. Маслов, Э. Х. Мухамеджанов, А. А. Бжеумихов

Проведено детальное исследование процесса непрямого возбуждения вторичных излучений типа «флуоресценция—флуоресценция» в кристалле при дифракции рентгеновских лучей. По энергетическим соображениям интенсивность указанного процесса может достигать значительной величины только в многокомпонентных кристаллах, таких как A^2B^5 , A^2B^6 , гранаты и др. Приводятся результаты измерений выхода флуоресцентного излучения от атомов мышьяка и галлия для двух разнополярных направлений в кристалле арсенида галлия в условиях Лауэ-дифракции рентгеновских лучей. Показано, что вклад непрямого процесса типа «флуоресценция—флуоресценция» в ряде случаев может быть весьма значительным (до 30% и более) и неучет этого явления может существенно исказить интерпретацию экспериментальных данных в методе стоячих рентгеновских волн.

Регистрация угловых зависимостей выхода характеристического флуоресцентного излучения при динамической дифракции рентгеновских лучей в почти совершенных кристаллах занимает особое место в методе стоячих рентгеновских волн (СРВ). Именно с применением флуоресцентного излучения были сделаны первые попытки наблюдения стоячих рентгеновских полей в объеме кристалла [1]. В дальнейшем флуоресцентное излучение использовалось в методе СРВ для определения позиций примесных атомов, введенных в приповерхностную область кристалла [2, 3].

Применение различных дифракционных схем и современных твердотельных детекторов с высокой разрешающей способностью позволило раздвинуть рамки использования флуоресцентного излучения в методе СРВ для исследования многокомпонентных кристаллов [4, 5], структуры неглубоких интерфейсов [6], особенностей адсорбции примесных атомов поверхностью кристалла [7] и т. п.

Большинство прикладных исследований по методу СРВ как с применением флуоресценции, так и других вторичных излучений выполнено в предположении, что угловые зависимости регистрируемого вторичного процесса прямо отражают структуру стоячего поля на атомах кристалла, если глубина выхода вторичного излучения существенно меньше длины экстинкции. Данное утверждение справедливо, однако, только для вторичных излучений, которые возникают в результате поглощения атомами квантов непосредственно из стоячего поля. Если же в эксперименте регистрируется мягкое вторичное излучение, то необходимо учесть возможность его непрямого возбуждения посредством поглощения более жесткого характеристического флуоресцентного излучения или в результате неупругого взаимодействия с атомами высокоэнергичных фото- и оже-электронов. Очевидно, что возникшее в результате непрямого возбуждения вторичное излучение, даже если оно обладает малой глубиной выхода, несет информацию не о структуре стоячего поля на поверхности образца, а характеризует интенсивность потока флуоресценции или фотоэлектронов из объема кристалла. Следует отметить, что при регистрации флуоресцентного излучения и оже-электронов экспериментальные методы не позволяют разделить вклады от прямого и не-

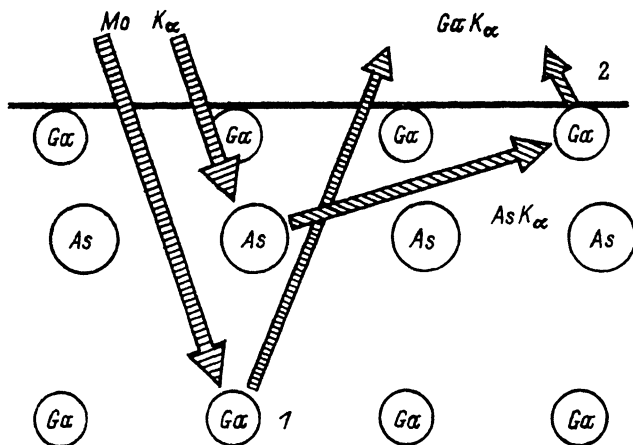


Рис. 1. Прямой (1) и непрямой (2) процессы возбуждения GaK_{α} -флуоресцентного излучения в кристалле арсенида галлия.

прямого возбуждения, так как указанные вторичные излучения имеют пороговый характер и их энергетические характеристики не зависят от частоты поглощаемого излучения.

Из вышесказанного следует, что проблема непрямого возбуждения имеет в методе СВВ общий характер и учет этого явления может существенно исказить интерпретацию экспериментальных данных.

В работах [8-10] впервые теоретически и экспериментально были исследованы особенности процессов непрямого возбуждения типа «флуоресценция—фотоэлектрон» и «фотоэлектрон—оже—электрон», наиболее характерных для однокомпонентных кристаллов. Более широкое обсуждение данной проблемы можно найти в обзорной работе [11]. В настоящей работе проведено детальное исследование процесса непрямого возбуждения типа «флуоресценция—флуоресценция» при дифракции рентгеновских лучей. Отметим, что по энергетическим соображениям интенсивность указанного процесса может достигать значительной величины только в многокомпонентных кристаллах, таких как A^3B^5 , гранаты и др.

1. Теория

Пусть в условиях динамической дифракции жестких рентгеновских лучей в кристалле, элементарная ячейка которого содержит атомы сортов A , B и т. д., у входной поверхности кристалла регистрируется флуоресцентное излучение от атомов сорта B . Вероятность выхода этого излучения с глубины z на поверхность образца описывается формулой

$$P(z) = \exp(-\mu_2 z). \quad (1)$$

Предположим, что регистрируемое вторичное излучение может возбуждаться не только полем стоячей волны, но и флуоресцентным излучением, испускаемым атомами A (рис. 1). Линейные коэффициенты фотоэлектрического поглощения в кристалле первичного рентгеновского пучка и флуоресценции, испущенной атомами A , обозначим μ_0 и μ_1 соответственно. Посредством μ_0 (A) обозначим вклад атомов A в поглощение первичного пучка, причем в силу линейности имеем

$$\mu_{0,1} = \mu_{0,1}(A) + \mu_{0,1}(B) + \dots \quad (2)$$

Следуя методике, развитой в [12], рассмотрим слой толщиной $d\tilde{z}$ на глубине \tilde{z} . Суммарное поглощение флуоресцентного излучения атомами B в этом слое определяется разностью входящих и выходящих потоков. С учетом сферической симметрии вылета флуоресцентных квантов из атома для полубесконечного кристалла получаем следующее выражение:

$$dI(\tilde{z}, y) = \frac{1}{2} \omega d\tilde{z} \mu_0(A) \mu_1(B) \int_0^\infty dz \int_0^\pi d\theta \left| \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \right| \kappa^A(z, y) \exp \left[-\mu_1 \left| \frac{z - \tilde{z}}{\cos \theta} \right| \right], \quad (3)$$

где ω — вероятность излучения флуоресцентного кванта атомом A при переходе в основное состояние; θ — угол между направлением вылета флуоресценции и нормалью к поверхности кристалла,

$$y = -\sqrt{\beta} \frac{\sin(2\vartheta_{Br}) (\vartheta - \vartheta_{Br})}{|\chi_{rh}|}$$

— угловой параметр, характеризующий точность выполнения условия Брэгга (θ, θ_{Br} — углы падения и Брэгга соответственно); $\kappa^A(z, y)$ — функция, описывающая интенсивность поглощения рентгеновских лучей атомами сорта A ; χ_{rh} — действительная часть Фурье-компоненты поляризуемости χ_b ; $\beta = \gamma_0/\gamma_b$ — фактор асимметрии дифракционной схемы.

Очевидно, что угловая зависимость выхода флуоресцентного излучения от атомов B , обусловленного непрямым возбуждением, описывается следующим выражением:

$$\kappa_I^B(y) = \int_{z=0}^\infty dI(z, y) P(z). \quad (4)$$

В идеальном кристалле

$$\kappa^A(z, y) = \kappa^A(y) \exp[-\mu(y)z], \quad (5)$$

где $\mu(y)$ — интерференционный коэффициент затухания стоячего рентгеновского поля, и интегрирование по формулам (3), (4) может быть проведено до конца

$$\kappa_I^B(y) = \frac{\omega \mu_0(A) \mu_1(B) \kappa^A(y)}{2(\mu(y) + \mu_2)} \left\{ \frac{1}{\mu(y)} \ln \left[1 + \frac{\mu(y)}{\mu_1} \right] + \frac{1}{\mu_2} \ln \left[1 + \frac{\mu_2}{\mu_1} \right] \right\}. \quad (6)$$

Вклад прямого возбуждения выражается хорошо известной формулой [12]

$$\kappa_D^B(y) = \mu_0(B) \kappa^B(y) \int_0^\infty dz \exp[-\mu(y)z] P(z) = \frac{\mu_0(B) \kappa^B(y)}{\mu(y) + \mu_2}. \quad (7)$$

Регистрируемая угловая зависимость флуоресценции от атомов B определяется суммой вкладов от прямого и непрямого процессов

$$\kappa^B(y) = \kappa_D^B(y) + \kappa_I^B(y). \quad (8)$$

Приведенные выше рассуждения имеют общий характер независимо от геометрии дифракции. Специфика дифракционной схемы Лауэ состоит в том, что в кристалле одновременно возбуждается несколько типов волновых полей с различными коэффициентами затухания [13]

$$\begin{aligned} \kappa^A(z, y) = & \kappa_1^A(y) \exp[-\mu_1(y)z] + \kappa_2^A(y) \exp[-\mu_2(y)z] + \\ & + \kappa_3^A(z, y) \exp\left[-\frac{\mu_0}{2\gamma_0}(1+\beta)z\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Функции $\kappa_{1,2}^A(y)$ и $\kappa_3^A(z, y)$ выражаются через амплитуды преломленной и дифрагированной волн и имеют следующий вид (σ -поляризация):

$$\begin{aligned} \kappa_1^A(y) = & \frac{1}{4(y^2+1)} \left[2y^2 + 2y\sqrt{y^2+1} + 1 + \beta - 2\sqrt{\beta} |\varepsilon_b^-(A)| \times \right. \\ & \times \left. \left[[y + \sqrt{y^2+1}] \cos(\Phi) + \left[y_0 + \frac{yy_0 - |\chi_{ih}|/|\chi_{rh}| \cos(\Delta\Phi)}{\sqrt{y^2+1}} \right] \sin(\Phi) \right] \right], \\ \kappa_2^A(y) = & \frac{1}{4(y^2+1)} \left[2y^2 - 2y\sqrt{y^2+1} + 1 + \beta + 2\sqrt{\beta} |\varepsilon_b^-(A)| \times \right. \\ & \times \left. \left[[-y + \sqrt{y^2+1}] \cos(\Phi) - \left[y_0 - \frac{yy_0 - |\chi_{ih}|/|\chi_{rh}| \cos(\Delta\Phi)}{\sqrt{y^2+1}} \right] \sin(\Phi) \right] \right], \\ \kappa_3^A(z, y) = & \frac{1}{(y^2+1)} \left[\frac{1}{2}(1-\beta) \cos(\Omega(y)z) + \sqrt{\beta} |\varepsilon_b^-(A)| \left[[y_0 \sin(\Phi) + \right. \right. \\ & + y \cos(\Phi)] \cos(\Omega(y)z) - \left. \left[\frac{yy_0 - |\chi_{ih}|/|\chi_{rh}| \cos(\Delta\Phi)}{\sqrt{y^2+1}} \cos(\Phi) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{y^2+1} \sin(\Phi) \right] \sin(\Omega(y)z) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$y_0 = |\chi_{r0}|(1-\beta)/2\sqrt{\beta} |\chi_{rh}|; \quad \varepsilon_b^-(A) = \chi_{ih}^-(A)/\chi_{r0}(A)$$

— параметр, характеризующий положение атомов A в элементарной ячейке кристалла; $\Phi = \arg[\varepsilon_b^-(A)]$; фаза $\Delta\Phi$ обусловлена нецентросимметричностью кристалла: $\chi_{b,h}^- = |\chi_{rh}| + i|\chi_{ih}| \exp(\pm i\Delta\Phi)$. Коэффициенты затухания

$$\mu_{1,2}(y) = \frac{\mu_0}{2\gamma_0} \left[(1+\beta) \pm \frac{y(1-\beta) - 2\sqrt{\beta} |\chi_{ih}|/|\chi_{r0}| \cos(\Delta\Phi)}{\sqrt{y^2+1}} \right], \quad (11)$$

где индексы 1 и 2 относятся к слабо и сильно затухающим полям соответственно. Интерференция между сильно и слабо затухающими блоховскими волнами приводит к возникновению пространственных осцилляций интенсивности поля в объеме кристалла («маятниковые» биения [13]). Наличие в функции $\kappa_3^A(z, y)$, которая быстро затухает при отклонении от точного брэгговского положения, осциллирующих с частотой

$$\Omega(y) = \frac{2\pi}{\lambda\gamma_0} \sqrt{\beta} |\chi_{rb}| \sqrt{y^2 + 1} \equiv \frac{2}{L_{ex}} \sqrt{y^2 + 1}, \quad (12)$$

членов как раз и отражает это явление (L_{ex} — длина экстинкции).

Очевидно, что для корректного описания непрямого возбуждения в геометрии Лауэ формулу (6) необходимо применить к каждому члену (9) в отдельности и просуммировать полученные результаты.

Вдали от точного брэгговского положения ($|y| \gg 1$) $\mu(y) \approx \mu_0/\gamma_0$ (γ_0 — направляющий косинус падающего рентгеновского пучка), $\chi^A(y) \approx 1$ и интенсивность непрямого возбуждения определяется в основном глубиной проникновения первичного пучка в объем кристалла. Для низких порядков отражения жестких рентгеновских лучей глубина проникновения в геометрии Лауэ выше, чем в дифракционной схеме Брэгга, и можно ожидать усиления роли непрямого возбуждения.

Вблизи точного брэгговского положения ($|y| \approx 0$) интенсивность непрямого возбуждения зависит также и от расположения атомов A относительно пучностей стоячего поля. При этом отношение $\chi_{I_B}(y)/\chi_D^B(y)$ может оказаться достаточно большим, если атомы сортов A и B располагаются соответственно вблизи пучностей и узлов стоячего поля.

При замене величин $\mu_{0,1}(B)$ на соответствующие сечения поглощения $\sigma_{0,1}(B)$ полученные формулы могут быть использованы для описания непрямого возбуждения примесных атомов в объеме и на поверхности кристалла.

2. Эксперимент

Из вышеприведенного теоретического рассмотрения следует, что интенсивность непрямого возбуждения флуоресцентного излучения в значительной мере определяется глубиной проникновения первичного рентгеновского пучка в объем кристалла. В связи с этим для более четкого выявления роли непрямого возбуждения в эксперименте была реализована дифракционная схема в геометрии Лауэ, где можно достичь больших углов падения излучения на образец (рис. 2).

В качестве образца был взят монокристалл GaAs. Как известно, арсенид галлия обладает нецентросимметричной структурой и в направлении $[111]$ соответствующие подрешетки Ga и As сдвинуты относительно друг друга на четверть межплоскостного расстояния. Возникающая при этом разность составляет $\pi/2$, что обуславливает существенное различие кривых выхода флуоресцентного излучения от атомов Ga и As. Кроме того, при переходе от (111) -дифракции к $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (рис. 2, а, б) распределение интенсивности волнового поля относительно указанных подрешеток меняется на противоположное. В результате кривые

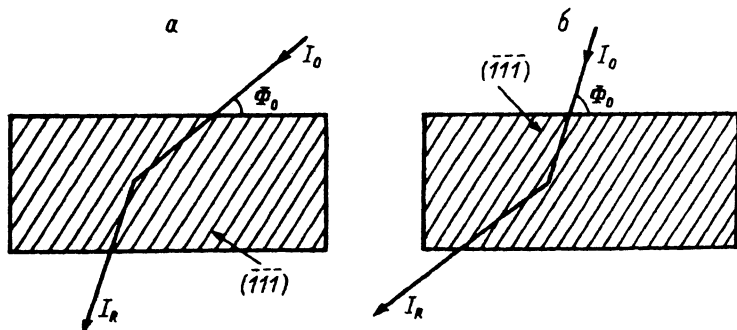


Рис. 2. Дифракционная схема.

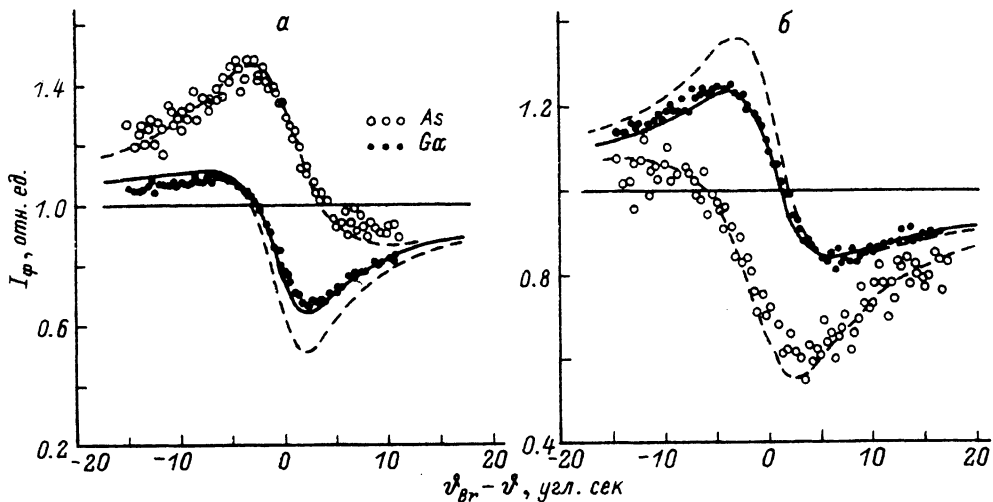


Рис. 3. Угловые зависимости выхода флуоресцентного излучения из кристалла GaAs в условиях Лауэ-дифракции рентгеновских лучей.

a — на плоскостях (111), *b* — на плоскостях (111). Штриховая и сплошная линии — расчет без учета и с учетом процесса непрямого возбуждения соответственно.

выхода от атомов Ga и As должны фактически меняться местами. В пользу выбора GaAs в качестве исследуемого объекта свидетельствует также наличие двух достаточно интенсивных и близких по энергии характеристических линий (AsK_{β} - и GaK_{α} -излучения). Все эти особенности структуры арсенида галлия наглядно позволяют «увидеть» и оценить влияние процесса непрямого возбуждения типа «флуоресценция—флуоресценция».

Первичное MoK_{α} -излучение коллимировалось посредством симметричного (111) отражения от монокристалла германия. Образец представлял собой пластину толщиной 0.4 мм с плоскостями (100), почти параллельными поверхности. Отражающие плоскости (111) составляли угол $\approx 58^\circ$ с поверхностью, и на исследуемом образце была реализована слабоасимметричная Лауэ-дифракция (фактор асимметрии $\beta = 0.87$). Как было показано в [14], для того чтобы угловые зависимости выхода вторичного излучения в геометрии Лауэ имели ярко выраженную дисперсную форму, необходимо, чтобы глубина его выхода L была сравнима с длиной экстинкции L_{ex} . С целью уменьшения глубины выхода регистрация флуоресцентных квантов производилась под углом 7° к входной поверхности кристалла (при этом выполняется условие L_{ex} (4.8 мкм) $\approx L_{\phi}$). Переход к плоскостям (111) ($\beta = 1.15$) осуществлялся поворотом образца на 180° вокруг нормали к поверхности. При этом, как видно из рис. 2, входная грань кристалла не меняется, что существенно с точки зрения сохранения условий эксперимента (исключается ошибки, связанные с неидентичностью обработки сторон образца).

На рис. 3, *a*, *b* показаны кривые выхода AsK_{β} - и GaK_{α} -излучений, полученные для двух различных плоскостей. Из рисунков видно существенное различие кривых от атомов галлия и мышьяка, занимающих различные положения в элементарной ячейке кристалла. Штриховой линией даны результаты расчета, выполненного с учетом реальных условий эксперимента (расходимость падающего излучения, поглощение, глубина выхода). Обращает на себя внимание хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных для атомов мышьяка и их заметное расхождение для атомов галлия. Из энергетических соображений очевидно, что возбуждение атомов мышьяка (K -край поглощения — 11.87 кэВ) может осуществляться только посредством поглощения квантов первичного MoK_{α} -

излучения (17.5 кэВ), в то время как возбуждение атомов галлия (K -край поглощения — 10.37 кэВ) может дополнительно происходить по непрямоу каналу (рис. 1) — путем поглощения AsK_{α} β -излучения (10.5 и 11.7 кэВ соответственно). Естественно, что наличие непрямого канала возбуждения по-разному должно сказываться на кривой выхода GaK_{α} -квантов для двух полярных направлений в кристалле.

Вдали от точного брэгговского угла интенсивность волнового поля на атомах Ga и As одинакова и доля непрямого возбуждения составляет приблизительно 28%. При выполнении условий дифракции интерференционные эффекты в объеме кристалла приводят к существенному перераспределению интенсивности поля на пространственно разнесенных подрешетках Ga и As. В случае (111) отражения волновое поле сильнее взаимодействует с атомами мышьяка, чем галлия. При этом растет интенсивность потока AsK_{α} β -флуоресценции из объема кристалла, которая посредством непрямого возбуждения приводит к увеличению выхода GaK_{α} -излучения (рис. 3, а). Заметим, что вблизи брэгговского угла доля непрямого возбуждения возрастает до 33%.

В случае (III) отражения ситуация противоположна рассмотренной выше. Здесь интерференционные эффекты приводят к ослаблению потока AsK_{α} β -флуоресценции вблизи брэгговского угла, в результате чего уменьшается суммарный выход и GaK_{β} -излучения (рис. 3, б). Доля непрямого возбуждения GaK_{α} -флуоресценции при этом падает до 20%. Сплошной линией на рис. 3 представлены результаты теоретического расчета по формулам (6)–(9), учитывающего рассмотренный процесс непрямого возбуждения типа «флуоресценция—флуоресценция». Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных, полученное для атомов галлия, на наш взгляд, подтверждает справедливость вышеприведенных рассуждений.

Список литературы

- [1] Batterman В. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 703—705.
- [2] Cowan P. L., Golovchenko J. A., Robbins M. F. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1680—1683.
- [3] Andersen S. K., Golovchenko J. A., Mair G. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1141—1146.
- [4] Lagomarsino S., Scarinci F., Tucciarone A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 4859—4863.
- [5] Mukhamedzhanov E. Kh., Maslov A. V., Imamov R. M., Bzhaumikhov A. A., Fedorov E. A., Kobzareva S. A. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 6—14.
- [6] Akimoto K., Ishikawa T., Takahashi T., Kikuta S. // Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. P. L798—L801.
- [7] Jach T., Bedzyk M. J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 5399—5402.
- [8] Афанасьев А. М., Перегудов В. Н. // ДАН СССР. 1988. Т. 301. № 5. С. 1088—1091.
- [9] Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Маслов А. В., Мухамеджанов Э. Х., Бжеумихов А. А. // ДАН СССР. 1989. Т. 309. № 1. С. 78—81.
- [10] Пашаев Э. М., Перегудов В. Н., Имамов Р. М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2094—2100.
- [11] Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Маслов А. В., Мухамеджанов Э. Х., Пашаев Э. М., Перегудов В. Н. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 2. С. 513—530.
- [12] Афанасьев А. М., Кон В. Г. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 1. С. 300—313.
- [13] Afanas'ev A. M., Imamov R. M., Mukhamedzhanov E. Kh., Chuzo A. N. // Acta Cryst. 1986. V. A42. P. 24—29.
- [14] Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. С. 390.