

Об исследовании полного внешнего отражения рентгеновских лучей от поверхности твердых тел

© В.М. Стожаров

Российский государственный педагогический университет им. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gut1111@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 8 сентября 2015 г. В окончательной редакции 29 июня 2016 г.)

Проведено комплексное исследование отражения рентгеновских лучей от поверхности твердых тел, включающее измерения с параболическим зеркалом рентгенограмм полного внешнего отражения и дифракции рентгеновских лучей. Разработаны принципы теоретической обработки полученных рентгенограмм. Установлена обратная зависимость показателя преломления рентгеновских лучей от межплоскостных расстояний в кристаллитах.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44028.1586

Введение

Полное внешнее отражение (ПВО) рентгеновских лучей от поверхности твердых тел при скользких углах падения, впервые обнаруженное Комптоном [1] и детально изученное для ряда веществ Линником и Лашкаревым [2], свидетельствует о величине показателя преломления рентгеновских лучей в твердых телах меньшей единицы и о малой глубине формирования ПВО от единиц до сотен ангстрем. Поверхностный характер ПВО [3], обеспечивающий коэффициент отражения рентгеновских лучей от кристаллов, близкий к единице, используется на практике для создания параксиального пучка с малой расходимостью, на основе которого осуществлен рентгеновский флуоресцентный анализ с высокой чувствительностью до 10^{-10} г [4]. Благодаря малой глубине формирования ПВО рентгеновских лучей Кокс и Геттлиф [5] из рассчитанной теоретически калибровочной кривой определяли концентрации химических компонент в аморфных тонких пленках Se—Te. Малый пробег рентгеновских квантов в случае ПВО позволял также определять поверхностные плотности твердых тел [6], толщины поверхностных пленок алюминия в двухкомпонентной системе GaAs—Al [7] и шероховатость поверхности твердого тела [8,9]. Во многих известных работах по ПВО рентгеновских лучей от поверхности твердых тел метод исследования основывался на измерениях рентгенограмм в режиме „ θ “, т.е. с изменением угла скольжения α падающего пучка при неизменном положении счетчика рентгеновских квантов (или рентгеновской пленки) в условиях большой расходимости пучка рентгеновских лучей порядка 1° . В этом случае рентгенограмма ПВО рентгеновских лучей представляла собой интегральную кривую в виде квазиступенчатой функции [1,2,10]. Между тем в некоторых работах применение рентгеновской оптики обеспечило получение дифференциальных кривых ПВО, характеризующихся максимумами при критических углах скольжения [7,11].

В настоящей работе проводится комплексное исследование рентгенограмм ПВО и дифракции рентгенов-

ских лучей от поликристаллического твердого тела с последующей теоретической обработкой полученных рентгенограмм.

1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты по ПВО и брэгговской дифракции рентгеновских лучей проводили на стандартной рентгеновской установке ДРОН-7 с минимально возможным шагом по углу рассеяния рентгеновских лучей $\Delta(2\theta) = 0.001^\circ = 3.6$. Для уменьшения расходимости пучка рентгеновских лучей, падающих на образец, перед выходным окном острофокусной рентгеновской трубки с медным анодом устанавливали параболическое зеркало, обеспечивающее параксиальность падающего рентгеновского пучка с расходимостью около $0.5'$ и полностью подавляющее спектральную линию CuK_β -рентгеновского излучения.

В качестве детектора рентгеновского излучения в дифрактометре ДРОН-7 используется сцинтилляционный счетчик в режиме счета отдельных рентгеновских квантов с эффективностью около 100%. Перед детектором располагался коллиматор и горизонтальная щель Соллера. В этом случае запись рентгенограммы ПВО рентгеновских лучей в режиме „ $2\theta - \theta$ “ обеспечило получение кривой ПВО с максимумом.

На монокристалле кремния (111) предпринято методическое исследование природы максимумов, наблюдающихся на рентгенограммах ПВО рентгеновских лучей. Сравнение интегральной кривой в виде квазиступенчатой функции для кристалла кремния (рис.1, *a*), записанной в режиме (Θ) при неподвижном детекторе в нулевом положении и без коллиматора и щели Соллера, с соответствующей рентгенограммой для ПВО (рис. 1, *b*), показало качественное совпадение наибольшего наклона интегральной кривой с положением максимума на кривой ПВО. Это позволяет считать кривые ПВО с максимумами дифференциальными.

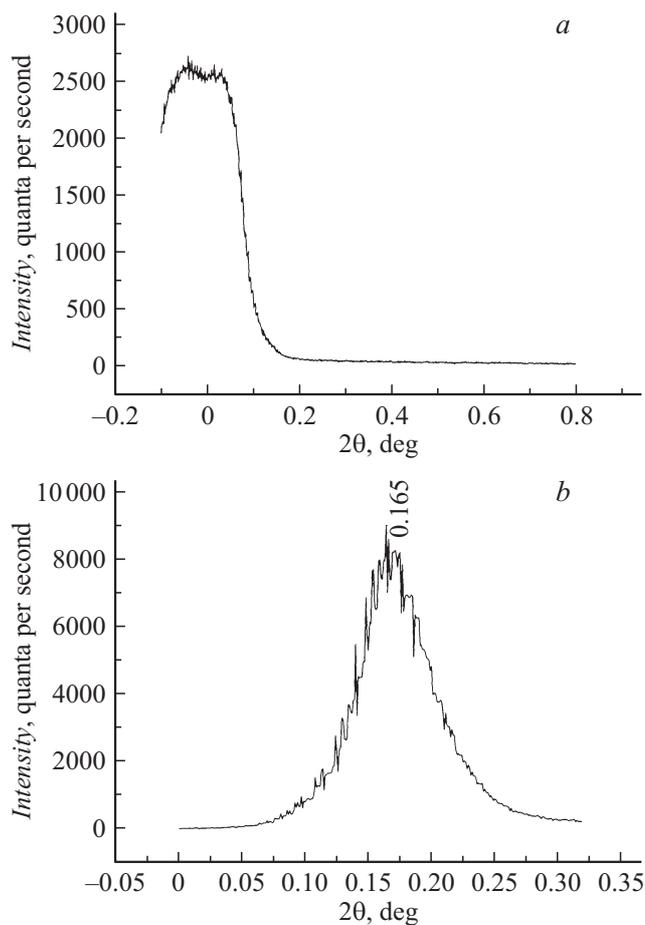


Рис. 1. Монокристалл кремния (111) с гранецентрированной решеткой: *a* — интегральная кривая, снятая в режиме θ (без коллиматора и щели Соллера у детектора), *b* — дифференциальная кривая, снятая в режиме $2\theta-\theta$ (с коллиматором и щелью Соллера у детектора) с указанием угла рассеяния рентгеновских лучей 2θ в градусах.

Для исследования дифференциальных кривых ПВО на рис. 2 представлена рентгенограмма ПВО рентгеновских лучей от поверхности полированного поликристаллического тантала.

На кривой отражения наблюдаются два разрешенных максимума при разных углах скольжения α падающего излучения.

Таким образом, предлагаемая методика исследования ПВО рентгеновских лучей от поверхности поликристаллов обеспечивает получение дифференциальных кривых отражения в области ПВО с высоким разрешением.

2. Принципы теоретической обработки кривых отражения от поверхности твердых тел

1. Положение максимума на кривых отражения при малых (близких к нулю) углах скольжения α однозначно определяет показатель преломления рентгеновских лу-

чей простым соотношением

$$n = \cos \alpha. \quad (1)$$

Поскольку для рентгеновских лучей показатель преломления n всегда меньше единицы, в кинематическом приближении выражение для n можно записать в виде:

$$n = 1 - \delta, \quad (2)$$

где $\delta \ll 1$ — декремент показателя преломления.

Согласно квантовомеханической теории дисперсии [12], декремент показателя преломления рентгеновских лучей пропорционален объемной плотности рассеивающих атомов N_v в зоне выхода x рентгеновских лучей, испытавших ПВО в исследуемом образце, в соответствии с формулой:

$$\delta = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} N_v f(0), \quad (3)$$

где λ — длина волны падающего рентгеновского излучения, e — заряд электрона, m — масса электрона, c — скорость света, $f(0)$ — атомный фактор рассеяния в направлении падающего рентгеновского излучения. Для одноатомного вещества этот атомный фактор равен порядковому номеру элемента Z .

В международной системе единиц СИ с учетом $f(0) = Z$ получаем практическую формулу для расчета объемной плотности рассеивающих атомов N_v в зоне выхода рентгеновских лучей, испытавших ПВО:

$$N_v = \frac{84.4594 \cdot 10^{43} \delta}{Z} \text{ ат/м}^3. \quad (4)$$

2. В связи с тем что полное внешнее отражение рентгеновских лучей происходит при углах скольжения α , близких к нулю, это явление представляет собой чисто поверхностный эффект с зоной выхода x , вычисляемой по формуле:

$$x = \frac{\sin \alpha}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho}, \quad (5)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей в см^{-1} , ρ — плотность вещества в г/см^3 .

Для исследования природы максимумов кривой отражения в области ПВО рентгеновских лучей от поликристаллов наиболее информативным является метод, объединяющий измерения рентгенограмм ПВО и брэгговской дифракции рентгеновских лучей [7].

3. Согласно представлениям физики рентгеновских лучей [12,13], интенсивность брэгговских рефлексов на дифрактограмме исследуемого поликристалла пропорциональна числу кристаллитов в слое толщиной hkl , облучаемому рентгеновскими лучами. Из известной формулы интенсивности брэгговских рефлексов от поликристаллов [12] соотношение для расчета в системе СИ числа объемных кристаллитов $N_{\text{cr}}^{(hkl)}$, кристаллографические плоскости (hkl) которых параллельны поверхности

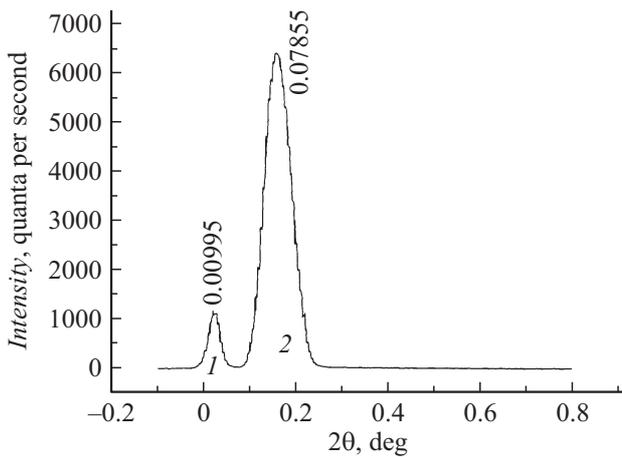


Рис. 2. Рентгенограмма полированного поликристаллического тантала в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей с указанием углов скольжения α в градусах.

поликристалла, имеет следующий вид:

$$N_{cr}^{(hkl)} = 1.59 \cdot 10^{18} I_{hkl} \frac{\sin \theta \sin 2\theta}{f^2 p (\cos^2 \theta + 1)}, \quad (6)$$

где I_{hkl} — максимальная интенсивность дифракционного пика с индексом Миллера (hkl), θ — угол дифракции от кристаллографической плоскости (hkl), f^2 — квадрат атомного фактора рассеяния рентгеновских лучей от плоскости (hkl), p — фактор повторяемости кристаллографических плоскостей с индексом Миллера (hkl).

Вновь подчеркнем, что ПВО рентгеновских лучей является чисто поверхностным эффектом с малой глубиной выхода. Поэтому числа кристаллитов $N_{cr}^{(hkl)}$ в поверхностной зоне выхода рентгеновских лучей, испытавших ПВО, должны быть меньше чисел объемных кристаллитов в (h/H_{hkl}) раз, где глубина проникновения H_{hkl} дифрагированных рентгеновских лучей в твердое тело при заданном угле дифракции θ_{hkl} равна:

$$H_{hkl} = R \sin \theta_{hkl}, \quad (7)$$

где R — практический пробег кванта рентгеновского излучения в μm . В таком случае для разных ориентаций кристаллических плоскостей числа поверхностных кристаллитов определяются из соотношений:

$$N_{cr,p}^{hkl} = (H_{hkl}) N_{cr}^{hkl}. \quad (8)$$

3. Практическое применение методики исследования ПВО рентгеновских лучей от поверхности твердых тел

В качестве примера приведем результаты исследования ПВО рентгеновских лучей в случае полированного поликристаллического тантала, позволившие интерпретировать тонкую структуру дифференциальной кривой

Таблица 1.

Величина	Пик 1	Пик 2
α , deg.	0.00995	0.07855
δ	$1.51 \cdot 10^{-9}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$
N_v , at/m ³	$1.305 \cdot 10^{34}$	$1.088 \cdot 10^{37}$

отражения при скользких углах падения первичного пучка. На рентгенограмме тантала в условиях ПВО (рис. 3) наблюдаются два пика при углах скольжения $\alpha_1 = 0.00995^\circ = 0.597'$ и $\alpha_2 = 0.07855^\circ = 4.713'$.

Этим углам, согласно формуле (1), соответствуют два разных показателя преломления рентгеновских лучей и вычисленные из соотношения (2) два соответствующих декремента показателя преломления.

Для тантала с $Z = 73$ из соотношения (4) рабочая формула расчета объемной плотности рассеивающих атомов N_v в зоне выхода рентгеновских лучей, испытавших ПВО, имеет следующий вид:

$$N_v = 1.157 \cdot 10^{43} \delta \text{ at/m}^3. \quad (9)$$

С помощью рабочей формулы (9) для тантала вычисляются две объемные плотности рассеивающих атомов N_v , соответствующие двум разным показателям преломления рентгеновских лучей в поликристаллическом тантале. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Для выяснения природы двух разных показателей преломления рентгеновских лучей в тантале предпринято изучение дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке тантала. На рис. 3 изображена дифрактограмма поликристаллического полированного тантала кубической объемно-центрированной структуры.

По известной квадратичной формуле для кубической сингонии [14] рассчитаны индексы Миллера кристаллографических плоскостей для каждого угла Брэгга

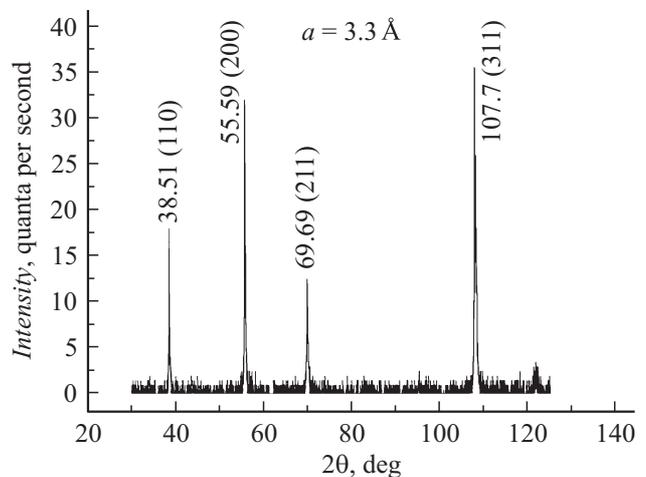


Рис. 3. Дифрактограмма полированного поликристаллического тантала с указанием углов рассеяния 2θ и индексов Миллера (hkl) кристаллографических плоскостей.

Таблица 2. Числа объемных кристаллитов $N_{\text{cr}}^{(hkl)}$ в зоне выхода дифрагированных рентгеновских лучей

$2\theta^\circ$	$I, \text{kV/s}$	$\sin \theta/\lambda$	f	hkl	p	$N_{\text{cr}} \cdot 10^{13}$
38.5274	3.1	0.21415	60.4900	110	12	1.121982
55.6190	61.3	0.30282	54.3649	200	6	118.733
69.6765	17.9	0.37080	49.9641	211	24	15.2046
107.7712	68.7	0.52437	41.5240	222	8	452.131

Таблица 3. Числа поверхностных кристаллитов $N_{\text{crp}}^{(hkl)}$ в зоне формирования ПВО рентгеновских лучей

№	2θ	$H \cdot 10^{-4} \text{ cm}$	$x \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	$(x/H) \cdot 10^{-4}$	$N_{\text{crp}} \cdot 10^9$	hkl	$d, \text{ \AA}$
1	38.5274	1.2273	6.46	5.2636	5.9057	110	2.3348
2	55.6190	1.7355	50.9	29.3287	3482.28	200	1.6511
3	69.6765	2.1251	6.46	3.0398	46.2189	211	1.3484
4	107.7712	3.0052	6.46	2.1496	971.9	222	0.9535

(рис. 3) и вычислена постоянная решетки a , равная 3.302 \AA .

По формуле (6) рассчитаны числа объемных кристаллитов $N_{\text{cr}}^{(hkl)}$ для каждого угла Брэгга совместно с необходимыми для расчета данными (табл. 2).

В связи с тем что в отражении рентгеновских лучей в случае ПВО принимают участие кристаллиты только поверхностных слоев, для интерпретации наблюдаемых в поликристаллическом тантале различных показателей преломления рентгеновских лучей необходимо рассчитать для каждого угла Брэгга число поверхностных кристаллитов $N_{\text{crs}}^{(hkl)}$, используя формулы (6), (7), и вычислить глубины выхода x рентгеновских лучей, испытавших ПВО, по формуле (5).

Из таблиц Блохина [13] и Кацнельсона [15] определяются следующие значения параметров для тантала:

$$\mu/\rho = 162 \text{ cm}^2/\text{g}, \quad \rho = 16.6 \text{ g/cm}^3.$$

Подставляя эти значения для двух наблюдаемых углов скольжения α первичного пучка в формулу (5), получаем две соответствующие глубины выхода x рентгеновских лучей, испытавших ПВО от тантала:

$$x_1 = 6.46 \text{ \AA} = 6.46 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \text{и}$$

$$x_2 = 50.9 \text{ \AA} = 50.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

В табл. 3 приведены значения глубин отражения H_{hkl} дифрагированных рентгеновских лучей, рассчитанных по формуле (7), величины x , рассчитанные по формуле (5), межплоскостные расстояния d_{hkl} и с учетом табл. 2 значения $N_{\text{crp}}^{(hkl)}$, рассчитанные по формуле (8).

Сопоставляя отношение интенсивностей двух пиков $I_2/I_1 = 5.6$, присутствующих на рентгенограмме в области ПВО (рис. 3), с отношением числа поверхностных кристаллитов с кристаллографическими плоскостями (200) и (222) $N_{\text{crp}}^{(200)}/N_{\text{crp}}^{(222)} = 3.8$ (табл. 3), можно сделать вывод о удовлетворительном совпадении этих

отношений. Следовательно, два угла скольжения α , наблюдаемые на рентгенограмме для ПВО от поверхности поликристаллического тантала, означают два разных показателя преломления рентгеновских лучей при отражении от двух типов кристаллитов с различными кристаллографическими плоскостями: для большего показателя преломления рентгеновских лучей в тантале ($n_1 = 0.9999999849$) рентгеновские лучи отражаются от кристаллографической плоскости (222), параллельной поверхности образца с межплоскостным расстоянием $d_{222} = 0.9535 \text{ \AA}$, а для меньшего показателя преломления ($n_2 = 0.99999906$) отражение рентгеновских лучей происходит от плоскости (200) с большим межплоскостным расстоянием $d_{200} = 1.6511 \text{ \AA}$. Таким образом, для ПВО рентгеновских лучей от поликристаллического тантала наблюдается обратная зависимость показателя преломления от межплоскостного расстояния. Для физического объяснения этой зависимости наряду с показателем преломления рентгеновских лучей, введем понятие о силе преломления, определяемой углом преломления α , которая пропорциональна объемной плотности рассеивающих атомов N_v в зоне выхода рентгеновских лучей, испытавших ПВО (табл. 1). Увеличение показателя преломления сопровождается уменьшением силы преломления и, следовательно, уменьшением объемной плотности рассеивающих атомов N_v . Как показали приведенные выше расчеты для тантала, объемная плотность рассеивающих атомов N_{v1} для большего показателя преломления на три порядка меньше объемной плотности N_{v2} для меньшего показателя преломления. Это качественно соответствует рентгенограмме для ПВО от тантала. Однако огромная разница между N_{v1} и N_{v2} связана с природой объемной плотности рассеивающих атомов. По-видимому, рассеяние рентгеновских лучей, формирующее объемную плотность атомов, в отличие от наблюдаемого ПВО происходит от всех возможных кристаллографических плоскостей в зоне выхода ПВО x , приводя к существенному увеличению числа рассеивающих атомов.

Заключение

Разработанная комплексная методика измерения ПВО и дифракции рентгеновских лучей позволяет получить дифференциальные кривые ПВО от поликристаллов, соответствующие в общем случае разным показателям преломления рентгеновских лучей. Для интерпретации наблюдаемых аномалий в ПВО рентгеновских лучей от поликристаллических веществ разработаны принципы теоретической обработки кривых отражения от поверхности твердых тел. Применение экспериментальной и теоретической методик исследования ПВО в сочетании с измерениями дифракции рентгеновских лучей от поликристаллического тантала позволило объяснить различные показатели преломления в тантале полным внешним отражением рентгеновских лучей от кристаллитов с разными ориентациями. Для исследованного поликристаллического тантала установлена обратно пропорциональная зависимость показателя преломления n рентгеновских лучей от межплоскостного расстояния d . Что касается эмпирически рассчитанных из декрементов показателя преломления объемных плотностей N_v рассеивающих атомов, то их прямая зависимость от показателя преломления в принципе объясняет обратную зависимость $n(d)$, хотя носит лишь качественный характер.

Чтобы наблюдаемую в тантале обратную зависимость $n(d)$ считать общим законом для поликристаллов, необходимо продолжить исследования ПВО других поликристаллических веществ.

Список литературы

- [1] *Compton A.H.* // *Phil. Mag.* 1923. Vol. 45. P. 1112–1120.
- [2] *Linnik W., Laschkarev W.* // *Zeitschrift für Phys.* 1926. Vol. 38. 8Heft. P. 659–670.
- [3] Стоячая волна рентгена. / Сб. статей под ред. М.В. Ковальчука. 2013. М.
- [4] Автореф. канд. дис. Разномазов В.М. Микроструктура и элементный анализ пленок на основе оксидов со структурой перовскита по данным рентгеновского флуоресцентного анализа с полным внешним отражением. 2010. Ростов-на-Дону.
- [5] *Cocks F.R., Gettliffe R.* // *Mater. Lett.* 1985. Vol. 3. № 4. P. 133–136.
- [6] *Renner O., Czech. J.* // *Phys. B.* 1972. Vol. 22. № 10. P. 1007–1016.
- [7] *Marra W.C., Eisenberger P., Cho A.J.* // *J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 50. № 11. P. 6927–6933.
- [8] *Sinha S.K., Sirota E.B., Garroff S., Stanley S.* // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38. P. 2297–2302.
- [9] *Tolan M., König O., Brugemann S.* // *Europhys. Lett.* 1992. Vol. 20. № 3. P. 223–228.
- [10] *Parrat L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 95. № 2. P. 359–369.
- [11] *Touryanski A.G., Pirshin I.V.* // *JETP Lett.* 2007. Vol. 85. № 9. P. 422–425.
- [12] *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ. 1950. С. 7–572.
- [13] *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. М. Из-во Технико-теоретической литературы. 1957. С. 7–511.
- [14] *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ФМ. 1961. С. 3–860.
- [15] *Кацнельсон А.А.* Рассеяние рентгеновских лучей конденсированными средами. М.: Из-во МГУ, 1991. С. 1–96.