

# Исследование атомной, кристаллической, доменной структуры материалов на основе анализа дифракционных и абсорбционных рентгеновских данных (Обзор)

© М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Г. Конников, А.В. Бобыль, Н.С. Будкина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: m.e.boiko@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 31 марта 2015 г.)

Описаны способы получения и анализа экспериментальных данных при использовании рентгеновских методов исследования материалов. Наибольшее внимание уделено методам EXAFS, рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

## 1. Введение

### 1.1. Общее описание рентгеновских методов исследования материалов

Эксперименты, основанные на применении рентгеновского излучения, позволяют получать об анализируемых образцах различную информацию, такую, как химический состав, параметры реальной кристаллической решетки, атомной и доменной структур, а также сверхструктуры. Среди рентгеновских методов исследования материалов можно выделить дифракционные, абсорбционные, проекционные.

Дифракционные методы оперируют с зависимостью интенсивности излучения, рассеянного образцом, от угла рассеяния. К данному типу методик относится рентгеновская дифрактометрия (РД или рентгеноструктурный анализ — РСА), которая дает сведения о кристаллической структуре образца. Другим примером рентгеновской дифракционной методики является малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР), которое позволяет определять размеры микро- и наночастиц, не обязательно кристаллических (зерен, кластеров, пор), в широком диапазоне величин „коллоидного размера“: от единиц до сотен нанометров, дает информацию о геометрическом характере структуры образца и его фрагментов, о наличии в образце регулярных слоев и/или сверхструктуры [1].

Абсорбционные методы предполагают исследование коэффициента поглощения рентгеновского излучения образцом в зависимости от энергии поглощаемых фотонов (за исключением методики рентгеновской порометрии, рассматривающей только массовое поглощение излучения образцом). В общем случае (для линейного коэффициента поглощения) эта зависимость называется XAS (X-Ray Absorption Spectrum), т.е. рентгеновский спектр поглощения. Частным примером абсорбционных рентгеновских методов является методика EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — дальняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения), которая позволяет анализировать атомную структуру

материалов [2,3]. Также в эту категорию входит метод XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure — прикраевая структура спектров рентгеновского поглощения) или NEXAFS (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure — прикраевая тонкая структура спектров рентгеновского поглощения), позволяющий определять электронную структуру (а следовательно, и химическое состояние) отдельных атомов образца [2].

Еще одной методикой, использующей поглощение рентгеновского излучения, является рентгеновская дифференциальная порометрия. Отличие этого метода от спектрально-абсорбционных в том, что в нем используется не зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего пучка, а сам факт поглощения рентгеновских лучей материалом образца.

Проекционно-топографические методы предполагают получение визуальной информации об образце с применением рентгеновского излучения.

В настоящей работе также описана специальная модификация дифракционных рентгеновских методик — прикраевая, направленная на решение универсальной дифракционной проблемы, связанной с принципом неопределенности Бабине [4].

### 1.2. XAS-, EXAFS-, XANES-спектроскопия

При применении спектрально-абсорбционных рентгеновских методик исследования вещества (EXAFS, XANES-NEXAFS, XAS) проводятся регистрация и анализ линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии фотонов, называемого в общем случае спектром XAS. Несмотря на то что эти методы являются непрямыми (или косвенными), т.е. применение таких методов к образцу не дает непосредственных сведений об образце, — они тем не менее позволяют делать выводы о составе и состоянии атомов в образце.

Линейный коэффициент  $\mu$  поглощения фотонов в образце определяется из соотношения, связывающего между собой интенсивности монохроматического фотон-

ного пучка, падающего на образец, и пучка, прошедшего через образец:

$$I = I_0 \exp(-\mu(h\nu)t), \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность прошедшего пучка,  $I_0$  — интенсивность падающего пучка,  $t$  — толщина образца, а  $h\nu$  — энергия фотонов из пучка. Данное выражение известно как закон Бугера–Ламберта–Бера. Зависимость (1) предполагает, что поглощающая среда является пространственно однородной и что каждое вещество характеризуется собственной зависимостью  $\mu(h\nu)$ . У неомогенного образца коэффициент поглощения зависит от коэффициентов поглощения всех материалов, присутствующих в образце и находящихся на маршруте анализирующего пучка.

Спектрами EXAFS и XANES (NEXAFS) называются фрагменты спектра XAS, определяемые в диапазоне энергий, незначительно превышающих какой-либо из краев поглощения образца. Термином XANES (NEXAFS), как правило, обозначается участок XAS, расположенный в диапазоне энергий от величины, превышающей пороговую величину на несколько электронвольт, до значений на несколько десятков электронвольт выше. Фрагмент XAS, определенный на интервале энергий, нижняя граница которого превосходит энергию края на несколько десятков электронвольт, а протяженность составляет несколько сотен электронвольт, известен как EXAFS-спектр.

Методики EXAFS- и XANES-спектроскопии дают информацию о ближнем порядке атомной структуры в веществе. Спектры EXAFS формируются благодаря тому, что при поглощении фотона в результате фотоэффекта образуется свободный электрон — фотоэлектрон, — который рассеивается на окружающих атомах. Модификация состояния фотоэлектрона приводит к тому, что коэффициент поглощения приобретает осциллирующую структуру, благодаря которой спектроскопия EXAFS позволяет определять межатомные расстояния в образце. В свою очередь в диапазоне энергий, отвечающих спектроскопии XANES, на процессы поглощения фотонов с энергиями из данного диапазона оказывают существенное влияние валентные состояния электронов, что приводит к связи данного спектра с электронной структурой атомов. Поэтому методика XANES (NEXAFS) позволяет анализировать электронные состояния в веществе. Важная особенность этих методов заключается в том, что они чувствительны именно к тому типу атомов, которым соответствует выбранный край поглощения. Методики EXAFS и XANES (NEXAFS) применимы к широкому диапазону материалов (кристаллическим, аморфным, жидким и газообразным веществам, полимерам, крупным молекулам, в том числе белковым).

### 1.3. Дифракционные методы РД, МУРР

В число основных методик исследования материалов входят методы РД и МУРР, основанные на регистрации

и анализе интенсивности монохроматического рентгеновского излучения в зависимости от угла рассеяния — угла между вектором падения пучка и направлением упруго рассеянных образцом рентгеновских фотонов. Для методик РД (РСА) и МУРР возможна регистрация данных как в одномерной (кривые качания или кривые дифракционного отражения (КДО)), так и в двумерной области (дифракционная 2D-картина). Метод РД предполагает измерение и анализ данных, полученных при углах рассеяния, существенно превосходящих один градус (как правило,  $5^\circ$  и больше); в то же время данные МУРР отвечают величинам углов от нуля до нескольких градусов.

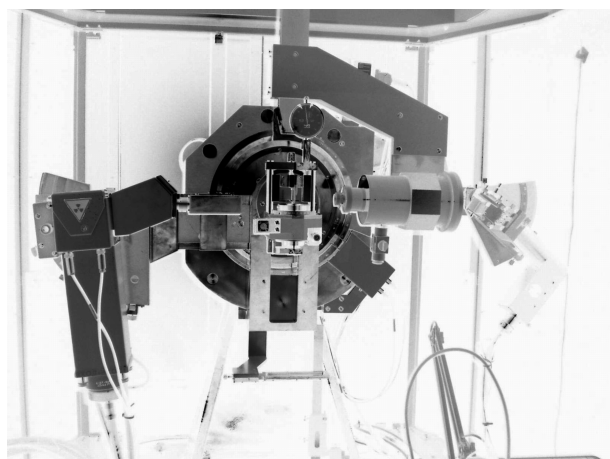
Методы РД и МУРР дают сведения об образце, дополняющие друг друга. На форму данных РД влияет, в первую очередь, кристаллическая структура материала образца в пространственном масштабе порядка и меньше  $1\text{ nm}$  (характерный размер элементарной ячейки), а на вид кривых МУРР — в диапазоне величин от нескольких нанометров вплоть до значений порядка  $1\text{ }\mu\text{m}$  (размеры зерен, доменов и/или пор, так называемые „коллоидные размеры“). Методика РД (РСА) позволяет определить кристаллическую структуру образца, долю и размеры его основных кристаллических компонент. С помощью же МУРР можно получить ряд данных, относящихся к сверхструктуре образца, к его доменной или кластерной структурам. А именно возможно оценить размеры микро- и нанообъектов (отдельных частиц, зерен, пор, кластеров) в материале, определить геометрический характер внутренней, кластерной структуры образца (трехмерная, мембраны, цепочки) и его сверхструктурные особенности (толщины регулярных слоев, межплоскостные расстояния сверхрешетки) [5], а также характер распределения этих неоднородностей в материале исследуемого образца.

Размеры зерен в поликристалле могут быть также определены исходя из модели Селякова–Шерера [6] (а именно как размер области когерентного рассеяния), однако для реального (дефектного) монокристаллического образца эта модель дает только оценку размеров неоднородностей частиц в предположении, что они изотропны. Кроме того, для текстурированных объектов, блочных монокристаллов, кристаллитов неправильной формы модель Селякова–Шерера не может быть применена корректно.

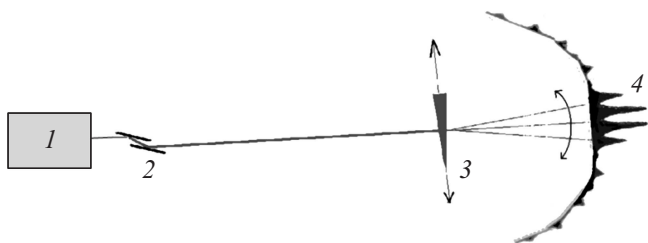
## 2. Постановка эксперимента

### 2.1. Общие сведения о научно-исследовательской рентгеновской аппаратуре

Аппаратура, позволяющая измерять рентгеновские данные от образца (дифракционные, абсорбционные, проекционные), классифицируется в первую очередь по типу источников рентгеновского излучения, применяемого в эксперименте. Источники рентгеновского излучения могут быть в общих чертах разделены на следующие



**Рис. 1.** Серийная установка ДРОН-8 с источником рентгеновского излучения на основе отпаянной трубки (производство НПП „Буревестник“, СПб, РФ).



**Рис. 2.** Схема проведения эксперимента по регистрации дифракционных рентгеновских данных (РД/РСА, МУРР). 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — кристалл-монохроматор, 3 — образец, 4 — область детектирования сигнала.

типы: отпаянные рентгеновские трубки („sealed x-ray tubes“), источники с вращающимся анодом, источники синхротронного излучения.

Лабораторные приборы, включающие в себя в качестве источника рентгеновского излучения отпаянные трубки, чаще всего обладают габаритами порядка метра в трех основных направлениях и генерируют пучки небольшой интенсивности, за исключением монохроматических пучков с длиной волны, отвечающей одной из линий характеристического излучения материала анода.

Отпаянная рентгеновская трубка (рис. 1) генерирует рентгеновское излучение посредством затормаживания электронного пучка на аноде. В качестве катода в рентгеновской трубке используется вольфрамовая спираль. В спектр излучения отпаянной рентгеновской трубки входят характеристические линии излучения материала, используемого в аноде источника, особенно высокой интенсивностью обладают линии  $K_{\alpha}$ -дублета.

На рис. 2 приведена схема проведения дифракционных экспериментов с применением излучения отпаянной рентгеновской трубки.

Приборы, содержащие источник рентгеновского излучения с вращающимся анодом, могут достигать нескольких метров в длину. Интенсивность спектров излучения у таких источников на два-три порядка выше, чем у отпаянных трубок. Поэтому в отличие от последних приборы с вращающимся анодом можно применять при проведении рентгеноабсорбционных измерений, требующих выделения участков непрерывного спектра излучения высокой интенсивности, каковым в данном случае является тормозной спектр.

Основная часть энергии электронного пучка, падающего на анод, переходит в нагрев последнего, а не в излучение. Поэтому существует ограничение мощности рентгеновских трубок, связанное с проблемой теплоотвода и риском расплавления анода в точке фокуса. В случае, когда анод вращается, перемещается пятно нагрева, и облучению электронным пучком подвергаются разные участки анода, что обеспечивает его меньший нагрев при той же интенсивности пучка. По этой причине источник рентгеновского излучения с вращающимся анодом может работать при более высоких значениях ускоряющего напряжения на катоде и анодного тока. Отсюда следует большая мощность электронного пучка и, как результат, более интенсивные, чем у отпаянной рентгеновской трубки пучки на выходе. При этом тормозное излучение электронного пучка может достигать интенсивностей, достаточных для исследования рентгеноспектральных характеристик вещества.

Источники синхротронного излучения дают рентгеновские пучки, превосходящие на десять и более порядков излучение отпаянных трубок; обладают размерами — в проекции на горизонтальную плоскость — порядка  $100 \cdot 100$  м и больше; включают в себя несколько портов, на которых можно одновременно решать разные задачи.

В источниках синхротронного излучения используются рентгеновские пучки, выделяющиеся в составе магнитотормозного излучения при отклонении пучка быстрых электронов с энергиями  $10^9$ – $10^{10}$  eV и выше в сильном магнитном поле.

Следует отдельно отметить, что в случаях, когда маршрут электронного пучка не вакуумирован, воздушная среда оказывает рассеивающее и поглощающее влияние на пучок, ослабляя его и искажая его форму. По этой причине, когда длина маршрута пучка составляет метр и больше, вакуумизация тракта становится необходимой.

## 2.2. Лабораторный рентгеновский прибор

На рис. 3 приведена схема лабораторной установки, разработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и предназначенной для измерения как дифракционных, так и абсорбционных рентгеновских данных.

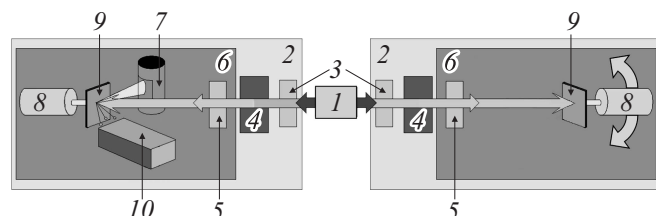
Созданная в ФТИ установка позволяет, один раз установив образец, исследовать в одном и том же месте его состав на трех уровнях: атомном, кристаллическом и сверхструктурном. Для генерации рентгеновского излучения используется мощный источник

**Таблица 1.** Рентгеновские дифракционные методы (РД, МУРР, в том числе в прикраевой реализации)

Агрегатное состояние	Размерные параметры	Пространственное расположение дифрагирующих объектов	Общая получаемая информация	Преимущество перед другими методами
Аморфные вещества, жидкости, расплавы	Размеры зерен и кластеров, сверхструктурная периодичность	Геометрический характер (объем, мембрана, цепочка) и форма зерен/кластеров, параметры ближнего порядка	Размеры и форма зерен и кластеров, сверхструктурная периодичность	Интегральная характеристика внутреннего доменного строения
Поликристаллы	Атомная структура: симметрия и параметры элементарной ячейки (РД), размеры зерен и кластеров; сверхструктурная периодичность (МУРР)	Положения атомов (позиции Вайкоффа) в элементарной ячейке, геометрический характер (объем, мембрана, цепочка) и форма зерен/кластеров (МУРР)	Качественный и количественный фазовый анализ, размер областей когерентного рассеяния, размеры и форма зерен и кластеров, размерные дефекты в зернах образца, сверхструктурная периодичность	Уточнение деталей атомных структур по заданным моделям, интегральная характеристика внутреннего доменного строения
Монокристаллы	Симметрия решетки и параметры элементарной ячейки (РД), размеры дефектов, их сверхструктурная периодичность (МУРР)	Положения атомов (позиции Вайкоффа) в элементарной ячейке (РД), геометрический характер и форма дефектов (МУРР)	Размерные дефекты в образце (дислокации, доменобразование, 3D напряжения в объемном кристалле), форма и размеры дефектов	Уточнение деталей атомных структур по заданным моделям

с вращающимся анодом Rigaku UltraX 18NB (Rigaku Corporation, Япония), а для монохроматизации излучения — монохроматоры пропиленной конструкции (channel-cut monochromator crystals), а также системы из нескольких кристаллов-монокроматоров (бабочка). Набор пропиленных кристаллов-монокроматоров дает возможность получать, не меняя положения образца, информацию о поглощении образцом монохроматического рентгеновского излучения в широком диапазоне величин энергии поглощаемых фотонов. В качестве системы регистрации сигнала используются сцинтилляционные детекторы, также предусмотрена возможность применения линейных и двумерных детекторов.

Установка, приведенная на рис. 3, состоит из двух частей, каждая из которых расположена на одном из окон источника рентгеновского излучения (Rigaku UltraX 18NB, производство компании Rigaku Corporation, Япо-



**Рис. 3.** Общая функциональная схема рентгеновского спектрометра-дифрактометра: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — вакуумная камера спектрометра, 3 — входная щель, 4 — монохроматор, 5 — выходная щель, 6 — экран образца, 7 — детектор рентгеновского излучения, 8 — детектор интенсивности прошедшего пучка, 9 — образец, 10 — каналный электронный умножитель.

ния). При этом каждая из частей установки может быть настроена для проведения определенного типа экспериментов независимо от другой части установки (т.е., например, одна из частей — для получения спектров EXAFS и XAS, вторая — для РД- и МУРР-измерений).

### 2.3. Рентгеновские методики исследования материалов и определяемые величины

Общие данные об основных методах исследования материалов, основанных на применении рентгеновского излучения, и параметрах вещества, определяемых с помощью этих методов, приведены в табл. 1 (для дифракционных методик) и в табл. 2 (для абсорбционных методик).

### 2.4. Детектирование рентгеновского излучения

Основными типами детекторов, применяемых при регистрации рентгеновского сигнала, являются счетчики — координатные, пропорциональные и сцинтилляционные.

Координатный детектор представляет собой двумерную рентгеночувствительную матрицу (или линейный позиционно-чувствительный детектор ионизирующего излучения), фиксирующую местоположение падающих рентгеновских фотонов. Исторически самым первым детектором рентгеновского излучения был именно двумерный координатный детектор на базе рентгеновской пленки.

Пропорциональный счетчик и счетчик Гейгера-Мюллера представляют собой газонаполненную камеру с нитью, находящейся под напряжением. Попадание рентгеновского фотона в камеру вызывает газовый

**Таблица 2.** Рентгеновские абсорбционные методы (XAS, EXAFS, XANES/NEXAFS)

Агрегатное состояние	Размерные параметры кристаллической ячейки	Пространственное расположение атомов	Общая получаемая информация	Преимущество перед другими методами
Газообразные материалы		Определение межатомных расстояний и координационных чисел	Химический состав, пространственная структура молекулы газа	Определение структуры молекул
Конденсированные материалы (аморфные вещества, жидкости, расплавы, поли- и монокристаллы)	Не определяются	Определение межатомных расстояний и координационных чисел, взаимное расположение атомов в пространстве с учетом межатомных расстояний и валентных углов	Химический состав, локальная структура окрестностей атомов определенного типа, частичный качественный и количественный фазовый анализ	Детализация атомных структур и фазового состава по спектрам поглощения

разряд и короткий импульс тока между электродами детектора. Регистрируемый сигнал пропорционален количеству фотонов, прореагировавших с газовой средой. Разновидностью пропорционального счетчика является ионизационная камера [3]. Основными ограничениями при работе с пропорциональными счетчиками являются: низкое естественное быстродействие — порядка  $10^6$  pulse/s, а также ограничение времени эксплуатации детектора за счет истощения газа-наполнителя. В пропорциональном счетчике в отличие от счетчика Гейгера–Мюллера сигнал зависит от энергии фотонов.

Сцинтилляционный счетчик состоит из пластинки кристалла-сцинтиллятора, трансформирующего поглощенные рентгеновские фотоны во флуоресцентный сигнал оптического диапазона, и фотоэлектронного умножителя. По выходе из кристалла-сцинтиллятора флуоресцентные УФ-фотоны попадают на каскад катодов фотоумножителя. В итоге формируется электронный импульс, интенсивность которого пропорциональна энергии фотона, поглощенного детектором.

Важное достоинство пропорциональных счетчиков состоит в том, что они могут обеспечивать очень низкий уровень шума. Сцинтилляционные детекторы в свою очередь позволяют проводить эффективную дискриминацию рассеянного излучения по энергии, тем самым уменьшая уровень шума.

## 2.5. Монохроматизация рентгеновского излучения

Фотонные пучки, генерируемые источниками рентгеновского излучения, состоят из фотонов, энергия которых распределена в непрерывном спектре тормозного излучения либо по мультиплетам узких характеристических линий. В любом случае для измерения рентгеновских характеристик требуются пучки высокой интенсивности, состоящие из монохроматических фотонов. Основным средством получения таких пучков являются кристаллы-монохроматоры.

Принцип работы кристаллов-монохроматоров основан на законе Брэгга–Вульфа (разд. 4.1.1): при неком

определенном межплоскостном расстоянии в решетке кристалла для фотонов с определенной длиной волны под конкретным углом будет наблюдаться отражение высокой интенсивности. Для того, чтобы интенсивность отраженного пучка была велика, требуется высокая степень совершенства кристалла-монохроматора.

Коллимационные схемы эксперимента [7] могут предполагать использование модификаций кристалла-монохроматора, таких как, например, изогнутые кристаллы по Иоганну или Иогансону [3,7], а также двукристалльные монохроматоры, в частности, щелевой (пропильный) монохроматор („channel-cut monochromator crystal“). Отдельной широко распространенной разновидностью пропильного монохроматора является кристалл, содержащий две параллельные обращенные друг к другу плоские поверхности. Такой кристалл позволяет получать квазипараллельный пучок монохроматизированного излучения. Также существуют асимметричные пропильные монохроматоры, позволяющие фокусировать пучок, монохроматизируемый на конкретное значение длины волны. В случае применения монохроматоров специальных типов, не допускающих сложной формы кристаллов (например, пленок Лэнгмюра–Блоджетт из органических солей — для мягкого рентгеновского излучения), для получения квазипараллельных пучков требуется использовать два кристалла (составной кристалл из двух модулей, юстируемых независимо друг от друга).

Для улучшения коллимации анализирующего пучка и углового разрешения экспериментальных КДО могут применяться системы из пары щелевых монохроматоров, сделанных из одинаковых материалов и настроенных на одно и то же отражающее кристаллографическое направление. Известны как системы, состоящие из двух симметричных пропильных монохроматоров (например, конструкция дю Монда–Харта–Бартельса [8]), так и содержащие один асимметричный кристалл наряду с симметричным (монохроматор Джаннини–Тапфера [9], Сервидори [10]). В частности, распространенные монохроматоры Бартельса представляют собой систему из двух симметричных пропильных монохроматоров (чаще

Таблица 3. Распространенные типы кристаллов-монокроматоров рентгеновского излучения

Материал и ориентация	Химическая формула	Двойное межплоскостное расстояние, Å	Длинноволновая граница, keV
Фторид лития (422)	LiF	1.644	7.54
Фторид лития (220)	LiF	2.848	4.35
Фторид лития (200)	LiF	4.028	3.08
Алмаз (111)	C	4.099	3.02
Хлорид натрия (200)	NaCl	5.640	2.20
Кальцит (10 $\bar{1}$ 4)	CaCO <sub>3</sub>	6.071	2.04
Кремний (111)	Si	6.271	1.98
Флюорит (111)	CaF <sub>2</sub>	6.308	1.97
Германий (111)	Ge	6.536	1.90
Кварц (10 $\bar{1}$ 1)	SiO <sub>2</sub>	6.687	1.85
Графит пиролитический (0002)	C	6.708	1.85
Арсенид индия (111)	InAs	7.003	1.77
Антимонид индия (111)	InSb	7.476	1.66
Кремний (110)	Si	7.680	1.61
Пентаэритрит (PET) (002)	C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	8.742	1.42
Дигидрофосфат аммония (101)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10.64	1.17
Гипс (020)	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	15.20	0.816
Гидрофталат рубидия (100)	RbCOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	26.12	0.475
Гидрофталат калия (КАР) (100)	KCOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	26.63	0.466
Бегенат бария (001, пленка ЛБ)	Ba(COOC <sub>21</sub> H <sub>43</sub> ) <sub>2</sub>	130	0.096

всего Ge(220)), ориентированных зеркальным образом относительно друг друга [8]. Недостатком четырехкристального монокроматора типа Бартельса является снижение пиковой интенсивности монокроматизированного излучения. Однако использование в четырехкристальной схеме монокроматизации асимметричного кристалла может способствовать не только улучшению углового разрешения системы [9], но и увеличению интенсивности монокроматизированного пучка [10] по сравнению со схемой, состоящей из двух симметричных щелевых кристаллов.

Экспериментальные схемы, приведенные на рис. 2 и 3, предполагают применение двукристалльных пропильных монокроматоров либо составных кристаллов, обеспечивающих сохранение исходного направления пучка после монокроматизации. На рис. 4, взятом из работы [10], показаны несколько вариантов устройства двумодульных четырехкристалльных монокроматоров, описанных в работах [8–10].

В табл. 3 приведены характеристики распространенных кристаллов-монокроматоров: материал, ориентация рабочей поверхности, а также длинноволновая граница монокроматируемого излучения в величинах как длин волн, так и энергий. Следует отметить, что для мягкого рентгеновского излучения (длина волны порядка 10 Å и более) требуются монокроматоры специальных типов, например, пленки Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе органических солей, имеющие большое межслоевое (межплоскостное) расстояние.

При проведении рентгеновских экспериментов нижняя граница диапазона энергий фотонов анализирующего пучка определяется материалом кристалла-

монокроматора и его ориентацией, а верхняя граница — физическими размерами и пространственными характеристиками кристалла-монокроматора (длина пластин,

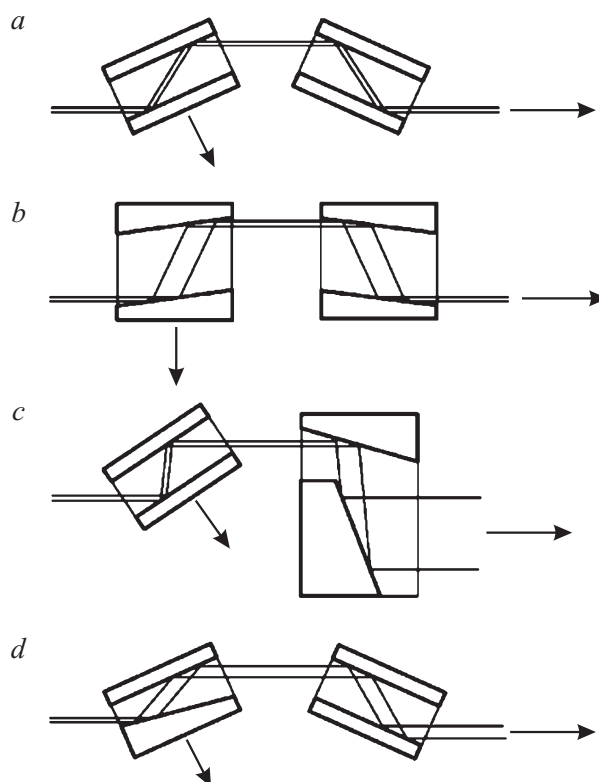


Рис. 4. Схематическое изображение двумодульных 4-кристалльных монокроматоров. Рисунок взят из [10].

**Таблица 4.** Пороговые энергии, доступные для рентгеновских экспериментов, в зависимости от типа кристалла-монокроматора

Материал и ориентация кристалла-монокроматора	Диапазон энергий, keV	К-края	L-края
LiF (422)	7.71–43.44	Ni–Pr	L <sub>1</sub> : от Sm; L <sub>2</sub> : от Gd; L <sub>3</sub> : от Dy
LiF (220)	4.51–25.07	Ti–Pd	L <sub>1</sub> : от Sb; L <sub>2</sub> : от Te; L <sub>3</sub> : от I
LiF (200)	3.19–17.73	Ar–Y	L <sub>1</sub> : Ru–At; L <sub>2</sub> : Pd–Rn; L <sub>3</sub> : Ag–Np
C, алмаз (111)	3.13–17.42	Ar–Y	L <sub>1</sub> : Ru–Po; L <sub>2</sub> : Rh–Rn; L <sub>3</sub> : Pd–U
NaCl (200)	2.28–12.66	S–Se	L <sub>1</sub> : Y–Re; L <sub>2</sub> : Zr–Os; L <sub>3</sub> : Nb–Hg
CaCO <sub>3</sub>	2.12–11.76	P–Ge	L <sub>1</sub> : Sr–Ta; L <sub>2</sub> : Y–W; L <sub>3</sub> : Zr–Pt
Si (111)	2.05–11.40	P–Ge	L <sub>1</sub> : Rb–Hf; L <sub>2</sub> : Y–Ta; L <sub>3</sub> : Y–Ir
CaF <sub>2</sub> (111)	2.04–11.32	P–Ge	L <sub>1</sub> : Rb–Hf; L <sub>2</sub> : Y–Ta; L <sub>3</sub> : Y–Ir
Ge (111)	1.97–10.94	P–Ga	L <sub>1</sub> : Rb–Lu; L <sub>2</sub> : Sr–Hf; L <sub>3</sub> : Y–Os
SiO <sub>2</sub> , кварц	1.92–10.65	P–Ga	L <sub>1</sub> : Rb–Yb; L <sub>2</sub> : Sr–Lu; L <sub>3</sub> : Sr–Re
C, графит (0002)	1.92–10.64	P–Ga	L <sub>1</sub> : Rb–Yb; L <sub>2</sub> : Sr–Lu; L <sub>3</sub> : Sr–Re
InAs (111)	1.84–10.19	P–Zn	L <sub>1</sub> : Kr–Tm; L <sub>2</sub> : Rb–Yb; L <sub>3</sub> : Sr–Ta
InSb (111)	1.72–9.55	Si–Cu	L <sub>1</sub> : Br–Ho; L <sub>2</sub> : Rb–Er; L <sub>3</sub> : Rb–Lu
Si (110)	1.67–9.27	Si–Cu	L <sub>1</sub> : Br–Dy; L <sub>2</sub> : Kr–Ho; L <sub>3</sub> : Rb–Lu
PET, C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> (002)	1.47–8.17	Al–Co	L <sub>1</sub> : As–Eu; L <sub>2</sub> : Br–Gd; L <sub>3</sub> : Br–Ho
ADP (101)	1.21–6.71	Mg–Mn	L <sub>1</sub> : Ga–Ce; L <sub>2</sub> : Ge–Pr; L <sub>3</sub> : As–Pm
Гипс (020)	0.85–4.69	Ne–Sc	L <sub>1</sub> : Co–Sn; L <sub>2</sub> : Ni–Te; L <sub>3</sub> : Cu–I
RAP (100)	0.50–2.73	O–S	L <sub>1</sub> : Ti–Nb; L <sub>2</sub> : V–Mo; L <sub>3</sub> : V–Tc
KAP (100)	0.49–2.68	O–S	L <sub>1</sub> : Ti–Zr; L <sub>2</sub> : V–Mo; L <sub>3</sub> : V–Mo
Ba(COOC <sub>21</sub> H <sub>43</sub> ) <sub>2</sub> (001, пленка ЛБ)	0.11–0.58	B–O	L <sub>1</sub> : Si–Ti; L <sub>2</sub> : P–V; L <sub>3</sub> : P–V

ширина и расположение пропила, и т. п.), поэтому в экспериментах требуется использовать набор кристаллов-монокроматоров, рассчитанных на различные диапазоны энергий, — в зависимости от предполагаемого химического (элементного) состава образца и, следовательно, того набора краев поглощения, в окрестности которых запланированы измерения абсорбционных спектров. В табл. 4 приведены сведения о тех краях поглощения, которые становятся доступны для рентгено-абсорбционных исследований, в зависимости от материала и ориентации применяемого монокроматора. Таким образом, по данным, приведенным в табл. 4, можно определить, какой тип монокроматора необходимо (или предпочтительно) использовать при данном (предполагаемом) элементном составе образца. Например, измерить EXAFS-спектр условного образца „нитрид алюминия с примесью бора“, у которого К-край самого тяжелого элемента (Al) составляет 1.56 keV, с использованием монокроматора Si(111), допускающего нижнюю границу энергий пучка 1.98 keV, невозможно.

Диапазоны энергий, приведенные в табл. 4, соответствуют интервалу углов падения пучка на поверхность кристалла-монокроматора от 10 до 75°. Следует иметь в виду, что для реальных монокроматоров (которые могут отличаться друг от друга геометрическими размерами) диапазон измеряемых энергий может отличаться от приведенного в табл. 4.

## 2.6. Требования к образцам

Требования к пространственным размерам и форме анализируемого образца обуславливаются установкой,

на которой проводится эксперимент, размеры превышают обычно не больше дюйма, но специальные держатели вертикальных дифрактометров позволяют работать с плоскими образцами больше 10 дюймов, исследуя неоднородность по полю поверхности.

Анализ с помощью рентгеновского излучения применим к образцам, находящимся в любом конденсированном физическом состоянии (кристалл, жидкость, аморфное вещество, и т. д.).

При проведении рентгеновских исследований в просвечивающем режиме следует учитывать, что если образец окажется достаточно толстым, то сигнал на выходе будет иметь интенсивность, недостаточную для регистрации, т. е. сравнимую с уровнем шумов или меньшую; особенно это актуально для лабораторных источников рентгеновского излучения, дающих пучки низкой интенсивности. Поэтому имеет смысл стремиться к тому, чтобы общая толщина образца, изучаемого на основе рентгеновского излучения в просвечивающем режиме, имела минимально возможное значение в рамках поставленной задачи.

## 2.7. Проблема ложных рефлексов вследствие реальной немонотонности анализирующего пучка и многоволновых возбуждений

Как было сказано в разд. 2.5, кристалл-монокроматор проводит селекцию падающего на него излучения непрерывного спектра в соответствии с законом Брэгга–Вульфа (разд. 4.1.1.) в зависимости от угла, под которым исходный немонотонный („белый“) пучок падает

на отражающую поверхность кристалла. Под углом отражения  $\varphi$  на образец направляется уже монохроматизированный пучок с длиной волны  $\lambda = 2d \sin \varphi / m$ , где  $d$  — межплоскостное расстояние в кристалле-монокроматоре в направлении, перпендикулярном его отражающей поверхности, а целое число  $m$  является порядком отражения пучка кристаллом-монокроматором. Как правило, кристалл-монокроматор настраивается на отбор излучения с длиной волны, отвечающей порядку отражения  $m = 1$ . Однако если исходный пучок до монохроматизации содержал какую-либо долю излучения с длинами волн, соответствующими  $m = 2, 3$  и т.д., то такое излучение также будет эффективно отражено под углом  $\varphi$  и, следовательно, попадет на образец. Длины волн у таких фотонов будут составлять кратную долю  $1/m$  от длины волны основной части фотонов анализирующего пучка, а энергия соответственно будет в кратное число раз ( $m$ ) превышать энергию основной части фотонов.

Таким образом, на дифракционных кривых и картинах образца могут наблюдаться паразитные эффекты из-за присутствия в анализирующем пучке волн кратной энергии. Одним из основных проявлений подобных эффектов является наблюдение рефлексов РД низкой интенсивности, запрещенных геометрией решетки. Типичным примером является наблюдение запрещенных рефлексов (200) и (222) у кристаллов группы № 227 ( $Fd\bar{3}m$ ) — алмаза, кремния, магнетита. На самом деле в данном случае наблюдаются разрешенные рефлексы (400) и (444), сформированные неучтенными фотонами со вдвое меньшей длиной волны в сравнении с основной частью анализирующего пучка, т.е. наблюдаемые запрещенные рефлексы являются „ложными“, обусловленными тем, что одновременное двукратное уменьшение длины волны и межплоскостного расстояния не изменяет угла рассеяния, что и приводит к присутствию пиков от запрещенных рефлексов на дифракционной картине.

Также появление запрещенных рефлексов может быть связано с интерференцией в кристаллическом образце волновых пакетов, формирующихся при отражении от кристаллографических плоскостей в незапрещенных направлениях. При определенных ориентациях монокристаллических образцов в принципе может возникнуть ситуация, когда пучок, падающий на образец, отражается одновременно от нескольких кристаллографических плоскостей [11]. При этом на дифракционных картинах будут наблюдаться даже рефлексы, запрещенные кристаллической структурой образца, если они образуются как векторная сумма пары разрешенных рефлексов, возбуждаемых падающим пучком [12]. Запрещенные рефлексы, наблюдаемые на дифрактограммах монокристаллов определенной пространственной ориентации из-за интерференции волн пучка, отражаемых в двух разных направлениях, называются многоволновыми (окольными) возбуждениями (в зарубежной литературе также используется немецкий термин „Umweganregung“, введенный Ренингером в 1937 г. [13]).

При использовании отпаянных трубок существует способ борьбы с ложными рефlekсами и другими паразитными эффектами, обусловленными присутствием в пучке фотонов кратных энергий. Напряжение на трубке ограничивается величиной, превосходящей напряжение, соответствующее энергии фотонов пучка (для Cu  $K_{\alpha 1}$ -излучения с энергией 8.05 keV это напряжение 8.05 kV), но ниже вдвое большей величины (16.10 kV в случае Cu  $K_{\alpha 1}$ -излучения). Тогда спектр исходного излучения ограничивается сверху по энергии и не содержит фотонов с длинами волн  $1/2, 1/3$  и т.д. от применяемой длины волны анализирующего пучка.

Кроме того, при применении сцинтилляционных детекторов существует возможность избавиться от регистрации многоволновой дифракции и излучения кратных энергий посредством точной настройки дискриминатора на рабочее излучение.

Также для того чтобы надежно обойти проблемы кратных энергий фотонов и многоволнового возбуждения, можно использовать системы из двух кристалломонокроматоров, настроенных на одну определенную величину энергии, но различающихся по материалу и/или пространственной ориентации рабочих поверхностей относительно кристаллографических плоскостей. Монокроматоры данного типа позволяют выделять из тормозного спектра узкий энергетический участок квазипараллельного излучения. При этом теряется пиковая интенсивность, но за счет отсутствия гармоник ( $\lambda/n$ ) уменьшается уровень шума.

### 3. Методики анализа данных абсорбционных рентгеновских измерений

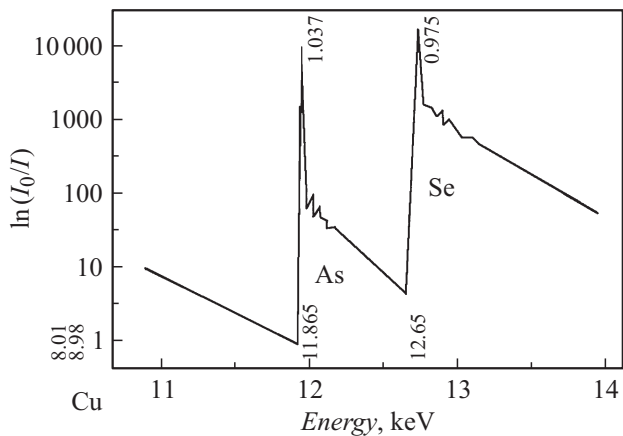
#### 3.1. Определение химического состава по набору краев поглощения в образце

Как уже было сказано выше, абсорбционные спектры XAS, EXAFS, XANES (-NEXAFS) представляют собой зависимость линейного коэффициента поглощения фотонов  $\mu$  от энергии фотонов  $h\nu$ . Характеризующая спектр XAS функция  $\mu(h\nu)$  (типичный пример приведен на рис. 5), как правило, убывает с ростом энергии фотонов [3,14]. Исключение в рентгеновском диапазоне составляют те области энергий, в которых существенную роль играет явление атомного фотоэффекта [3]. Когда энергия фотона превосходит энергию связи какого-либо электрона в атоме, может произойти поглощение фотона с образованием свободного электрона (фотоэлектрона), энергия которого будет составлять

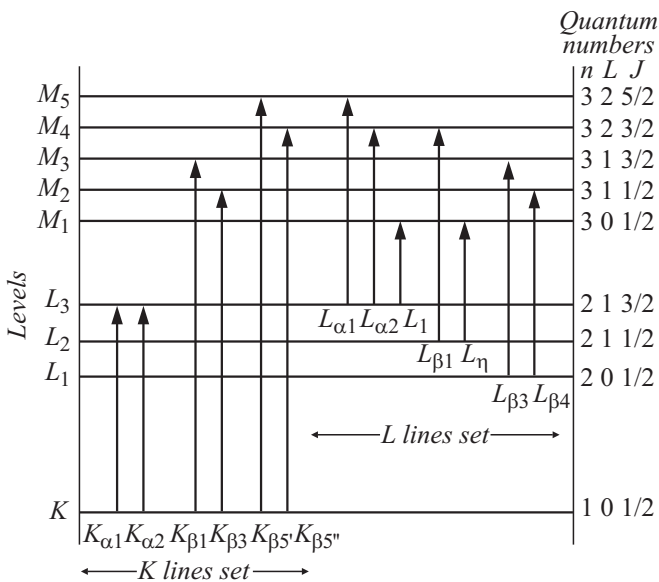
$$E = h\nu - E_0, \quad (2)$$

где  $h\nu$  — энергия поглощенного фотона,  $E_0$  — энергия связи электрона (по модулю),  $E$  — энергия образовавшегося фотоэлектрона.





**Рис. 5.** Характерный вид спектра XAS. Спектр, приведенный на данном рисунке, получен от образца GaAs<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub> на совместной рентгеновской дифракционно-абсорбционной установке в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.



**Рис. 6.** Электронные энергетические уровни в атоме.

На спектре XAS фотоэффект отображается в виде резкого скачкообразного роста функции  $\mu(h\nu)$ , причем область возрастания, как правило, охватывает несколько электронвольт [3]. Набор энергий, отвечающих краям (или порогам) поглощения данного вещества, определяется в первую очередь атомарным составом поглощающей среды. Для каждого элемента, входящего в состав материала, возможен фотоэффект с возбуждением электронов нижней орбитали (основного связанного состояния  $1s$ ); край поглощения, отвечающий возбуждению  $1s$ -электронов, носит название К-края данного элемента. Пороговые энергии, соответствующие возбуждению  $2s$ -,  $2p^{1/2}$ -,  $2p^{3/2}$ -электронов, называются  $L_I$ -,  $L_{II}$ - и  $L_{III}$ -краями соответственно. Края, отвечающие ионизации атомов данного типа за счет возбуждения электронов 3-го, 4-го, 5-го уровней и т.д., называются соответственно М-, N-, O-краями и т.д., как

это проиллюстрировано на рис. 6. Пороговые энергии атомов, отвечающие глубоким уровням возбуждаемых электронов, слабо зависят от химического состояния атомов-поглотителей (например, величины К-края Si в кристаллическом кремнии и в кварцевой матрице SiO<sub>2</sub> отличаются друг от друга примерно на 6eV). Таким образом, каждому элементу, входящему в состав исследуемого образца, отвечает индивидуальный набор краев, приведенный в работах [15,16]. Следовательно, исходя из набора пороговых энергий, присутствующих на спектре XAS, можно сделать вывод об элементах, которым отвечает этот набор краев. Поскольку даже элементы, присутствующие в небольших долях, могут отражаться на XAS-спектрах [17], на основе измерений XAS может быть установлен химический состав образца.

### 3.2. Анализ EXAFS-спектров

#### 3.2.1. Проблемы, связанные с анализом EXAFS-спектров

Образование EXAFS-спектра осциллирующей формы связано с таким явлением, как фотоэффект: из падающего на образец монохроматического пучка атом вещества поглощает рентгеновский фотон, в результате чего образуется свободный электрон, называемый фотоэлектроном, с энергией, определяемой из соотношения (2) [18]. Распространяясь в веществе, фотоэлектрон рассеивается на окружающих атомах. Это рассеяние ведет к формированию отраженных вторичных электронных волн, которые интерферируют с первичной волной фотоэлектрона. В результате этой интерференции зависимость линейного коэффициента поглощения рентгеновских фотонов  $\mu$  от энергии фотонов  $h\nu$  (спектр EXAFS) приобретает периодический характер. Спектр EXAFS может быть представлен в виде суммы двух составляющих — плавной и осциллирующей [3]:

$$\mu = \mu_0(h\nu)(1 + \chi(k)), \tag{3}$$

где  $\mu_0$  и  $\chi$  — соответственно плавная и осциллирующая компоненты спектра EXAFS  $\mu(h\nu)$ ,  $k = \sqrt{2m_e(h\nu - E_0)}/\hbar$  — волновое число сферической волны фотоэлектрона,  $E_0$  — энергия края фотоионизации.

Плавная компонента спектра EXAFS определяется сечением поглощения рентгеновских фотонов конкретно атомами данного типа. Основной интерес для спектроскопии EXAFS представляет осциллирующая компонента EXAFS, задаваемая расположением атомов, окружающих атом — поглотитель фотона [3].

Осциллирующие составляющие EXAFS описываются соотношением

$$\chi(k) = \frac{m_e}{2\pi\hbar^2k^2} \sum_j N_j \frac{t_j(2k)}{R_j^2} \exp\left(-2k^2\sigma_j^2 - \frac{2R_j}{\lambda}\right) \times \sin(2kR_j + \delta_j(k)), \tag{4}$$

где  $R_j$  — расстояние от атома-поглотителя до атомов  $j$ -й координационной сферы,  $N_j$  — количество атомов-рассеивателей фотоэлектрона в  $j$ -й координационной

сфере,  $t_j$  и  $\delta_j$  — соответственно амплитуда и фаза рассеяния фотоэлектрона,  $\sigma_j$  — среднее квадратичное отклонение атомов за счет тепловых флуктуаций,  $\lambda$  — средняя длина пробега электронов в веществе.

Осциллирующая функция EXAFS  $\chi(k)$  состоит из гармонических слагаемых, частоты которых определяются расстояниями от атома-поглотителя до соседних атомов. Фурье-образ осцилляций  $\chi(k)$  качественно соответствует плотности распределения расстояний от атома-поглотителя до его ближайших соседей [19]. Таким образом, из спектра EXAFS можно определить межатомные расстояния в веществе. Для этого вначале требуется определить пороговую энергию  $E_0$  и затем, зная ее величину, провести замену шкалы энергий фотоэлектронов на шкалу волновых чисел, выделить осциллирующую компоненту из спектра, провести фурье-преобразование осциллирующей функции  $\chi(k)$ , для чего требуется определить границы окна фурье-преобразования.

В настоящее время первый вопрос этой совокупной проблемы (триединой задачи анализа EXAFS) — определение пороговой энергии — хорошо изучен. Вторую подзадачу — о выделении из экспериментально зарегистрированного спектра его осциллирующей составляющей — решают различными способами, которые, однако, испытывают сложности с физическим обоснованием и не всегда приводят к корректным результатам. Третья проблема, составляющая задачу анализа EXAFS-спектра, — об определении фурье-окна, — не была исследована до наших недавних работ. Выбор фурье-окна при этом, как правило, носил субъективный характер.

В случае, когда химический состав образца известен (или о нем существует определенная гипотеза с высокой долей вероятности), вместо фурье-преобразования рядом исследователей используются усложненные процедуры [20], требующие дополнительных исходных данных, но приводящие к более точному результату [21].

### 3.2.2. Фундаментальный характер проблемы определения порога при анализе EXAFS-спектров

Вопрос об определении энергии края фотоионизации на основе рентгеноспектральных данных упирается в проблемы фундаментального характера. Одна из них состоит в том, что вследствие кулоновского и обменного взаимодействий электронов в атоме и непостоянного характера электростатического потенциала в веществе величина  $h\nu - \hbar^2 k^2 / 2m$  не является константой [22]. При малых энергиях электрона отклонения данной величины от расчетной (табличной) константы особенно велики. Здесь необходимо различать физическое отклонение измеренных величин от аппаратурной функции конкретного прибора.

Другая фундаментальная проблема, связанная с определением пороговой энергии фотоионизации вещества, состоит в том, что зависимость сечения фотоионизации (и, как следствие, коэффициента поглощения фотона атомом) от энергии фотона не носит универсального характера в окрестности пороговой энергии [23].

Характер роста сечения фотоионизации в окрестности порога зависит от электронной структуры атома, его внутриатомного потенциала, структуры окружающего вещества.

Из-за этих фундаментальных проблем выбор пороговой энергии на основе спектров XAS носит субъективный характер. При анализе EXAFS важно найти такое значение энергии края, которое отвечало бы разности энергий поглощенного фотона и фотоэлектрона, когда энергия последнего составляет хотя бы несколько десятков (а лучше сотен) электронвольт. Это значение вовсе не обязано совпадать с табличным [14,15], поскольку последнее не учитывает факторов, связанных с природой (с состоянием атомов в материале) конкретного анализируемого образца.

На практике часто применяют следующую методику [24–26]. В области резкого возрастания спектра XAS  $\mu(h\nu)$  проводят дифференцирование  $\mu$  по энергии и у полученной функции  $d\mu/d(h\nu)$  определяют аргумент точки максимума. Эта величина выбирается в качестве порогового значения. Данный метод, как и другие способы определения энергии края на основе полученных данных XAFS, исключает влияние ошибок, связанных с настройками прибора, используемого для измерений EXAFS, на дальнейший анализ спектра.

### 3.2.3. Разработанный метод выделения осцилляций спектров EXAFS

Предложен следующий метод разделения EXAFS-спектров на плавную и осциллирующую части, описанный, в частности, в публикациях [2,17,27,28]. Идея метода состоит в том, что составляется функционал, который для искомой функции, отвечающей плавной компоненте спектра, принимал бы минимальное значение. Форма функционала определяется требованиями, чтобы плавная составляющая спектра действительно была плавной и при этом аппроксимировала бы спектр, а кроме того, интегралы по всему диапазону энергий от спектра и его плавной компоненты были бы равны. Поэтому был введен функционал следующего вида [2,17,27]:

$$\Phi[\mu_0] = \int_{E_1}^{E_2} dE \left[ \alpha(\mu(E) - \mu_0(E))^2 + (1 - \alpha) \left( \frac{d\mu_0}{dE} \right)^2 + \beta(\mu(E) - \mu_0(E)) \right], \quad (5)$$

где  $E = h\nu$  — энергия фотона,  $\mu(E)$  — EXAFS-спектр,  $\mu_0$  — его плавная часть,  $[E_1, E_2]$  — диапазон энергий, на котором определены плавная и осциллирующая компоненты спектра,  $\alpha$  и  $\beta$  — варьируемые параметры, при этом значение  $\alpha$  всегда расположено между 0 и 1.

Искомое  $\mu_0$  может быть получено посредством решения уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала  $\Phi[\mu_0]$ . В данном случае уравнение Эйлера–Лагранжа

имеет вид

$$\left(\frac{d^2}{dE^2} - C^2\right)\mu_0 = C^2(A - \mu), \quad (6)$$

где параметры  $A$  и  $C$  равны  $C = \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}}$ ,  $A = \frac{\beta}{2\alpha}$  и дополнительно удовлетворяют условию

$$\int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_0(E)) dE = 0. \quad (7)$$

Задача становится однозначной при наличии двух граничных условий 1-го рода

$$\begin{aligned} \mu_0(E_1) &= \mu(E_1), \\ \mu_0(E_2) &= \mu(E_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Поскольку параметры  $A$  и  $C$  связаны друг с другом через условие (5), в задаче остается одна свободная варьируемая величина  $C$ . Ее значение определяет качественное поведение плавной составляющей спектра. Когда параметр  $C$  равен нулю, плавная составляющая представляет собой прямую, а по мере того, как он стремится к бесконечности, плавная компонента приближается к самому спектру. Исходя из формы уравнений (4)–(6) наиболее эффективное усреднение осцилляций спектра достигается, когда параметр  $C$  равен обратному периоду осцилляций функции  $\mu(E)$ .

### 3.2.4. Оценка интервала (окна) фурье-преобразования осциллирующей части EXAFS-спектров

При определении фурье-образа осцилляций EXAFS требуется выбрать точную последовательность выполнения операций. Порядок проведения отдельных операций в процессе обработки XAFS может различаться. Можно вначале определить диапазон обработки данных, а затем вычислять плавную составляющую спектра, но возможен и обратный порядок действий. Это имеет значение в случае, когда метод определения плавной компоненты EXAFS  $\mu_0(h\nu)$  при каждом значении энергии  $h\nu$  опирается на всю совокупность анализируемых данных  $\mu(h\nu)$ . При применении, например, методов выделения осцилляций спектра, основанных на построении плавной составляющей с помощью усреднения данных [29], порядок определения интервала ( $E_1, E_2$ ) и осциллирующей функции  $\chi(k)$  не играет существенной роли.

Следует помнить, что диапазон фурье-анализа находится внутри области определения осциллирующей части EXAFS, но не обязан совпадать с этой областью. Возможна реализация такого алгоритма обработки данных EXAFS, что плавная часть спектра определена до того, как выбран диапазон фурье-анализа ( $E_1, E_2$ ) или промежуток ( $E_1, E_2$ ) не влияет на плавную и осциллирующую части спектра в силу особенностей метода их

определения. Тогда можно построить более корректную картину зависимости  $FT[k\chi]$  от области определения энергий ( $E_1, E_2$ ), чем в ситуации, когда диапазон энергий влияет на вид осцилляций  $\chi(k)$ .

В работе [30] приведены результаты фурье-анализа спектров EXAFS на К-краях V, Cr, Co, Cu, Zr, Ag от соответствующих металлических образцов. На основании результатов анализа спектров в зависимости от фурье-окна были предложены следующие критерии выбора диапазона фурье-преобразования осцилляций EXAFS. Если полученный спектр XAFS имеет сравнительно небольшую протяженность (300–500 eV), в [30] предлагается выбирать интервал максимальной протяженности для проведения в его пределах преобразования фурье осцилляций EXAFS. Показано, что для спектров с интервалом определения большей протяженности достаточен фурье-анализ диапазона энергий длиной 400–600 eV. Верхнее ограничение ширины фурье-окна обусловлено тем, что амплитуда осцилляций EXAFS для энергий фотоэлектронов 700 eV и выше может оказаться сравнима с экспериментальным шумом.

Между тем надо отметить [31], что чем уже диапазон фурье-преобразования, тем сильнее уширяются пики фурье-образа. Ограничение диапазона фурье-преобразования EXAFS связано с тем, что амплитуды осцилляций спектра падают с ростом энергии фотоэлектрона и при определенных значениях энергии становятся сравнимы с экспериментальным шумом. Применение источников синхронного излучения позволяет повысить отношение сигнал/шум и соответственно достичь точности измерения EXAFS, позволяющей регистрировать осцилляции спектра при энергиях фотоэлектронов существенно выше 600 eV.

### 3.2.5. Определение границ окна фурье-трансформации спектров EXAFS

В состав ранее разработанной процедуры анализа EXAFS [2] включен метод автоматического определения нижней и верхней границ окна фурье-преобразования осцилляций спектра.

Выше отмечено, что величина верхней границы окна фурье-преобразования EXAFS, вероятно, связана с теми энергиями фотонов, при которых амплитуда осцилляций EXAFS становится сравнима с амплитудой экспериментального шума, оказывающего влияние на спектр даже после первичной обработки измеренных данных [3]. Поэтому предлагаемая процедура определения верхней границы фурье-окна основана на сравнении амплитуды осцилляций спектра с шумовой амплитудой, определяемой через разброс значений кривой EXAFS в узком диапазоне данных (порядка 10 eV).

Здесь и далее величины энергии фотонов, соответствующие нижнему и верхнему пределам измерения спектра, обозначены  $E_D$  и  $E_U$  соответственно.

На первой стадии предлагаемой процедуры проводится сглаживание спектра  $\mu$  усреднением по узкому окну

ширины  $\delta$  (порядка 10 точек или менее / порядка 10 eV). Здесь и далее плавная составляющая спектра, полученная в ходе этой процедуры, будет обозначаться  $\mu_N$ , а соответствующий аналог осциллирующей составляющей спектра как  $\chi_N = \mu_N/\mu - 1$ .

Затем выбирается величина энергии  $\Delta$  порядка 100 eV и параметр  $F$  — величина энергии, которая меняется от  $E_D + \Delta/2$  до  $E_U - \Delta/2$ . Задан интервал  $(F - \Delta/2, F + \Delta/2)$ , внутри которого определяются плавная ( $\mu_F$ ) и осциллирующая ( $\chi_F$ ) составляющие спектра (например, вариационным принципом с параметром  $C_F = 1/\Delta$ ).

Далее строится зависимость отношения  $|\chi_F|/|\chi_N|$  от положения интервала  $F$ . Поскольку эта зависимость может иметь вид зашумленной функции, имеет смысл провести ее усреднение вариационным методом, причем с небольшим параметром  $C_R$  (не больше  $\Delta^{-1}$ ). Полученная плавная зависимость здесь и далее обозначается  $\gamma(F)$ .

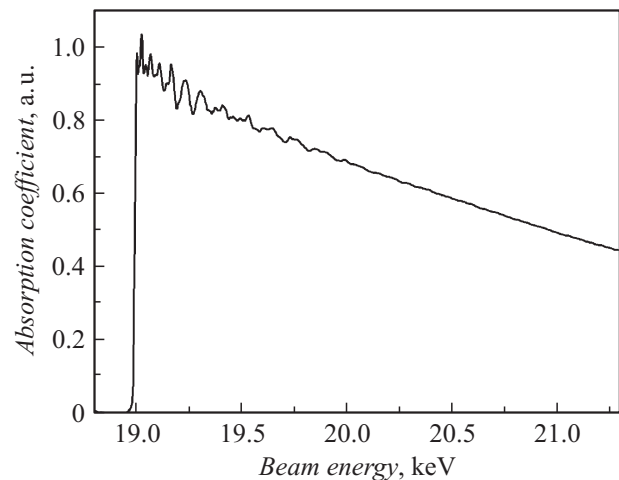
Теперь можно определить величину  $F_0$  из математического условия:  $\forall F \rangle = F_0 \gamma(F) \langle = \alpha$ , где  $\alpha$  — параметр больше 1 (например, 2). Именно эта величина  $F_0$  определяет положение искомой верхней границы фурье-окна  $E_2$ . В случае, когда такой величины  $F_0$  не существует, есть смысл выбрать в качестве верхней границы фурье-окна верхний край интервала энергий, в пределах которого зарегистрирован анализируемый EXAFS-спектр.

Нижняя граница EXAFS-спектра связана с верхней границей спектра XANES [3]. Осцилляции, связанные со спектрами EXAFS и XANES, как правило, существенно различаются по периоду. На этом основании предлагается следующая методика определения границы между EXAFS- и XANES-участками абсорбционного спектра.

Как и при определении верхней границы фурье-окна, выбирается величина энергии  $\Delta$  порядка 100 eV и параметр  $F$  — величина энергии, которая меняется от  $E_D + \Delta/2$  до  $E_U - \Delta/2$ . Внутри интервала  $(F - \Delta/2, F + \Delta/2)$  проводится выделение плавной составляющей спектра, вычитание которой из функции  $\mu$  даст функцию  $\chi_F$ . Выбор метода усреднения в данном случае существенной роли не играет, поскольку для дальнейшей работы по поиску  $E_1$  амплитуды  $\text{FT}[\chi_F]$  не важны. Далее проводится фурье-преобразование  $\chi_F$ . Эта процедура применяется для значений  $F$  до некоторой величины  $F = E_M < E_U$ . Величину  $E_M$  имеет смысл выбрать в области 200–300 eV выше энергии края (что существенно выше стандартной протяженности XANES-спектров).

Затем строится зависимость величины  $R_0$ :  $\text{FT}[\chi_F](R_0) = \max$  от значения  $F$ . Величину  $F$ , при которой функция  $R_0(F)$  наиболее сильно изменяется (например, положение максимума по модулю первой производной  $dR_0(F)/dF$ ), имеет смысл выбрать в качестве искомой величины  $E_1$ .

Разработанный метод определения фурье-окна спектров EXAFS был применен к спектру металлического Nb на К-крае (рис. 7). Положение края было определено как 18.993 keV. Выделение осцилляций проводилось



**Рис. 7.** EXAFS-спектр металлического Nb на К-крае. Получен на источнике синхротронного излучения „Сибирь-2“ (НИЦ КИ, Москва, РФ). Предоставлен Я.В. Зубавичусом.

вариационным методом с параметрами  $C = 10.77 \text{ keV}^{-1}$ ,  $A = 0$ , на интервале от 19.031 до 21.293 keV, т.е., по сути, на всем диапазоне определения спектра. Применение описанной выше процедуры определения интервала фурье-трансформации привело к значениям 19.115 keV ( $\Delta = 120 \text{ eV}$ , диапазон от 18.94 до 19.36 keV) для нижней границы и 20.242 keV ( $\Delta = 200 \text{ eV}$ ,  $\delta = 41 \text{ eV}$ ; интервал от 19.152 до 21.172 keV; сглаживание кривой — на основе вариационного принципа, с параметрами  $C = 3.7 \text{ keV}^{-1}$ ,  $A = 1.0$ ;  $\alpha = 1.5$ ) для верхней границы фурье-окна. Таким образом, для К-EXAFS-спектра металлического ниобия получено окно фурье-преобразования протяженностью более 1.1 keV.

### 3.3. Метод анализа компонентного состава материала на основе набора EXAFS-спектров

Возможен случай, когда в образце имеется несколько фазовых составляющих, содержащих определенный элемент, и был получен EXAFS-спектр образца на крае поглощения, отвечающем данному элементу. В таком случае возможна оценка отношений объемных долей предполагаемых составляющих образца, содержащих этот элемент, на основании следующих соображений.

При величинах осциллирующей составляющей EXAFS  $\chi(k)$ , много меньших единицы, фурье-образ осцилляций EXAFS двукомпонентного материала может быть в первом приближении описан как  $\tilde{\chi}(R) = \alpha \tilde{\chi}_1(R) + (1 - \alpha) \tilde{\chi}_2(R)$ , где  $\chi_{1,2}$  — осциллирующие составляющие EXAFS-спектров для первой и второй компоненты материала соответственно,  $\alpha$  — объемная доля первой компоненты в исследуемом материале. Подобное описание также применимо к фурье-образу осцилляций EXAFS-спектра образца, состоящего из нескольких фаз с разной атомной структурой.

**Таблица 5.** Полные коэффициенты массового ослабления при энергиях Cr  $K_{\alpha 1}$ -, Cu  $K_{\alpha 1}$ -, Mo  $K_{\alpha 1}$ -излучения для ряда элементов, часто встречающихся в промышленности и полупроводниковой электронике. Коэффициенты поглощения приведены в  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Данные взяты из справочника [8]

№	Элемент	Cr $K_{\alpha}$	Cu $K_{\alpha}$	Mo $K_{\alpha}$	№	Элемент	Cr $K_{\alpha}$	Cu $K_{\alpha}$	Mo $K_{\alpha}$
13	Al	154	48.7	5.04	32	Ge	198	68.5	60.7
14	Si	194	61.2	6.32	33	As	219	75.9	67.2
15	P	230	73.7	7.67	34	Se	235	81.2	71.6
16	S	282	90.8	9.51	42	Mo	457	153	19.0
22	Ti	585	204	22.9	47	Ag	638	215	26.4
23	V	76.6	225	25.3	48	Cd	668	225	27.2
24	Cr	90.0	261	29.6	49	In	709	240	29.3
25	Mn	99.3	281	32.3	50	Sn	753	254	30.6
26	Fe	114	316	37.3	51	Sb	769	266	32.9
27	Co	125	352	40.9	52	Te	799	276	34.2
28	Ni	143	50.8	46.7	74	W	472	170	96.5
29	Cu	154	54.4	49.4	80	Hg	595	215	118
30	Zn	171	60.9	55.0	82	Pb	639	232	129
31	Ga	183	64.1	57.3					

Исходя из этого приближенного описания фурье-образа осциллирующей EXAFS для двухкомпонентного образца, может быть проведена оценка оптимального соотношения в исследуемом образце тех компонент, для которых известны индивидуальные EXAFS-спектры на данном крае. Критерием оптимальности при этом выбирается минимальная величина интеграла

$$\int_{R_1}^{R_2} \left| \tilde{\chi}(R) - \sum_j \alpha_j \tilde{\chi}_j(R) \right|^2 dR, \quad (9)$$

где  $\tilde{\chi}(R)$  — фурье-образ осциллирующей части EXAFS исследуемого образца,  $\alpha_j$  — коэффициент, пропорциональный концентрации атомов внутри  $j$ -й компоненты. Границы интегрирования  $R_1$  и  $R_2$  имеет смысл выбирать около значений 1 Å и 4–5 Å соответственно, поскольку при меньших межатомных расстояниях в фурье-образе осцилляций EXAFS преобладают ошибки измерения и обработки спектра, а при больших расстояниях (порядка 4 Å и выше) амплитуды осцилляций EXAFS значительно ослабевают и, кроме того, увеличивается вклад экспериментального шума. Зная для гипотетических компонент образца концентрацию атомов того типа, которому отвечает выбранный край поглощения, можно сделать вывод об отношении объемов, занимаемых обсуждаемыми компонентами внутри образца.

### 3.4. Спектроскопия XANES (NEXAFS)

Как правило, в спектроскопии XANES (NEXAFS) решается задача построения модели спектра исходя из предположений о локальной атомной структуре исследуемого вещества. Широко распространены программные продукты, позволяющие моделировать как XANES-/NEXAFS-, так и EXAFS-спектры, например, FEFF [32].

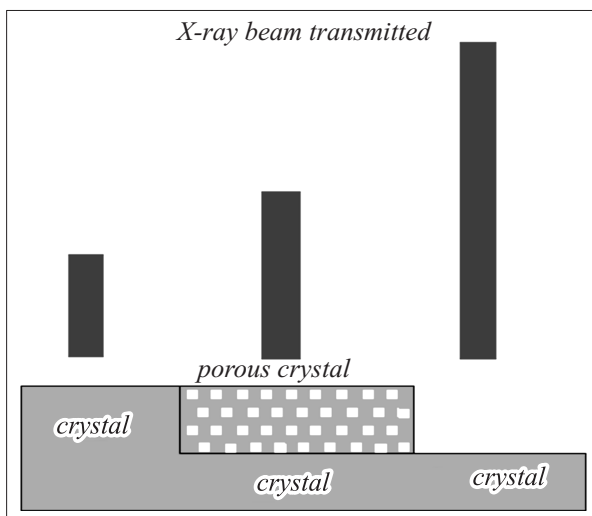
### 3.5. Рентгеновская дифференциальная порометрия (массово-абсорбционный анализ)

Методика рентгеновской дифференциальной порометрии (РДП) позволяет выводить информацию о долях конденсированной фазы и пор в составе образца из данных об ослаблении в нем интенсивности рентгеновского излучения. По сути РДП-методика дает решение проблемы неопределенности в объемных пористых материалах.

Важно иметь в виду, что при обсуждении абсорбционно-структурного анализа речь ведется о такой величине, как коэффициент ослабления, а не поглощения. Величина  $\mu$ , определяемая из закона Бугера–Ламберта–Бера (уравнение (1)) через отношение интенсивностей падающего и прошедшего пучков, является именно коэффициентом ослабления, который может быть представлен как сумма коэффициентов поглощения  $\tau$  и рассеяния  $\sigma$ :

$$\mu(h\nu) = \tau(h\nu) + \sigma(h\nu). \quad (10)$$

Однако при применении спектральных рентгеноабсорбционных методов (EXAFS, XANES/NEXAFS) основной интерес представляет зависимость величины  $\mu$  от энергии пучка, принимающей значения около некоего края поглощения и выше, когда основной вклад в зависимость  $\mu(h\nu)$  формируется за счет фотоэффекта. При этом зависимости интенсивности рассеяния фотонов и остаточного поглощения (не связанного с возбуждением электронов на наиболее глубоких орбиталях) от энергии фотонов носят плавный характер. В процессе анализа EXAFS- и XANES-спектров вклад рассеяния и остаточного поглощения в функцию  $\mu(h\nu)$  либо вообще не учитывается, либо экстраполируется из зависимости  $\mu(h\nu)$ , измеренной при энергиях ниже пороговой [3].



**Рис. 8.** Схема анализа образца пористого Si методом рентгеновской дифференциальной порометрии.

Напротив, для метода дифференциальной рентгеновской порометрии важны сами значения интенсивностей падающего и прошедшего пучков при условии, что он проходит через заведомо неоднородную среду. В данном случае рассматривается среда, отдельные фрагменты которой могут содержать как вещество известного атомарного состава, для которого коэффициенты поглощения и рассеяния определяются из табличных данных по формирующим атомам, так и поры, атомов не содержащие.

В табл. 5 приведены данные по коэффициенту массового ослабления для ряда элементов при длинах волн  $MoK_{\alpha}$ ,  $CuK_{\alpha}$ ,  $SrK_{\alpha}$ , часто используемых в лабораторной рентгеновской аппаратуре (как в отпаянных рентгеновских трубках, так и в трубках с вращающимся анодом). Данные взяты из [14].

Термин „дифференциальная порометрия“ подразумевает в данном случае то, что измерение прошедшего рентгеновского излучения проводится по меньшей мере двукратно через два участка образца одной толщины — пористый и плотный, пор не содержащий. Зная толщину пористого слоя и значения прошедшего излучения в обоих случаях, можно исходя из соотношения (1) закона Бугера–Ламберта–Бера получить толщину эффективно поглощения фотонов пористым материалом, причем разница дает значение доли пор в пористом слое.

Часто в рентгеновской дифференциальной порометрии оперируют таким понятием, как „глубина зондирования“. Под этим термином подразумевают глубину  $d_{10}$ , на которой интенсивность рентгеновского пучка ослабляется в 10 раз. В случае падения пучка на поверхность образца под углом  $\alpha$  глубина зондирования будет определяться из соотношения

$$d_{10} = \ln 10 \sin \alpha / 2\mu. \quad (11)$$

По отношению к образцам малой толщины ( $t \ll \mu^{-1}$ ) имеет смысл проводить измерения рентгеновской дифференциальной порометрии именно под наклонными (а не перпендикулярно поверхности плоской пластины) углами: в таком случае вся толщина образца останется доступной для анализирующих фотонов, но при этом в область прохождения пучка попадет большая площадь поверхности и соответственно больший объем образца.

Следует отметить, что рентгеновский порометрический анализ (в отличие от дифракционного) всегда проводится в просвечивающем режиме.

На рис. 8 показаны результаты применения методики дифференциальной рентгеновской порометрии к образцам пористого кремния, используемым в солнечных элементах. Полученные данные показывают, что в исследованных образцах пористого Si объем, не заполненный атомами, составляет долю около 5%.

Следовательно, основной вклад в кривые МУРР, измеренные от данного образца, обусловлен рассеянием пучка на зернах Si, а не порах.

## 4. Методики анализа данных дифракционных рентгеновских измерений

### 4.1. Методика РД

#### 4.1.1. Закон Брэгга–Вульфа и положения пиков РД

Метод РД позволяет получить различную информацию о материале: о кристаллическом состоянии вещества и его совершенстве; о напряжениях внутри кристаллической решетки; о дефектах решетки; об относительном расположении атомов и ионов в элементарной ячейке, атомов в молекулах, молекул в кристалле; о расстоянии между отдельными узлами кристаллической решетки и, следовательно, о длинах и углах межатомных связей, о состояниях электронов, о различиях между стереоизомерами (например, алмаз и графит; гематит и магнетит; кварц, кристобалит, тридимит, гексагональный и кубический кобальт). Проведение РД-исследований возможно при энергии анализирующего пучка в диапазоне от гамма-излучения до вакуумного ультрафиолета. Коротковолновая граница рентгеновского излучения определяется ускоряющим напряжением на катоде, а длинноволновая часть обрезается рассеянием в воздухе и на окнах источника или детектора.

Как правило, РД оперирует с размерами порядка кристаллической ячейки (0.1–10 nm) с погрешностью, которая может достигать  $10^{-5}$  nm. В число факторов, ограничивающих точность РД-измерений, входят температура, при которой проводится эксперимент, и амплитуда ее колебаний в процессе эксперимента (например,  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ).

Кроме того, РД дает информацию о степени совершенства кристаллических пленок, эпитаксиальных монослоев и многослойных структур.

В основе методики РД лежит тот факт [33,34], что дифракция рентгеновских лучей кристаллическими материалами описывается фундаментальным уравнением (законом) Брэгга–Вульфа

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (12)$$

где  $\theta$  — угол упругого рассеяния падающего рентгеновского фотона (или монохроматического пучка),  $d$  — расстояние между рассеивающими плоскостями,  $\lambda$  — длина волны фотона (пучка),  $n$  — порядок отражения.

Из уравнения Брэгга–Вульфа следует, что чем меньше будет расстояние между дифрагирующими кристаллическими плоскостями, тем больше будет угол дифракции  $\theta$ . При малых значениях  $\theta$ , в частности, связь углов рассеяния с межплоскостными расстояниями будет носить характер обратно пропорциональный.

Чаще всего (особенно в кристаллах неорганической природы) основная масса межплоскостных расстояний, идентифицируемых методом РД, имеет величину порядка используемой длины волны рентгеновского излучения, поэтому угол рассеяния  $\theta$  составляет больше или порядка 10 grad.

Вообще говоря, дифракционные методы позволяют исследовать объекты различного агрегатного состава: от жидкостей до монокристаллов (см. разд. 2.3, табл. 1). При этом решаются задачи качественного и количественного фазового анализа, а именно прецизионное определение параметров элементарной ячейки известного вещества с целью обнаружения изоморфных примесей; индентирование рентгенограмм, определение параметров и возможной пространственной группы новых соединений. На втором этапе после решения задачи качественного состава образца РД позволяет перейти в случае гетерогенной системы к количественному анализу — по зависимости интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом многофазном поликристаллическом образце определять соотношение фаз в образце.

#### 4.1.2. Интенсивности рефлексов РД от порошкообразных образцов

Интенсивность рефлексов РД определяется факторами-сомножителями, одни из которых носят универсальный характер, а другие зависят от конкретного вещества, дающего дифракционный сигнал.

Как известно [35], интенсивность пиков РД от порошкообразных образцов определяется из формулы

$$I/I_0 = Kp\Phi(\theta)A(\theta)D(\theta)F^2, \quad (13)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка.

Сомножители из правой части выражения (13) определяются следующим образом.  $K$  — константа, не связанная с перечисленными ниже факторами, определяющими

интенсивность пиков РД. Символ  $p$  обозначает множитель повторяемости — количество реальных направлений (узлов обратной решетки), которые дают вклад в рассматриваемый пик порошковой дифрактограммы.

Функция  $\Phi(\theta)$  носит фундаментальный характер [35] и имеет следующий вид:

$$\Phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (14)$$

В правой части выражения (14) числитель дроби связан с влиянием поляризации фотонов на интенсивность рефлекса, а знаменатель, известный также как „множитель Лоренца“ ( $\sin^{-2} \theta \cos^{-1} \theta$ ), — с интенсивностью пучка, приходящейся на единицу длины дуги дебаевского кольца данного рефлекса на угловой сфере.

Зависимость  $A(\theta)$  представляет собой абсорбционный множитель, обусловленный поглощением фотонов в образце:

$$A(\theta, hv) = \exp(-\mu(hv)l(\theta)), \quad (15)$$

где  $\mu(hv)$  — линейный коэффициент поглощения фотонов (см. разд. 3 настоящей работы), а  $l(\theta)$  — длина маршрута пучка внутри образца.

Через  $D(\theta)$  в выражении (13) обозначен фактор Дебая–Валлера, связанный с тепловыми флуктуациями атомов решетки. Одной из основных величин, влияющих на фактор Дебая–Валлера, является межплоскостное расстояние  $d(hkl)$ , соответствующее рассматриваемому рефлексу:

$$D(\theta) = \exp(-2M) = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \bar{u}^2}{3 d^2}\right), \quad (16)$$

где  $\bar{u}$  — среднее квадратическое смещение атомов от равновесных положений в решетке.

Наконец,  $F^2$  в выражении (13) — это структурный фактор, зависящий от атомного состава и пространственной структуры элементарной ячейки. Структурный фактор решетки складывается из атомных факторов — амплитуд рассеяния рентгеновских лучей на атомах образца — в пределах элементарной ячейки с учетом фаз падающих когерентных волн пучка. Например, в одноатомной ОЦК-решетке (пространственная группа номер 229) волны, падающие на два атома одной ячейки в направлении (100), оказываются в противофазе, и атомные факторы от двух данных атомов компенсируются. В результате структурный фактор для ОЦК-решетки в направлении (100) оказывается нулевым, а сам рефлекс, таким образом, — запрещенным.

#### 4.1.3. Анализ данных РД на основе справочной информации

Каждому типу кристаллов соответствует свой индивидуальный набор дифракционных пиков. Из присутствия подобного набора пиков на конкретной дифрактограмме

(в ряду данных РД) можно сделать вывод, что в исследуемом образце содержится кристаллическая компонента-фаза — со структурой, которой отвечает данный набор дифракционных пиков.

Таким образом, РД позволяет проводить качественный фазовый анализ кристаллических материалов с высокой точностью, сравнивая измеренные данные РД с дифрактограммами, полученными в результате моделирования либо взятыми из картотеки. Для определения дифракционных данных от гипотетических компонент образца обычно используются программы по теоретическому моделированию данных РСА либо базы данных порошковых дифрактограмм — таких, например, как картотека ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) или ICDD (International Center of Diffraction Data) [36]. В результате проведенного сравнения может быть получен фазовый состав образца (кристаллические компоненты и их объемные/массовые доли).

У каждой кристаллической фазы имеется присущая только ей дифракционная картина, которой соответствует определенное соотношение интенсивностей линий и их положение. В том случае, когда в образце присутствует смесь микрокристаллов различных фаз, результирующая рентгенограмма будет представлять собой суперпозицию рентгенограмм, каждая из которых отвечает отдельному типу (фазе) микрокристаллов. При этом без дополнительной информации невозможно определить соотношение размеров (объема, массы или молярного количества) этих отдельных фаз. Поиск одной фазы или смеси нескольких фаз может быть проведен путем выделения рентгенограмм известных соединений из картины суперпозиции исследуемого вещества, т.е. из набора экспериментальных данных  $d_{hkl}$  и  $I_{hkl}$  (соответственно межплоскостное расстояние и интенсивность, отвечающие рефлексу  $(hkl)$ ) последовательно выделяются группы  $d_{hkl}$  и  $I_{hkl}$ , соответствующие литературным данным о текущей искомой кристаллической компоненте образца.

При этом важно иметь в виду, что набору данных РД для определенной фазы, взятых из различных литературных источников (или полученных на разных приборах или при разных значениях энергии излучения), могут отвечать различные соотношения  $d_{hkl}/I_{hkl}$  в одном наборе. Чаще всего это связано с используемой формой образца (например, плоской или цилиндрической). Также — даже при сохранении положений пиков — на дифракционную картину может влиять отражательная способность образца.

Однако могут существовать кристаллические структуры со схожими наборами пиков РД в пределах точности измерений данного прибора. Кроме того, если образец содержит фазовые составляющие с различной кристаллической структурой, трактовка измеренных данных РД может стать неоднозначной. Точность определения фазового состава образца уменьшается, если в образце находится смесь большого числа кристаллических фаз или присутствует некристаллическая составляющая. Поэтому важно наряду с РД применять методики исследова-

ния материалов, чувствительные к химическому составу исследуемого образца (например, XAS), либо проводить (отдельные) исследования РД при длине волны пучка вблизи краев поглощения атомов, содержащихся в образце (см. разд. 4.4). Сочетание различных методов фазового анализа дает полную и надежную информацию о фазовом составе образцов.

Чтобы измерения, проведенные с применением различных излучений, можно было визуально сравнивать одно с другим, имеет смысл использовать не угол рассеяния  $2\theta$  (получаемый для какого-либо монохроматического излучения), а волновой вектор  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , т.е. параметр рассеяния, уже не зависящий от длины волны (закон Брэгга–Вульфа может быть представлен в виде  $qd = 2\pi n$ ). По смыслу величина  $q$  может восприниматься как „угол рассеяния, приведенный к длине волны излучения“.

На рис. 9 в качестве примера приведена карточка из картотеки ICDD (the International Center for Diffraction Data, бывшая JCPDS — the Joint Committee on Powder Diffraction Standards) для кремния (Si). Каждая карточка содержит следующую информацию: химический состав материала; пространственная группа и параметры элементарной ячейки (если известны); первоисточник дифракционных данных; длина волны излучения, при котором были получены дифракционные данные; набор межплоскостных расстояний и соответствующие им интенсивности и индексы плоскостей  $(hkl)$ . Так как картотека ICDD (JCPDS) составлялась на протяжении почти 50 лет, в ней присутствуют данные разного качества; при этом устаревшая информация в настоящее время перепроверяется, уточняется и вносится в картотеку под новыми номерами. Существуют варианты базы дифракционных данных для персональных компьютеров. Для нахождения карточек нужных веществ картотека имеет указатели (ключи) по названиям соединений (или минералов) и по химическим элементам или формулам. В ключе для каждого соединения приведены номер соответствующей секции, номер карточки и межплоскостные расстояния для трех самых интенсивных линий.

#### 4.1.4. Ширина пиков РД: модель Селякова–Шеррера

При размерах кристаллитов от нескольких нанометров до сотен нанометров удобен метод оценки размеров доменов по дифракционному уширению дебаевских линий, известный как модель Селякова–Шеррера [33,37]. Фактически это методика, которая позволяет определить размер области когерентного рассеяния (ОКР).

Величина истинного дифракционного уширения может быть корректно использована для определения размера кристаллитов или ОКР только в том случае, когда в этом уширении проявляется преимущественно размерный эффект, — т.е. уширения связано главным образом с размерами однородных кристаллических объектов, дающих дифракционный сигнал. Таким



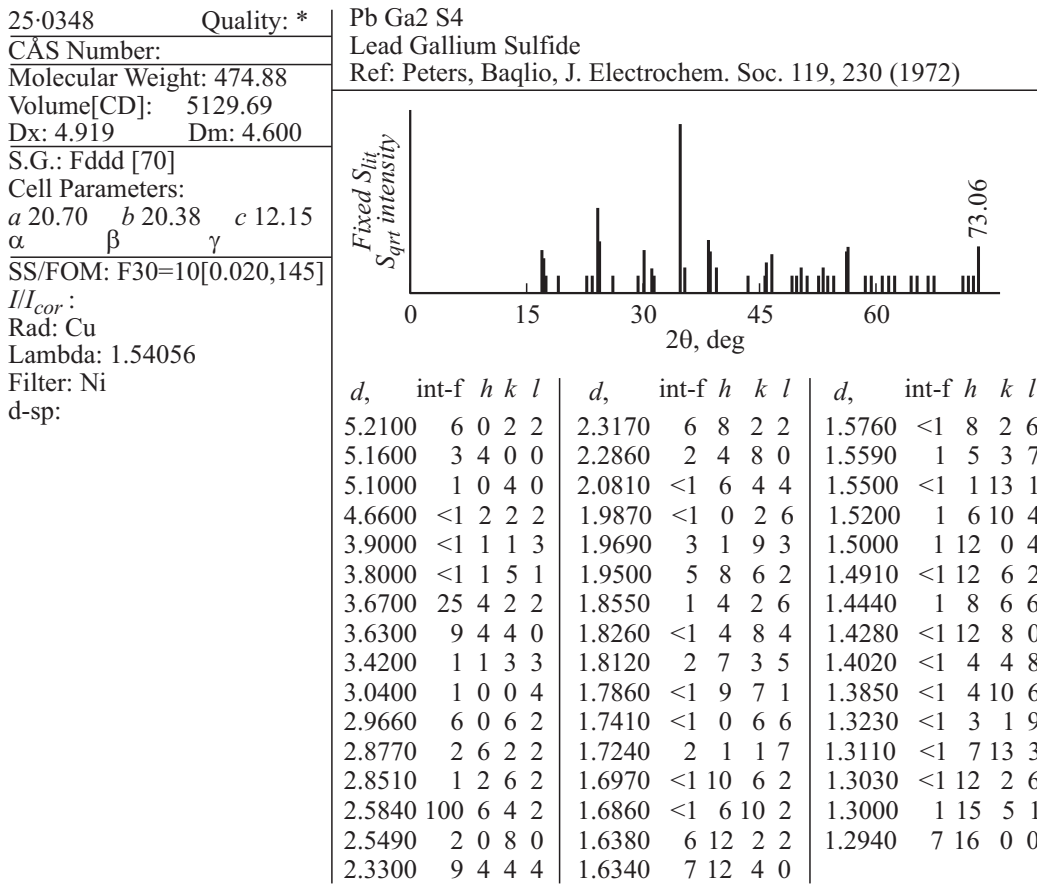


Рис. 9. Карточка из картотеки ICDD (JCPDS), содержащая дифракционную картину от соединения PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, полученную при Cu K<sub>α1</sub>-излучении. На карточке присутствует указатель качества данных (\* — высокое качество, c — расчетные данные, i — не очень надежные данные, без маркировки — данные, менее надежные, чем i, o — данные низкого качества) [36].

образом, на использование модели Селякова–Шерера заранее накладываются ограничения, связанные с тем, что уширение брэгговского пика определяется не только собственно размером кристаллитов-рассеивателей, но содержит также вклады, связанные с температурными флуктуациями и напряжениями в кристалле.

В применении к реальным образцам модель Селякова–Шерера позволяет оценивать размер кристаллита в поликристалле или размер монокристаллического зерна в порошке при условии, что зерна в порошке/поликристалле обладают близкими габаритами в различных направлениях.

Рассмотрение задачи о дифракции монохроматического фотонного пучка на отдельном зерне-кристаллите приводит к известной оценочной формуле размера зерна L в направлении, параллельном вектору рассеяния (см., например, [33,37,38]):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (17)$$

где l — длина волны фотонов, θ — половина угла рассеяния, β — полуширина дифракционного пика (в радианах по шкале 2θ), K — коэффициент, зависящий от

формы зерна и вида его кристаллической решетки. Как правило, коэффициент K, называемый также константой Шерера, близок к единице.

Одно из наиболее часто встречающихся в литературе значений  $K = 2\sqrt{\ln 2/\pi}$  приведено в работе Шерера [39], написанной еще в 1918 г. Это значение коэффициента K получено в результате аппроксимации дифракционного пика гауссианом, совпадающим с ним по интенсивности и площади [34]. В свою очередь, в работе Селякова [40] (1925 г.) при аппроксимации дифракционного пика гауссианом с учетом разложения кривой пика в ряд Тейлора в окрестности вершины было получено значение  $K = 2\sqrt{3 \ln 2/\pi}$ . Результаты определения коэффициента K, полученные при различных вариантах аппроксимации дифракционного пика для разных кристаллических решеток, перечислены в [41].

Авторами были проведены расчеты константы Шерера с применением аппроксимации дифракционного пика методом, описанным в [40], для материала, в котором зерна равномерно распределены по ориентации в плоскости и в 3D-пространстве. Как оказалось, для частиц в форме куба или прямоугольного параллелепипеда константа Шерера при равномерно распределенной ориентации

частиц в плоскости в  $\sqrt{2}$  раз, а в пространстве — в  $\sqrt{3}$  раз превышает величину, приведенную в [40]. Аналогично для ориентированных частиц сферической формы постоянная Шерера, равная  $K = 2\sqrt{5} \ln 2/\pi$ , при равномерном распределении ориентации зерен в плоскости оказалась в  $\sqrt{2}$  раз, а в пространстве — в  $\sqrt{3}$  раз выше данной величины. Эти оценки показывают, что результаты, приводимые в работах по РД-исследованию порошков, могут отличаться в зависимости от используемой модели обработки данных.

Поскольку дифрактограмма от порошкового (или поликристаллического) образца содержит пики дифракции, отвечающие разным кристаллографическим направлениям, формула Селякова-Шерера позволяет оценивать размеры зерен/доменов в образце вдоль различных направлений относительно кристаллической решетки зерен и далее получить оценку возможной формы кристаллитов.

Однако в ситуации, когда форма доменов (кристаллитов) в образце неизвестна и возможно, например, присутствие (сосуществование) плоских либо линейчатых доменов, надежнее использовать метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Методика МУРР (и как одно из ее направлений метод рентгеновской рефлектометрии с одновременным поворотом образца и детектора в режиме  $\theta-2\theta$ ) позволяет исследовать кристаллиты в интервале размеров 2–200 нм.

## 4.2. Методика МУРР

### 4.2.1. Общие замечания о методике МУРР

а) *Размеры объектов, влияющих на МУРР.* МУРР обусловлено тем, что рентгеновские лучи дифрагируют на объектах, электронная плотность внутри которых отличается от электронной плотности окружающего вещества. Вид кривой, описывающей интенсивность рассеяния в зависимости от угла (МУРР), при этом определяется формой и размерами рассеивающих объектов (неоднородностей).

При углах рассеяния больше или порядка  $10^\circ$  для рентгеновских лучей с длиной волны порядка ангстрема размеры рассеивающих неоднородностей являются величинами, связанными с кристаллической решеткой, в первую очередь, межплоскостными расстояниями.

Дифракция на объектах больших размеров требует увеличения длины волны и/или уменьшения углов рассеяния. С увеличением длины волны уменьшается проникающая способность излучения и соответственно объем изучаемого материала. При углах рассеяния  $\theta$  меньше и порядка градуса при излучениях с длиной волны порядка 1–2 Å данные МУРР отображают информацию от объектов коллоидных размеров от единиц до сотен (и даже тысяч) нанометров.

В число объектов, подходящих для применения к ним методики МУРР, входят вещества, внутри которых формируются слои и/или сверхструктуры, и соединения на основе сложных органических молекул — высоких

полимеров, протеинов. При исследовании структуры макромолекулярных кристаллов имеет смысл получение и анализ картин рентгеновской дифракции в области очень малых углов. Например, при излучении  $\text{Cu } K_\alpha$  и расстоянии 100 Å дифракционный угол  $\theta$  равен примерно  $0.45^\circ$ , а при периоде 1000 Å  $\theta = 0.045^\circ$ , или 2 угловые секунды (МУРР при величинах углов такого порядка в литературе называется „ультрамалоугловым“ (ультра-МУРР, УМУРР); нижний предел измерения углов при этом ограничен только шириной первичного пучка). Это показывает важность методики МУРР в таких областях науки, как, например, биохимия.

Важная особенность МУРР в качестве инструмента исследования доменной/зернистой структуры образца заключается в следующем. Методы электронной (оптической, рентгеновской) микроскопии, также позволяющие исследовать доменную/зернистую структуру материалов, дают фотографии, представляющие собой изображения случайного сечения зерен. Для определения среднего размера кристаллитов на основе таких фотографий необходимо провести статистическую обработку большого количества фотографического материала, тогда как рентгенодифракционные методы сразу дают величину среднего размера кристаллитов (в направлении, перпендикулярном вектору рассеяния), а также другие характеристики их статистического распределения в исследуемом объекте.

б) *Зависимость данных МУРР от длины волны пучка.* Использование длинноволнового рентгеновского излучения на первый взгляд выглядит привлекательно благодаря получению больших дифракционных углов для одних и тех же размеров кристаллических неоднородностей, на которых происходит рассеяние. Однако это не всегда возможно, так как, во-первых, длинноволновое излучение в большей степени, чем коротковолновое, поглощается в веществе и окружающей среде, что ведет к усложнению экспериментального оборудования, требуемого для измерения МУРР (в частности, возникает необходимость увеличения мощности излучения и вакуумизации тракта падающего пучка).

Во-вторых, поскольку для получения монохроматических рентгеновских пучков требуются кристаллы, в которых межплоскостные расстояния составляют не меньше половины длины волны требуемого излучения, монохроматоры, основанные на типичных материалах (например, Si, GaAs, LiF), не позволяют получать пучки с энергиями, существенно меньшими 2 keV. Монохроматизированное мягкое рентгеновское излучение может быть получено с помощью кристаллов-монохроматоров из специальных материалов, например, пленок Лэнгмюра–Блоджетт на основе органических солей.

В силу упомянутых обстоятельств предпочтительно при проведении регистрации МУРР использовать рентгеновское излучение с длиной волны порядка 6 Å и меньше, т.е. при энергии фотонов больше 2 keV, за исключением отдельных экспериментальных задач (на-

пример, измерение МУРР от образца, состоящего из легких элементов, в прикраевом режиме).

в) **Геометрия измерений МУРР и углы полного внешнего отражения.** Существуют два основных качественно различающихся варианта геометрии измерений МУРР. В одном случае, когда пучок проходит через вещество образца, реализуется просвечивающий режим измерения МУРР, или режим Лауэ. В другом варианте, когда пучок падает на поверхность образца под малым углом и отражается от нее, осуществляется режим отражения, он же режим Брэгга. Общий вид кривой МУРР в окрестности направления прямого пучка (нулевого угла рассеяния) зависит от того, какому из двух основных вариантов геометрии измерений МУРР отвечает поставленный эксперимент.

В случае реализации измерений в режиме отражения появляется проблема полного внешнего отражения (ПВО). Из-за этого ограничивается снизу область углов, в которой могут быть определены кривые МУРР, и снижается максимальный возможный размер объектов, определяемый согласно модели Гинье (см. разд. 4.2.3; как правило, в режиме отражения использовать модель Гинье и вовсе невозможно).

Эффект ПВО состоит в том, что для электромагнитного излучения с частотой, превышающей плазменную частоту в данной среде, коэффициент преломления оказывается комплексной величиной с вещественной частью меньше единицы [42]. Как правило, плазменные частоты находятся в более мягких диапазонах энергий, чем рентгеновский. Поэтому при падении рентгеновских фотонов на поверхность образца под небольшим углом (не больше градуса) может произойти оптический эффект ПВО. В первом приближении величина угла ПВО составляет  $\theta_0 = \omega_0/\omega$ , где  $\omega$  — частота падающего фотонного пучка, а  $\omega_0$  — плазменная частота материала.

Таким образом, при организации эксперимента по измерению МУРР в режиме отражения (Брэгга) существует нижняя граница углового диапазона, внутри которого имеет смысл проводить обработку данных в соответствии со стандартными методами анализа МУРР [5].

Следует отметить, что эффект ПВО не является сугубо отрицательным фактором при измерении МУРР. Определение угла ПВО (и соответственно плазменной частоты материала) позволяет уточнить состав образца и/или его агрегатное состояние. Например, при отражении от поверхности пористого монокристалла угол ПВО меньше, чем у монолитного кристалла того же состава; более того, измеренный угол ПВО позволяет оценить объемную долю пор в пористом образце, для которого известно составляющее вещество. Таким образом, по отклонению угла ПВО от теоретически рассчитанного по значению плазменной частоты можно оценить концентрацию/относительный объем пор в веществе образца. Можно также отметить, что с помощью измерений углов ПВО может быть решена проблема неопределенности Бабинне (см. разд. 4.4.1).

В свою очередь, уменьшение углов дифракции требует возможности измерений в просвечивающем режиме с высоким угловым разрешением. Отсюда следуют ограничения на толщину образцов и необходимость специальной подготовки малоугловых дифрактометров, позволяющих получать данные МУРР в направлении первичного пучка и его ближайших окрестностей („проходить через нуль“). В частности, для уменьшения ширины первичного пучка используется уже не просто щелевой монохроматор, а монохроматор, работающий на принципе аномального прохождения по Борману. Роль щели-пропила между отражающими плоскостями в таком монохроматоре играют кристаллографические плоскости кристалла высокой степени совершенства (например, Ge(100)–отражение 200).

#### 4.2.2. Описание формы кривых МУРР: квантовомеханическая модель

Квантовомеханическое рассмотрение задачи о рассеянии свободной частицы (волны) полем приводит к стационарному решению, при котором состояние частицы в первом порядке теории возмущений имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}) = \text{const} \left( \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{4\pi r} F(\mathbf{q}) \right), \quad (18)$$

где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — волновые вектора падающей и отраженной волны соответственно,  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  — волновой вектор рассеяния,  $F(\mathbf{q})$  — функция, связанная с фурье-образом рассеивающего потенциала и называемая амплитудой рассеяния. Интенсивность рассеянной волны связана с амплитудой рассеяния как квадрат модуля  $I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2$ .

Амплитуда рассеяния может быть представлена в виде

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} U(\mathbf{r}), \quad (19)$$

где  $U(\mathbf{r})$  — потенциал поля, рассеивающего свободную частицу, в точке, характеризуемой радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Квадрат модуля амплитуды рассеяния в данном случае дает интенсивность рассеянного сигнала как вещественную функцию волнового вектора  $\mathbf{q}$ .

При рассеянии рентгеновских лучей на неоднородностях среды основным рассеивающим фактором являются электроны, и амплитуда рассеянных волн пропорциональна электронной плотности в данном месте рассеивающей среды. При этом разность фаз падающей и рассеянной волн характеризуется величиной  $\mathbf{q}\mathbf{r}$ . Следовательно, полная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в объеме рассеяния будет определяться из выражения, совпадающего с (19), с той лишь разницей, что в данном случае  $U(\mathbf{r})$  будет отвечать электронной плотности частицы в точке  $\mathbf{r}$ . Таким образом, уравнение (19) задает интенсивность МУРР (являющуюся вещественной функцией волнового вектора  $\mathbf{q}$ ).

Расчет интенсивности МУРР, основанный на определении  $I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2$  и выражении (19), показывает, что  $I(\mathbf{q})$  можно представить в виде [43]

$$I(q) = 4\pi \int_0^L \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr, \quad (20)$$

где  $L$  — максимальное расстояние внутри неоднородности (частицы-рассеивателя), а  $\gamma(r)$  — так называемая корреляционная функция частицы-рассеивателя, определяемая из плотности частицы  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\gamma(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega (\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})). \quad (21)$$

#### 4.2.3. Размер рассеивающей частицы: модель Гинье

Модель, связывающая форму уширенной центральной части пика прямого пучка на кривой МУРР с размерами частиц-рассеивателей, называется моделью Гинье.

В простейшем случае рассеивающий материал может быть рассмотрен как система сферических частиц одинаково малых размеров (монодисперсная система). Так как на рассеяние под малыми углами не оказывает существенного влияния неоднородное распределение электронной плотности  $\rho(r)$  внутри частиц, то эту плотность (в однородных частицах) можно считать постоянной.

Амплитуда рассеяния (МУРР) от отдельной частицы равна

$$F = \int_0^R U(r) dr \frac{\sin qr}{qr}, \quad (22)$$

где  $q = 4\pi/\lambda \sin \theta$  — волновой вектор рассеяния фотонов (характеризующий разность импульсов падающего и рассеянного фотонов) в проекции на направление рассеяния,  $U(r)$  — функция распределения электронной плотности в частице,  $R$  — радиус частицы.

Размеры частиц могут быть оценены из аппроксимации выражения (22) при столь малых величинах  $q$ , что  $qr$  также можно рассматривать как малую величину. В этом случае можно разложить  $\sin(qr)$  в ряд Тейлора, ограничившись первыми двумя членами:

$$F = \int_0^R U(r) dr \left(1 - \frac{(qr)^2}{6}\right) = \left(1 - \frac{q^2 R_0^2}{6}\right) \int_0^R U(r) dr, \quad (23)$$

где константа  $R_0$  определяется как

$$R_0^2 = \frac{\int_0^R U(r) r^2 dr}{\int_0^R U(r) dr}. \quad (24)$$

Если предположить, что электронная плотность внутри частицы  $\rho(r) = \text{const}$ , то, исходя из условия  $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ , можно получить

$$R_0^2 = \int_0^R r^4 dr / \int_0^R r^2 dr. \quad (25)$$

Величина  $R_0$  является гирационным радиусом, аналогичным по своей сути радиусу (моменту) инерции в механике. В первом приближении данная величина  $R_0$  будет характеризовать размерный фактор рассеивателя в монокристалле.

Интеграл  $\int_0^R U(r) dr = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) dr$  характеризует число электронов  $n_0$  в частице. Поэтому выражение (23) приводится к виду

$$F = n_0 \left(1 - \frac{q^2 R_0^2}{6}\right) \approx n_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_0^2}{6}\right) \quad (26)$$

при малых  $q$ .

В случае разреженной монодисперсной системы, т.е. когда можно пренебречь интерференцией лучей, рассеянных разными частицами, интенсивность рассеяния системой из  $N$  частиц равна

$$I = I_e N F^2 \propto N n_0^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_0^2}{3}\right), \quad (27)$$

где  $I_e = \frac{I_0 e^4}{m^2 c^2 r^2}$  — интенсивность рассеяния падающего пучка одним электроном при интенсивности пучка  $I_0$ .

Исходя из (27) может быть получена оценка параметра частиц  $R_0$  в области малых значений  $q$  (ближайшие окрестности  $q = 0$ ).

Выражение (27) также применимо для случая рассеяния фотонов несферическими частицами, однако в этом случае потребуются дополнительные вычисления величины  $R_0$ , определяемой геометрией частицы. Для сферических частиц, в частности:

$$R = R_0 \sqrt{5/3}, \quad (28)$$

где  $R$  — радиус частицы.

#### 4.2.4. Модель Гинье для пластинчатых частиц

Для пластинчатых частиц расчет  $R_0$  уместно проводить в цилиндрической системе координат с учетом малости толщины частицы-пластины  $t$ . В системе при этом появляется новый параметр — фактор толщины  $R_t$ , зависящий, главным образом, от толщины частиц (в частности, для однородной пластины  $R_t = t/\sqrt{12}$ ). Тем не менее основной вклад в параметр  $R_0$  дает гирационный радиус частицы-пластины  $R_s$ , определяемый аналогично  $R_0$  с учетом двумерного характера пространства пластины

$$R_s^2 = \int_0^R r^3 dr / \int_0^R r dr. \quad (29)$$

Для частиц круглой формы с радиусом  $R$  и однородным распределением электронной плотности параметр  $R_s$  равен

$$R_s = R/\sqrt{2}. \quad (30)$$

Величина  $R_0$ , влияющая на форму кривой МУРР, определяется из выражения

$$R_0^2 = R_s^2 + R_t^2. \quad (31)$$

Поскольку для пластинчатой частицы, как правило,  $R_s \gg R_t$ , можно считать, что  $R_s \approx R_0$ .

Следует помнить, однако, что продольные размеры пластины могут превосходить на несколько порядков величины толщину частицы. В этом случае даже при тех углах рассеяния, когда составляющая-сомножитель интенсивности МУРР, связанная с толщиной частицы, описывается гауссианом, аналогичное приближение не будет работать для сомножителей интенсивности, связанных с продольными размерами частицы. Как показано ниже, эта составляющая кривой МУРР описывается степенной функцией, пропорциональной  $q^{-2}$  (модель Порода, см. разд. 4.2.6). Роль же линейного параметра, влияющего на форму пика прямого пучка на кривой МУРР, будет играть фактор толщины, составляющий для пластины большой площади:

$$R_t = t/\sqrt{12}. \quad (32)$$

Таким образом, экспериментально определив гирационный радиус частицы  $R_0$  и приняв затем во внимание форму частицы, можно вычислить размерный параметр частицы. Величина  $R_0$ , как следует из соотношения (27), вычисляется на основе линейной аппроксимации зависимости  $\ln I(q^2)$ . Далее, если известно, что частицы обладают формой, близкой к сферической или круглой пластинчатой, выражения (28), (30), (32) дают хорошую оценку размеров частиц.

#### 4.2.5. Модель Гинье для частиц, различающихся по размерам: метод касательных

Возможны случаи, когда зависимость  $\ln I(q^2)$  в окрестности пика падающего пучка носит нелинейный характер, как, например, на рис. 10. Такое поведение кривой МУРР может свидетельствовать о наличии в образце частиц разных сортов, имеющих различные размеры (полидисперсная система). Тогда для определения параметра  $R_0$ , отвечающего разным фракциям частиц, можно использовать усложненный подход — метод касательных. В случае монодисперсной системы метод касательных вырождается просто в нахождение угла наклона прямой, аппроксимирующей зависимость  $\ln I(q^2)$ . Однако кривые МУРР, показанные на рис. 10, характерны именно для полидисперсной системы. В частности, пологий участок кривой  $I$  (рис. 10) имеет почти линейный характер и касательная  $I'$  сливается с кривой  $I$  на значительном протяжении. Тогда можно считать, что наклон этой касательной определяет параметр  $R_{01}$  от самой мелкой фракции частиц. Затем значения касательной  $I'$  вычитаются

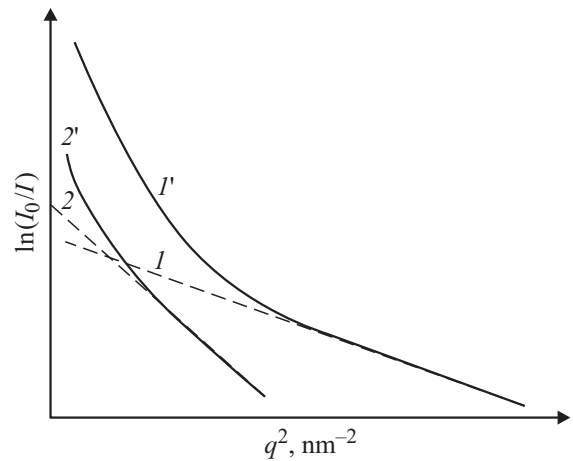


Рис. 10. Схема анализа данных МУРР в области Гинье методом касательных.

из экспериментальной кривой  $I$ , полученная функция-разность обозначена на рис. 10 как кривая 2. Эта кривая отвечает МУРР ото всех частиц образца, кроме фракции из самых мелких частиц (той, которой отвечает параметр  $R_{01}$ ). Далее к полученной кривой 2 проводится касательная  $2'$ , по наклону которой определяется параметр  $R_{02}$ , отвечающий второй по малости размера (мелкости) фракции частиц. Повторяется построение разности кривой и касательной, по наклону касательной новой кривой определяется  $R_{03}$  и т.д. Доля частиц  $i$ -й фракции пропорциональна длине отрезка, отсекаемого  $i$ -й касательной от оси ординат (в данном случае  $\ln I$ ).

Однако прежде чем применять выражения для определения размеров частиц-рассеивателей, требуется получить информацию об их форме (сферическая, пластинчатая, стержнеобразная). В первом приближении это можно сделать исходя из модели Порода (см. разд. 4.2.6), применяемой к асимптотической оценке периферийных фрагментов пика кривой МУРР, связанного с падающим пучком.

Следует отметить, что набор форм, вообще говоря, не исчерпывается линейчатыми, пластинчатыми и квазисферическими частицами. В самом общем случае можно говорить об атласе кривых МУРР для частиц-рассеивателей различных форм (сфера, полая сфера, вытянутый цилиндр, сплюснутый цилиндр, тор, и т.д.). В некоторых случаях для оценки формы частиц может потребоваться сравнение кривой МУРР со справочными кривыми из атласа, соответствующими, например, тороидальным частицам [44].

#### 4.2.6. Оценка формы частиц-рассеивателей: модель Порода

Информация о форме частиц может быть получена на основе вида кривых МУРР в области больших значений волнового вектора  $q$ . Формально величина  $q$  не может быть устремлена к бесконечности, поскольку

ее значение не может превышать  $4\pi/\lambda$ . Тем не менее для связанного с  $q$  безразмерного параметра  $qL$ , где  $L$  — максимальное расстояние внутри частицы (ее так называемый диаметр), максимальное значение может достигать  $4\pi L/\lambda$ . При размерах частиц в сотни и тысячи ангстрем и длинах волн порядка  $1 \text{ \AA}$  (например, длина волны излучения  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ , наиболее часто используемого в сфере рентгенодифракционных экспериментов, равна примерно  $1.5405 \text{ \AA}$ ) параметр  $qL$  может достигать значений  $10^3 - 10^4$ , что в принципе позволяет прибегать к понятию бесконечного предела  $q$  при моделировании (обработке) кривых МУРР.

Если провести преобразование интенсивности  $I(q)$ , заданной выражением (20), посредством интегрирования по частям, то функция  $I(q)$  примет вид суммы, содержащей плавное слагаемое  $-8\pi\gamma'(0)/q^4$  и ряд осциллирующих членов. Асимптотическая оценка

$$I(q) \propto q^{-4} \quad (33)$$

называется законом Порода [43].

Оценка  $I(q) \approx \text{const} \cdot q^{-4}$  (закон Порода) также может быть получена посредством вычисления интенсивности МУРР для однородной сферической частицы радиуса  $R$  на основе уравнения (22):

$$I(q) \propto \left( \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^3} \right)^2 = \frac{q^2 R^2 + 1}{q^6} \cos^2(qR + \text{arccot}(qR)). \quad (34)$$

Закон Порода, однако, не всегда выполняется для низкоразмерных структур. Для удобства демонстрации этого обстоятельства имеет смысл представить кривые МУРР через амплитуды рассеяния в форме (19) в декартовых координатах. При этом следует учитывать анизотропию формы частиц, т.е. что в одних направлениях у низкоразмерных частиц размеры много больше, чем в других. Характерным примером является частица, вытянутая в одном направлении (например,  $z$ ) и однородная в том же направлении. Электронная плотность внутри такой частицы примет вид  $U(x, y)$ , а амплитуда рассеяния окажется равна

$$I(\mathbf{q}) = L^2 \frac{\sin^2 Lq_z/2}{(Lq_z/2)^2} I_c(q_x, q_y), \quad (35)$$

где  $L$  — размер частицы в направлении  $z$ ,  $I_c(q_x, q_y)$  — составляющая-множитель интенсивности МУРР, связанная со структурой частицы в плоскости  $XY$ . Поскольку габариты частицы в этой плоскости много меньше  $L$ , интенсивность МУРР будет меняться в направлениях  $x$  и  $y$  в целом гораздо медленнее, чем в направлении  $z$ .

Для простоты множитель-компонента функции  $I(q)$ , зависящий от  $z$ , здесь и далее обозначен  $I_z(\mathbf{q})$ :

$$I_z(\mathbf{q}) = L^2 \frac{\sin^2 Lq_z/2}{(Lq_z/2)^2}.$$

Усреднение  $I_z(\mathbf{q})$  по направлениям вектора  $\mathbf{q}$  приводит к функции следующего вида:

$$I_z(q) = \int_{4\pi} d\Omega \cdot I_z(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi \cdot L^2 \frac{\sin^2 Lq \cos \theta/2}{(Lq \cos \theta/2)^2},$$

откуда (с учетом условия  $qL \gg 1$ ) можно вывести, что

$$I_z(q) \approx \frac{\pi L}{q}. \quad (36)$$

Таким образом, кривая МУРР (зависимость  $I(q)$ ) в области больших значений  $q$  для объектов, имеющих высокую протяженность в одном из направлений (т.е. обладающих линейчатой геометрией), обладает асимптотикой  $I(q) \approx \text{const} \cdot q^{-1}$ .

Другая разновидность частиц, которая характеризуется особым видом асимптотики кривой МУРР при больших значениях  $q$ , — это частицы, имеющие в одном направлении (например,  $z$ ) намного меньшую протяженность, чем в других (т.е. сплюснутые частицы — ламеллы). В случае однородности такой частицы в направлениях  $x$  и  $y$  интенсивность МУРР на данной частице может быть представлена как

$$I(\mathbf{q}) = L_x^2 L_y^2 \frac{\sin^2 L_x q_x/2}{(L_x q_x/2)^2} \frac{\sin^2 L_y q_y/2}{(L_y q_y/2)^2} I_t(q_z), \quad (37)$$

где  $L_x$  и  $L_y$  обозначают протяженность частицы в направлениях  $x$  и  $y$  соответственно,  $I_t(q_z)$  — составляющая-множитель кривой МУРР, связанная со структурой частицы в направлении  $z$ . Пусть остальные множители функции  $I(q)$  будут обозначены как  $I_{xy}(\mathbf{q})$ . Интегрирование составляющей  $I_{xy}$  интенсивности МУРР (37) по направлениям в плоскости  $XY$  приведет к следующей оценке:

$$I_{xy}(q) \propto S/q^2, \quad (38)$$

где  $S = L_x L_y$  — площадь пластинчатой частицы в допущении, что она имеет прямоугольную форму.

При этом следует учитывать, что в направлении  $z$  размер плоской частицы много меньше, чем в направлениях, параллельных плоскости  $XY$ , поэтому множитель  $I_t$  кривой МУРР меняется с ростом длины вектора  $q$  гораздо медленнее, чем в направлениях в плоскости  $XY$ .

Из выражений (36) и (38) можно сделать вывод, что для линейных (одномерных) частиц характерно поведение кривой МУРР при больших значениях  $q$  как  $q^{-1}$ , а для плоских (двумерных) частиц — как  $q^{-2}$ . Таким образом, степенная аппроксимация кривой МУРР, имеющая для изотропных трехмерных частиц вид  $I(q) \approx \text{const} \cdot q^{-4}$  (закон Порода), для низкоразмерных структур может характеризоваться меньшими по модулю показателями (например,  $-2$  для двумерной частицы-ламеллы,  $-1$  для столбчатой одномерной частицы).

Модель, связывающая вид периферийной части пика прямого пучка на кривой МУРР с особенностями формы частиц-рассеивателей, называется моделью Порода.

#### 4.2.7. Типы кривых МУРР и влияние на МУРР периодичности доменной структуры образца

Падающий рентгеновский пучок, рассеявшись на неоднородностях среды, перестает быть когерентным и однонаправленным. Поэтому, как правило, интерференционные эффекты не оказывают какого-либо существенного влияния на данные МУРР.

Это верно для тех образцов, внутри которых неоднородности распределены хаотически (в подобной ситуации говорят о газовом распределении доменов в образце).

Встречаются, однако, материалы, у которых в зернистой структуре наблюдается какая-либо периодичность — в одном, двух или трех различных направлениях. Даже если эта периодичность носит локальный характер (как, например, у атомов в аморфной матрице), то на кривой МУРР появляется по крайней мере один интенсивный пик. В таком случае можно говорить о жидкостном распределении доменов в образце. Положение пика определяется в соответствии с законом Брэгга-Вульфа:  $q_0 d = 2\pi n$ , где  $d$  — величина пространственного периода,  $q_0$  — положение пика на оси волновых векторов, а  $n$  — целое число (порядок отражения), в случае жидкостного распределения почти всегда равно единице. Следующие порядки отражения отвечают большему модулю волнового вектора  $q$  и большей разности фаз падающих и отраженных фотонов (не  $2\pi$ , а  $4\pi$ ,  $6\pi$  и т. д.), при этом в случае нерегулярной доменной сетки интенсивность интерференционных пиков (для  $n > 1$ ) может упасть до величин, сравнимых с уровнем шума.

Особенно сильно интерференция рентгеновских лучей влияет на результаты измерений МУРР, когда периодичность в доменной структуре образца обладает дальним порядком (например, в образцах со сверхрешетками или в образцах, состоящих из регулярных слоев). Тогда при измерении данных МУРР в тех направлениях, при которых доменная структура образца обладает периодичностью в направлении волнового вектора  $q$ , на кривой МУРР появится набор пиков. В двумерном угловом пространстве при этом формируется дифракционная картина с дискретным набором пиков, наподобие дифракционной 2D-картины от монокристалла в лауэвской геометрии, но в сравнительно узкой области углов. То есть малоугловая картина дифракции на доменной структуре имеет вид лауэграммы, но только в узкой пространственной области. Если периодичность зернистой структуры наблюдается в трех независимых направлениях, то говорят о кристаллическом распределении доменов в образце. Положения данных пиков отвечают закону Брэгга-Вульфа для одной

(или нескольких) величины  $d$  и ряда целых значений  $n$ .

Пики, присутствующие на кривых МУРР в случаях жидкостного/кристаллического распределения доменов в образце, формируются за счет межчастичной интерференции рентгеновских лучей. Таким образом, обсуждаемые пики МУРР носят дифракционный характер аналогично пикам РД, которые образуются в результате интерференции рентгеновских лучей, падающих на атомную плоскость и ею отраженных. Интенсивные пики МУРР, отдаленные от пика, отвечающего направлению прямого пучка, описываются моделью, которая (по аналогии с моделями Гинье и Порода) может быть названа моделью Брэгга (а сами пики соответственно называются брэгговскими).

В число отличий брэгговских пиков от широкоугольных рефлексов РД входит то обстоятельство, что форма малоугловых брэгговских пиков зависит от температуры в значительно меньшей степени, чем у пиков широкоугольного РД (см. разд. 4.1.2). В соответствии с уравнением (16) фактор влияния тепловых колебаний на интенсивность дифракционных пиков зависит от межплоскостного расстояния  $d$  (определяющего положение рефлекса) следующим образом:

$$I \propto \exp\left(-\text{const}\left(\frac{u}{d}\right)^2\right),$$

где  $u$  — среднеквадратическое смещение атомов от равновесных положений в решетке. При характерных для брэгговских пиков значениях  $d$ , на порядки превышающих амплитуду тепловых колебаний атомов, фактор влияния тепловых колебаний окажется очень близок к единице практически во всем диапазоне температур, отвечающих конденсированному состоянию анализируемых образцов.

При газовом распределении доменов кривая МУРР представляет собой уширенный сигнал вокруг направления первичного пучка, причем внешний вид этого сигнала („гало“ вокруг него) определяется только формой и размерами неоднородностей (зерен/доменов или пор) в образце. Тогда, зная функцию интенсивности (форму КДО) МУРР  $I(q)$ , можно исходя из уравнения (20) определить корреляционную функцию рассеивающих частиц  $\gamma(r)$

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq I(q)}{\int_0^\infty q^2 dq I(q)}. \quad (39)$$

Однако при характере кривой МУРР, отвечающем жидкостному либо смешанному жидкокристаллическому распределению доменов, наличие на кривой МУРР брэгговских пиков не позволяет с высокой точностью преобразовать данные МУРР в корреляционную функцию  $\gamma(r)$ .

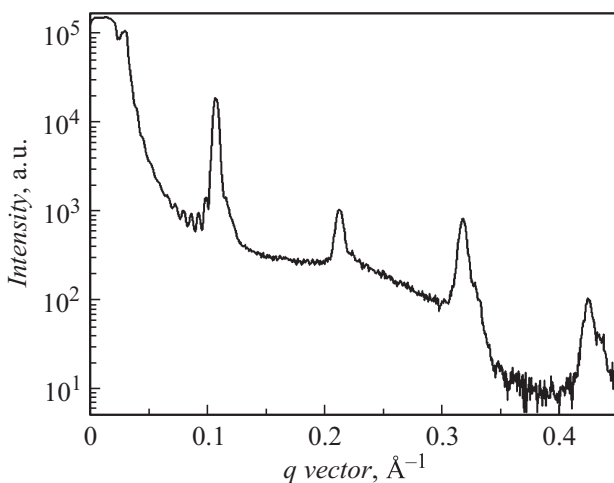
Характерный пример структуры с регулярными слоями представляют собой пленки, выращенные на ос-

**Таблица 6.** Методики, применяемые при анализе кривых МУРР в зависимости от геометрического режима эксперимента и характера кривой

Геометрия	Характер		
	Газовый	Жидкостной	Кристаллический
Лауэ Брэгг	Гинье, Пород Пород	Гинье, Пород, Брэгг Пород, Брэгг	Гинье, Пород, Брэгг Брэгг

нове технологии Лэнгмюра и Блоджетт из органических солей тяжелых металлов с длинными парафиновыми радикалами (пленки Лэнгмюра–Блоджетт). На рис. 11 показана кривая МУРР, полученная от пленки Лэнгмюра–Блоджетт из бегената бария  $\text{Ba}(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO})_2$  при излучении  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  в режиме отражения. На кривой в диапазоне углов  $2\theta$  от угла ПВО (около  $0.4^\circ$ ) до  $2^\circ$  наблюдается последовательность примерно из 10 брэгговских пиков. Оценка толщины одного слоя пленки в данном случае дает величину  $64.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ .

Для того чтобы сделать вывод о кристаллическом характере распределения доменов в образце, необходимо проведение процедуры сканирования в режиме „ $\theta-2\theta$ “ при трех разных пространственных ориентациях образца, что требует переустановки образца в новом положении для регистрации очередной КДО МУРР. Однако последовательности брэгговских пиков, полученные в результате серий измерений МУРР при трех разных положениях образца, позволяют сделать выводы о симметрии, присутствующей в образце сверхструктуры, и ее периодах в трех разных направлениях. Использование двухкоординатного детектора облегчает эту процедуру, поскольку в этом случае достаточно только двух неколлинеарных перестановок образца.

**Рис. 11.** Кривая МУРР от пленки Лэнгмюра–Блоджетт бегената бария  $\text{Ba}(\text{COOC}_{21}\text{H}_{43})_2$  (режим отражения, излучение  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ). Получена на установке ДРОН-8 (НПП „Буревестник“, СПб., РФ).

#### 4.2.8. Брэгговские пики от образцов с плотным нерегулярным распределением сферических частиц

Известно, что наиболее плотная упаковка сферических частиц одинакового размера достигается в матрицах, состоящих из наложенных друг на друга слоев шестиугольной 2D-решетки. При взаимном расположении слоев *ABCABC* плотная упаковка частиц принимает форму ГЦК-решетки, а в случае чередования слоев *ABAB* частицы образуют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку.

В случае жидкостного распределения соприкасающихся друг с другом частиц, обладающих формой, близкой к шарообразной, их упаковку можно рассматривать локально как близкую к максимально плотной, и, следовательно, моделировать ее на основе ГЦК- и ГПУ-решеток.

Межплоскостное расстояние в ГЦК-решетке в направлении (001) (а также в ГПУ-решетке в направлении (0001)) составляет  $d = \sqrt{2/3} \cdot r$ , где  $r$  — расстояние между соседними частицами плотноупакованной среды.

Таким образом, если исходить из описанной модели, закон Брэгга–Вульфа в случае кривой МУРР, отвечающей образцу с жидкостным (или смешанным кристаллически-жидкостным) распределением доменов, примет вид

$$qr = 2\sqrt{\frac{3}{2}} \pi n = \sqrt{6} \pi n, \quad (40)$$

где в силу особенностей кривых МУРР, отвечающих жидкостному распределению доменов порядок отражения  $n$  обычно равен единице.

#### 4.2.9. Режимы экспериментальных измерений, характер доменной структуры образца и применимость методов анализа данных МУРР

Исходя из приведенного выше описания механизмов формирования кривых МУРР, может быть составлена таблица (табл. 6) применимости методов анализа МУРР. В табл. 6 показано, какие модели анализа данных МУРР (Гинье, Порода, Брэгга) могут быть применены в каждом конкретном варианте реализации измерительного эксперимента (режим отражения — Брэгга, просвечивающий — Лауэ) и классификации зарегистрированной



кривой с точки зрения возможного распределения доменов в образце (газовое, жидкостное, кристаллическое).

#### 4.3. Анализ локальной атомной структуры аморфных и жидких материалов на основе совместного применения дифракционных и абсорбционных рентгеновских данных

Известно [45], что дифракционные рентгеновские кривые от аморфных и жидких материалов связаны с парными функциями распределения межатомных расстояний в исследуемом веществе. В случае, если образец не содержит регулярных слоев и/или сверхструктур, компоненты, связанные с функцией радиального распределения атомов, определяют форму кривых рентгеновской дифракции даже при больших значениях волнового вектора рассеяния  $q$  (порядка  $10^1 - 10^2 \text{ nm}^{-1}$  и выше).

Сложность методики в том, что если вещество содержит больше одного типа химических элементов, то и компонент, связанных с функцией радиального распределения атомов, больше одной [46]. Одним из возможных способов, позволяющих получить количество не зависящих друг от друга дифракционных кривых, достаточное для однозначного определения парных функций радиального распределения атомов, является подход, в рамках которого используется излучение с разными длинами волн [47]. Данный метод известен как „аномальная рентгеновская дифракция“ (AWAXS-Anomalous Wide-Angle X-Ray Scattering) либо — для монодисперсных образцов, когда распределение межатомных расстояний определяет кривую МУРР даже при волновых векторах меньше и порядка одного обратного ангстрема, — „аномальное МУРР“ (АМУРР).

Существует методика анализа локальной атомной структуры аморфных и жидких материалов, в которой одновременно используются рентгеновские дифракционные кривые и EXAFS-спектры. Методика основана на том, что не только EXAFS-спектры, но и кривые рентгеновской дифракции могут быть представлены через компоненты, связанные с функцией радиального распределения атомов [48].

#### 4.4. Методики РД и МУРР с применением излучения с длиной волны вблизи краев поглощения

##### 4.4.1. Расширенный принцип неопределенности Бабинне

Дифракция рентгеновских лучей происходит на объектах, внутри которых электронная плотность отличается от соответствующей плотности окружающей среды. Вообще говоря, методики РД и МУРР (как и другие исследовательские методы, основанные на эффектах дифракции) не позволяют сказать с определенностью, каковы

объекты, на которых происходит дифракция, с положительной (как у кристаллитов) или отрицательной (как у пор) величиной электронной плотности относительно среды. Кроме того, дифракция может происходить на кристаллитах различных типов, содержащих различные наборы атомов, но при этом приводить к схожим экспериментальным результатам РСА (или МУРР).

Факт существования этой неоднозначности в применении к пористым материалам носит название „принцип неопределенности Бабинне“ (Babinet principle), а в случае, когда речь идет о зернах или кластерах с большей либо меньшей электронной плотностью по сравнению с окружающим веществом, „расширенный принцип неопределенности Бабинне“. Изначально принципом неопределенности Бабинне назывался известный с XIX в. факт из волновой оптики [4]: однородный плоский объект и отверстие в плоском листе, имеющее такую же форму, дают дифракционные картины одинакового вида. Данная проблема актуальна для всех дифракционных методик.

Решению проблемы неопределенности Бабинне способствует применение методики рентгеновской дифференциальной порометрии (см. разд. 3.5), определение положения пика ПВО (см. разд. 4.2), а также прикраевой режим измерения РД и МУРР, описанный далее.

##### 4.4.2. Измерения РД и МУРР при значениях длины волны пучка вблизи краев поглощения

Методики РСА и МУРР позволяют получать надежную информацию о химическом составе и доменной структуре образца при использовании специального режима измерения, который можно назвать прикраевым. В этом случае проводится регистрация нескольких (не менее двух) однотипных дифракционных кривых (МУРР либо РД) при индивидуальной длине волны для каждой кривой. При этом необходимо, чтобы длина волны излучения, используемого при измерении кривых качания, была взята возле одного строго определенного края поглощения конкретного атома в материале образца.

Для получения информации о краях поглощения образца требуется или априори знать его химический состав, или получить спектр XAS образца на широком диапазоне значений (например, от 2 до 30 keV) хотя бы с крупным шагом (10–100 eV). Тем самым определяются (конкретизируются для данного материала и текущей настройки аппаратуры) значения энергии порогов поглощения рентгеновского излучения атомами, находящимися в материале образца. Типичная кривая поглощения с К-краями атомов As и Se представлена на рис. 5.

Далее, располагая перечнем краев поглощения вещества образца, можно, во-первых, определить (полностью или частично) химический (атомарный) состав образца, а во-вторых, выбрать набор длин волн возле какого-либо из краев поглощения для проведения серии экспериментов в области аномального РСА/МУРР.

**Таблица 7.** Энергии К-краев поглощения,  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий ряда элементов материалов для анодов существующих отпаянных трубок и полупроводниковой электроники

Номер	Элемент	К-край, keV	$K_{\alpha 1}$ -линия, keV	$K_{\beta}$ -линия, keV	Номер	Элемент	К-край, keV	$K_{\alpha 1}$ -линия, keV	$K_{\beta}$ -линия, keV
13	Al*	1.560	1.487	1.557	32	Ge	11.10	9.89	10.98
14	Si	1.840	1.740	1.836	33	As	11.87	10.54	11.73
15	P	2.144	2.014	2.139	34	Se	12.65	11.22	12.50
16	S	2.468	2.308	2.464	42	Mo	20.00	17.48	19.61**
22	Ti	4.96	4.51	4.93	47	Ag	25.21	22.16	24.94
23	V	5.46	4.94	5.43	48	Cd	26.72	23.17	26.10
24	Cr	5.99	5.41	5.95	49	In	27.94	24.21	27.28
25	Mn	6.54	5.90	6.49	50	Sn	29.19	25.27	28.49
26	Fe	7.11	6.40	7.06	51	Sb	30.49	26.36	29.73
27	Co	7.71	6.93	7.65	52	Te	31.81	27.47	31.00
28	Ni	8.33	7.48	8.26	74	W	69.51	59.32	67.24
29	Cu	8.98	8.05	8.91	80	Hg	83.11	70.82	80.25
30	Zn	9.66	8.64	9.57	82	Pb	88.00	74.97	84.94
31	Ga	10.37	9.25	10.26					

Примечание. \* Трубки с анодом из Al не производятся промышленно, в то время как с анодами из V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Ag, W коммерчески доступны. \*\* Для наиболее тяжелых элементов (начиная с Mo), когда расщепление  $K_{\beta}$ -мультиплета становится порядка и больше 10 eV, приведены значения энергий  $K_{\beta 1}$ -линий.

В простейшем случае, когда атомарный состав кластеров отличается одним видом атома, этот набор длин волн состоит из двух величин. С помощью поворота монохроматора с шагом, по возможности наименьшим, выбирается пара энергий анализирующего пучка вблизи значений, отвечающих максимуму и минимуму коэффициента поглощения. Выбранные величины энергий будут соответственно незначительно больше и незначительно меньше (на значения порядка 10–100 eV), чем у рассматриваемого порога. Затем при этих длинах волн проводятся рентгеновские (РД/МУРР) исследования образца.

При энергии пучка, превосходящей энергию одного из краев поглощения атомов образца, будет существенно ослаблен вклад в полученные экспериментальные данные от фрагментов образца, содержащих элемент, соответствующий выбранному краю. В то же время для данных, полученных при энергиях анализирующего пучка ниже выбранной пороговой энергии, аналогичный вклад, напротив, будет присутствовать в полной мере.

Таким образом, многократный эксперимент позволяет разделить данные РД/МУРР, полученные с использованием монохроматического рентгеновского излучения произвольной длины волны вдали от краев поглощения атомов образца, на отдельные наборы данных РД/МУРР, каждый из которых зарегистрирован при энергиях пучка вблизи краев поглощения элементов, содержащихся в исследуемом образце.

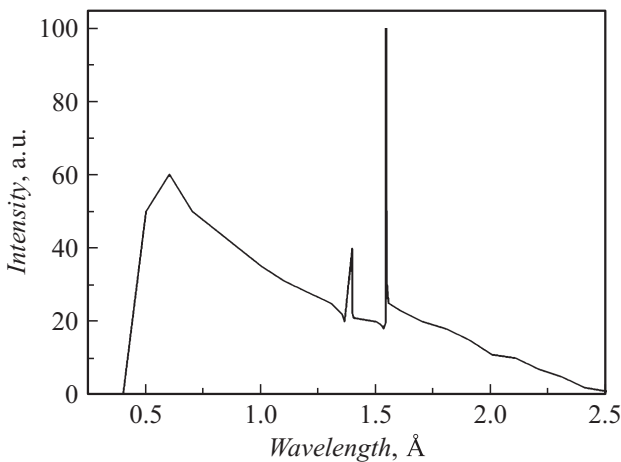
Важно отметить, что в эксперименте лучше использовать данные, не взятые из таблиц (например, табл. 7), а полученные из сопутствующих измерений (аппаратурные данные). Процедуру регистрации спектра XAS имеет смысл проводить даже в том случае, когда уже есть данные о химическом составе образца. Во-первых,

положения краев поглощения зависят не только от номера поглощающего элемента, но и от химического состояния поглощающих атомов (и, следовательно, материала образца), а также от настройки измерительной аппаратуры. Во-вторых, описываемая методика требует, чтобы было возможно в процессе текущего эксперимента достичь величины энергии пучка как можно ближе к значениям, отвечающим минимуму и максимуму коэффициента поглощения в окрестности края. При этом табличные данные могут использоваться как базовая информация.

#### 4.4.3. Лабораторная аппаратура для измерения РД и МУРР в прикраевом режиме

В настоящее время чаще всего рентгеновские (особенно рентгеноабсорбционные — XAS, EXAFS, XANES) исследования проводятся на мощных источниках синхротронного излучения, доступ к которым часто оказывается осложнен. Основная роль лабораторной рентгеновской аппаратуры состоит в том, что она позволяет проводить рентгеновские исследования, аналогичные тем, которые проводятся на источниках синхротронного излучения, но в небольших помещениях для небольших исследовательских групп.

В лабораторных приборах для получения рентгеновского излучения, как правило, используются отпаянные рентгеновские трубки или трубки с вращающимся анодом. Энергетический спектр излучения рентгеновской трубки содержит как характеристические линии, так и непрерывный спектр тормозного излучения (Bremsstrahlung). На рис. 12 показана зависимость интенсивности тормозного излучения от энергии на определенном (в данном случае медном) аноде источника при ускоряющем напряжении 32 keV.



**Рис. 12.** Зависимость интенсивности тормозного излучения от длины волны при 32 кВ ускоряющего напряжения.

Однако в отличие от излучения характеристических линий, намного менее интенсивное тормозное излучение отпаянной рентгеновской трубки не дает интенсивности пучка, достаточной для проведения экспериментальных исследований. Таким образом, отпаянные рентгеновские трубки позволяют использовать ограниченный набор длин волн пучка, определяемый энергиями характеристических линий вещества анода. Значения этих энергий строго определены как разности величин различных краев поглощения для каждого конкретного элемента. В табл. 7 приведены значения К-краев,  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий для элементов, чаще всего используемых в полупроводниковой технике и электронике. Широкий список энергий и длин волн краев поглощения и характеристических линий приведен в известных работах [14,15].

Существует методика, предусматривающая возможность измерений рентгеновских дифракционных данных с применением монохроматических пучков с разными величинами длины волны [49]. При этом предлагается изменять длину волны пучка, заменяя анод источника, чтобы затем выбрать значение длины волны из числа характеристических линий материала нового анода. К сожалению, для проведения экспериментов с энергией пучка вблизи края поглощения данного конкретного элемента такой подход, предполагающий применение исключительно излучения характеристических линий, может оказаться неэффективным. Пусть для примера в эксперименте была поставлена задача, требующая монохроматизации рентгеновского пучка в диапазоне энергий от К-края Se (12.65 keV) до величины на 200 eV выше. В этот диапазон попадают [15] несколько L-линий не очень распространенных элементов ( $L\gamma_{11}$  Os;  $L\gamma_2$ ,  $L\gamma_6$ ,  $L\gamma_8$  Ir;  $L\beta_{10}$  Ti;  $L\beta_4$  Bi;  $L\beta_3$  и  $L\beta_6$  Po;  $La_2$  Th), которые не входят в список материалов анодов для доступных отпаянных рентгеновских трубок. Отсюда следует, что для конкретных краев поглощения может отсутствовать возможность подобрать характеристическое излучение

анода, отличающееся по энергии от величины энергии края не более чем на несколько десятков электронвольт.

Более того, интенсивность излучения с энергией L- и M-краев, получаемая на отпаянных трубках, слишком низка для решения рентгеновских дифрактометрических (и тем более абсорбционных) задач. Поэтому набор энергий пучка, предоставляемый отпаянными рентгеновскими трубками, ограничен небольшим количеством K-линий элементов, входящих в число применяемых в производстве анодов отпаянных трубок. В задачах, которые предполагают использование энергий пучков, близких к краям поглощения элементов образца, столь малый выбор длин волн, как правило, неприменим, особенно если образец состоит преимущественно из тяжелых элементов, как многие материалы полупроводниковой техники. Исключение составляет узкий круг задач: к примеру, линии  $V K_{\alpha}$ -дублета на несколько eV превосходят край Te  $L_1$ , и можно применить данное характеристическое излучение к изучению в образцах, содержащих Te, фрагментов, теллура не содержащих.

Вследствие приведенных обстоятельств приборы, основанные на применении исключительно излучения, отвечающего характеристическим линиям, не всегда применимы к ситуациям, когда требуется решение проблемы Бабиня. Поэтому измерения данных РД и/или МУРР при прикраевых значениях длины волны пучка могут проводиться на источниках синхротронного излучения либо иных устройствах, способных давать рентгеновские пучки тормозного спектра требуемой интенсивности, например, рентгеновских трубках с вращающимся анодом. Интенсивность рентгеновских пучков тормозного спектра, производимых такими трубками, может достигать значений на порядок выше, чем у отпаянных рентгеновских трубок. Следует, однако, учитывать, что при исследовании материалов, содержащих легкие атомы, использование длинноволновой части тормозного спектра может оказываться затруднительным из-за большого поглощения излучения как в материале образца, так и в окружающей образец среде. Последнее может привести к необходимости проводить исследования в вакууме.

В работе [50] и патенте [51] приведен пример применения методики прикраевого МУРР на лабораторном приборе на основе источника рентгеновского излучения с вращающимся анодом. От образца  $GaAs_{0.7}Se_{0.3}$  были получены кривые МУРР как при  $Cu K_{\alpha 1}$  излучении, так и при величинах длины волны пучка, незначительно превосходящих К-края As и Se. В результате было показано, что образец состоит из зерен GaAs толщиной около 25 nm и зерен GaSe толщиной примерно 15 nm.

## 5. Рентгеновские проекционные методы

Проекционными рентгеновскими методами исследования называются методы, основанные на регистрации интенсивности рентгеновских пучков, отражаемых

в направлении дифракции отдельными кристаллитами. Часто даже в образцах, позволяющих визуально оценить размеры составляющих их кристаллитов, требуется определение того, какие размеры зерен/доменов преобладают в образце. Проекционные рентгеновские методы удобны — в случае использования рентгеновской пленки или позиционно-чувствительного 2D-детектора — при исследовании образцов, в которых размеры доменов составляют порядка  $10^{-1}$  см. При меньших размерах доменов ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  см) используется проекционная рентгеновская техника на базе микропучков острофокусных трубок. При размерах  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  см можно применять метод, основанный на эффекте первичной экстинкции, т. е. ослаблении интерференционных максимумов из-за рассеяния рентгеновских фотонов на кристаллитах [33,34]. Каждый кристаллит дает в сигнал на пленке (2D-сенсоре) свою проекцию лауэвского пятна, из размера которого можно, зная расстояния между источником, образцом и пленкой-сенсором, получить размеры кристаллита, дающего отражение в данное место пленки. Наиболее информативным проекционным методом является метод рентгеновской топографии, позволяющий увидеть кристаллиты от макро- до микрометров.

## Заключение

Продемонстрированы возможности методов исследования материалов с помощью рентгеновского излучения. Описаны основные способы получения и анализа экспериментальных данных при применении методик EXAFS, РД, МУРР. Приведено краткое описание других методов исследования материалов с использованием рентгеновского излучения.

Результаты экспериментов по опубликованным работам и патенту авторы планируют представить в следующем обзоре.

Авторы выражают благодарность за сотрудничество, плодотворные дискуссии и обсуждение материала, описанного в данном обзоре, сотрудникам ФТИ им. Иоффе РАН Л.М. Сорокину, Р.Н. Кютту, Т.С. Аргуновой; сотруднику НИЦ КИ Я.В. Зубавичусу сотруднику ИФМ УрО РАН Ю.А. Бабанову.

## Список литературы

- [1] Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 369 с.
- [2] Шарков М.Д., Погребицкий К.Ю., Конников С.Г. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 131–134.
- [3] X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, Vol. 92 / Ed. by D.C. Koningsberger and R. Prins. Eindhoven, The Netherlands: Eindhoven University of Technology; N.Y. Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons Inc., 1988. 673 p.
- [4] Джексон Дж. Классическая электродинамика / Пер. с англ. Г.В. Воскресенского и Л.С. Соловьева. М.: Мир, 1965. 704 с.
- [5] Василевская Т.Н., Захарченко Р.И. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 10. С. 3129–3143.
- [6] Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с. С. 313.
- [7] Sharkov M.D., Pogrebitsky K.Ju., Boiko M.E., Konnikov S.G. // Precision Instrument and Mechanology. 2012. Vol. 1. N 2. P. 32–41.
- [8] Bartels W.J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1983. Vol. 1. P. 338–345. DOI: 10.1116/1.582553
- [9] Giannini C., Tapfer L. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 230–235.
- [10] Servidori M. // J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. P. 41–48.
- [11] Cole H., Chambers F.W., Dunn H.M. // Acta Crystallographica. 1962. Vol. 15. P. 138–144.
- [12] Kionn P.H. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 81–88.
- [13] Renninger M. // Zeitschrift für Physik. 1937. Vol. 106. N 2. P. 141–176.
- [14] Маренков О.С., Комков Б.Г. Таблица полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения: методические рекомендации / Под ред. Н.И. Комяка. Л.: ЛНПО Буревестник, 1978. 274 с.
- [15] Bearden A.J. // Rev. Mod. Phys. 1967. Vol. 39. P. 78–124.
- [16] Bearden A.J., Burr A.F. // Rev. Mod. Phys. 1967. Vol. 39. P. 125–142.
- [17] Шарков М.Д., Погребицкий К.Ю., Бойко М.Е. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 134–139.
- [18] Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: ГИТЛ, 1959. 386 с.
- [19] Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W. // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 27. P. 1204–1207.
- [20] Babanov Yu.A., Vasin V.V., Ageev A.L., Ershov N.V. // Phys. Stat. Solidi B. 1981. Vol. 105. P. 747–754.
- [21] Ershov N.V., Ageev A.L., Vasin V.V., Babanov Yu.A. // Phys. Stat. Solidi B. 1981. Vol. 108. P. 103–111.
- [22] Stern E.A., Sayers D.E., Lytle F.W. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 4836–4846.
- [23] Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука, Гл. ред. физматлит, 1987. 272 с.
- [24] Boland J.J., Halaka F.G., Baldeschwieler J.D. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 2921–2926.
- [25] Martens G., Rabe P., Schwentner N., Werner A. // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 17. P. 1481–1488.
- [26] Newville M., Livins P., Yacoby Y., Rehr J.J., Stern E.A. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 14126–14131.
- [27] Sharkov M.D., Pogrebitsky K.Ju., Konnikov S.G. // Semiconductors. 2007. Vol. 41. N 8. P. 882–885.
- [28] Шарков М.Д., Погребицкий К.Ю., Конников С.Г. // ПЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 14. С. 72–79.
- [29] Ведринский Р.В. // Соросовский образовательный журнал. 1996. Т. 5. С. 79–84.
- [30] Шарков М.Д. Новый метод анализа спектров EXAFS в конденсированных средах. По материалам кандидатской диссертации автора „Анализ дальней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения в конденсированных средах“ (научный руководитель — чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., проф. С.Г. Конников). Саарбрюкен, Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 108 с.

- [31] *Смирнов В.И.* Курс высшей математики. Изд. 6-е, переработанное и дополненное. М.: Наука, Гл. ред. физматлит, 1974. Т. 4. Ч. 1. 336 с.
- [32] *Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J.* // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 2995–3009.
- [33] *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 248 с.
- [34] *Zachariasen W.H.* Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. N.Y.: Dover Publications, Inc., 1967. 256 p.
- [35] *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.
- [36] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.icdd.com/profile/index.htm>
- [37] *Cullity B.D.* Elements of X-Ray Diffraction. Reading, MA.: Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1956. 520 p.
- [38] *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. В 4 т. М.: Наука, 1979. Т. 1. „Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии“. 384 с.
- [39] *Scherrer P.* // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. Vol. 1918. P. 98–100.
- [40] *Seljakow N.* // Zeitschrift für Physik. 1925. Vol. 31. N 1. P. 439–444.
- [41] *Langford J.I., Wilson J.C.* // J. Appl. Cryst. 1978. Vol. 11. P. 102–113.
- [42] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
- [43] Small-Angle X-Ray Scattering / Ed. by O. Glatter and O. Kratky. London: Academic Press, 1982. 516 p.
- [44] *Амарантов С.В.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. Вып. 4. С. 721–737.
- [45] *Wagner C.N.J.* // J. Non-Cryst. Sol. 1978. Vol. 31. P. 1–40.
- [46] *Pings C.J., Waser .* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 3016–3018.
- [47] *Fuoss P.H., Eisenberger P., Warburton W.K., Bienenstock A.* // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 46. P. 1537–1540.
- [48] *Babanov Yu.A., Ershov N.V., Shvetsov V.R., Serikov A.V., Ageev A.L., Vasin V.V.* // J. Non-Cryst. Sol. 1986. Vol. 79. P. 1–17.
- [49] Электронный ресурс. Режим доступа: [http://www.vinilko.ru/minilab\\_6.htm](http://www.vinilko.ru/minilab_6.htm)
- [50] *Шарков М.Д., Бойко М.Е., Бойко А.М., Бобыль А.В., Конников С.Г.* // ЖСХ. 2014. Т. 55. Вып. 4. С. 821–825.
- [51] *Бойко М.Е., Шарков М.Д., Бойко А.М., Бобыль А.В., Теруков Е.И.* Способ рентгеноспектрального определения размеров наночастиц в образце. — Патент № 2548601 от 23.03.2015