

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. ЛОМОНОСОВА"

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОПТИКИ, СПЕКТРОСКОПИИ И ФИЗИКИ  
НАНОСИСТЕМ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Двух- и трехкристальная дифрактометрия в  
исследовании пьезоэлектрических кристаллов в  
условиях воздействия электрического поля**

Выполнил студент группы 241М  
Аткнин И. И. \_\_\_\_\_

Научный руководитель: к.ф.-м. н.  
Марченков Н. В. \_\_\_\_\_

Научный руководитель: к.ф.-м. н., доцент  
Стремоухов С. Ю. \_\_\_\_\_

*Допущена к защите 31.05.2017*  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА  
2017

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>1 Литературный обзор</b>	<b>8</b>
1.1 Атомный фактор рассеяния . . . . .	8
1.2 Структурный фактор рассеяния . . . . .	10
1.3 Влияние температуры. Тепловой фактор . . . . .	11
1.4 Динамическая теория рассеяния . . . . .	13
1.4.1 Симметрическая схема дифракции . . . . .	13
1.4.2 Асимметрическая схема дифракции . . . . .	15
1.4.3 Рентгеновская поляризуемость в среде . . . . .	16
1.4.4 Коэффициент брэгговского отражения от кристалла	17
1.4.5 Нарушенный слой . . . . .	19
1.5 Пьезоэлектрический эффект . . . . .	19
<b>2 Оборудование и методы</b>	<b>23</b>
2.1 Трехкристальный рентгеновский спектрометр . . . . .	23
2.2 Функция источника . . . . .	24
2.3 Функция щелевых коллиматоров . . . . .	24
2.3.1 Отражение от одного кристалла . . . . .	28
2.3.2 Дифракция на щели . . . . .	29
2.4 Методика получения двухкристальных кривых дифракционного отражения . . . . .	29
2.4.1 Выражение для расчета двухкристальных КДО . .	31
2.5 Методика получения трехкристальных кривых дифракционного отражения . . . . .	34
2.5.1 Карта рассеяния в прямом пространстве . . . . .	34
2.5.2 Карта рассеяния в обратном пространстве . . . . .	38
2.6 Методика расчета пьезоэлектрических констант по данным дифракции . . . . .	40
2.6.1 На склоне КДО. Старый отчет по LBO . . . . .	41
<b>3 Результаты и обсуждения</b>	<b>43</b>
3.1 Апробация аппаратной функции . . . . .	43
3.2 Сканирование спектра рентгеновской трубы . . . . .	44
3.3 Идеальные двухкристальные КДО . . . . .	45
3.3.1 Вклад соседней характеристической линии в КДО .	45
3.3.2 Дисперсионная схема дифракции . . . . .	46

3.3.3	Асимметричный случай отражения . . . . .	46
3.4	Двухкристальные КДО под влиянием внешнего электрического поля . . . . .	48
3.4.1	Влияние внешнего электрического поля на профиль кривой дифракционного отражения . . . . .	48
3.4.2	Изменение формы КДО . . . . .	48
3.4.3	Уширение за счет дисперсии . . . . .	48
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1 . . . . .	51
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2 . . . . .	52
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3 . . . . .	53
	ПРИЛОЖЕНИЕ 4 . . . . .	54
	ПРИЛОЖЕНИЕ 5 . . . . .	55
	ПРИЛОЖЕНИЕ 6 . . . . .	56

# **ВВЕДЕНИЕ**

Здесь написать, помимо актуальности, обзор разделов диплома. Зачем нужен тот или иной раздел. К примеру, доказать наличие кинематической теории.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Атомный фактор рассеяния

Рентгеновское излучение, взаимодействуя с электронами атомов вещества рассеивается. Протоны (ядра атомов) в рассеянии рентгеновских лучей практически не участвуют, т.к. амплитуда электромагнитной волны, рассеянной заряженной частицей, обратно пропорциональна ее массе - формула Томсона [5]. Величина такого рассеяния зависит от количества электронов в атоме. Тяжелые металлы, например свинец, Pb ( $Z = 82$ ), рассеивают рентгеновское излучение сильнее легких, таких как Ni ( $Z = 28$ ) или Co ( $Z = 27$ ), а такие атомы, как Не или H – прозрачны для рентгеновского излучения. Определим атомный множитель  $f$  (атомный фактор рассеяния) как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним свободным электроном. Действительно, если в какой либо точке пространства сосредоточено  $Z$  электронов, то заряд этой группы равен  $Q = Z \cdot e$ , а масса  $M = Z \cdot m_e$ .

На рисунке 1 представлена диаграмма направленности атомного фактора лантана в зависимости от угла. Размеры атома соизмеримы с длиной волны рентгеновских лучей, поэтому между волнами рассеянными отдельными электронами, возникает разность фаз. Это разность фаз равна нулю только при  $2\theta = 0$ , поэтому структурный фактор зависит от  $\theta$  и  $\lambda$ . Максимальная величина, которая равна  $Z$ , наблюдается в случае рассеяния вперед и рассеяния назад.

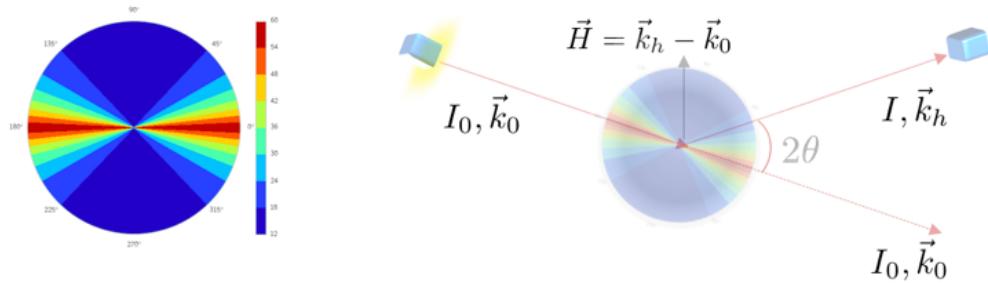


Рис. 1: (Слева) фактор рассеяния для атома лантана (La, N = 57), (справа) схема расположения векторов для падающей и рассеянной волн

Приближенное выражение для расчета атомного фактора рассеяния

представляется [1] в виде выражения:

$$f_0 = \sum_{i=1}^4 \cdot a_i e^{-b_i(\frac{\sin\vartheta_B}{\lambda})^2} + C \quad (1.1.1)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  - коэффициенты Кромер-Манна для бездисперсионного канала рассеяния атомами решетки, ограничением является  $0 < \frac{\sin\vartheta}{\lambda} < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Характерная зависимость структурного фактора от угла рассеяния и длины волны для атомов входящих в состав кристалла LGT (La, Ga, Ta, O) представлена на рисунке 2.

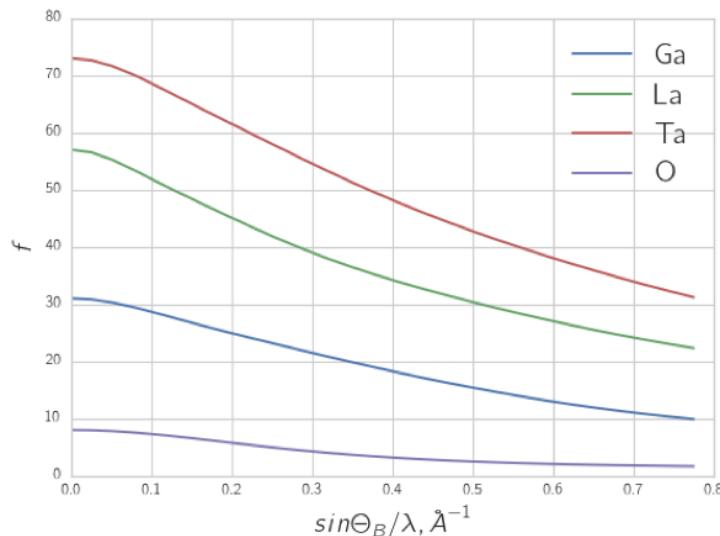


Рис. 2: Атомный фактор рассеяния для атомов: галлия (Ga), лантана (La), тантала (Ta) и кислорода (O)

При расчете интенсивности рассеяния атомом необходимо учитывать факт, что все электроны связаны между собой, таким образом необходимо записывать уравнение движение связанного электрона по действием падающего излучения [5]. Если атом многоэлектронный, то амплитуда рассеянной волны равна сумме амплитуд волн, рассеянных всеми электронами атома:

$$f = f_0 + f' + i f'' \quad (1.1.2)$$

где,  $f_0$  - атомный фактор рассеяния, рассчитанный без учета сил связи электронов с ядром, а  $f'$  и  $f''$  - дисперсионные поправки [2], первая из которых учитывает дополнительное рассеяние, а вторая - дополнительное поглощение вблизи собственных частот колебаний электронов в атоме.

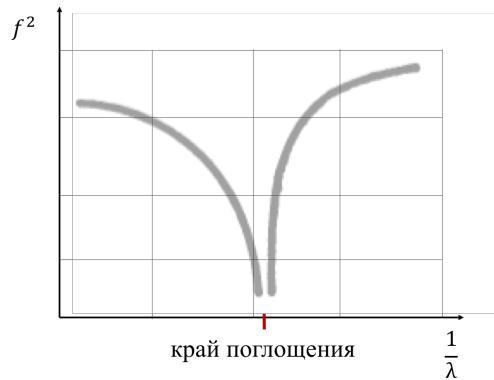


Рис. 3: Схематичная зависимость атомного фактора  $f^2 = (f_0 + f')^2 + (f'')^2$  от длины волны  $\lambda$  вблизи края поглощения

Дисперсионные поправки зависят от длины волны и практически не зависят от  $\theta$ . А так как  $f_0$  уменьшается с ростом угла рассеяния, дисперсионные поправки начинают играть роль при больших углах рассеяния.

## 1.2 Структурный фактор рассеяния

Атомы решетки излучают рассеянное электромагнитное излучение. Если в элементарной ячейке более одного атома, волны от разных атомов, интерферируя между собой, вносят вклад в общую картину рассеяния, ослабляя или усиливая ее.

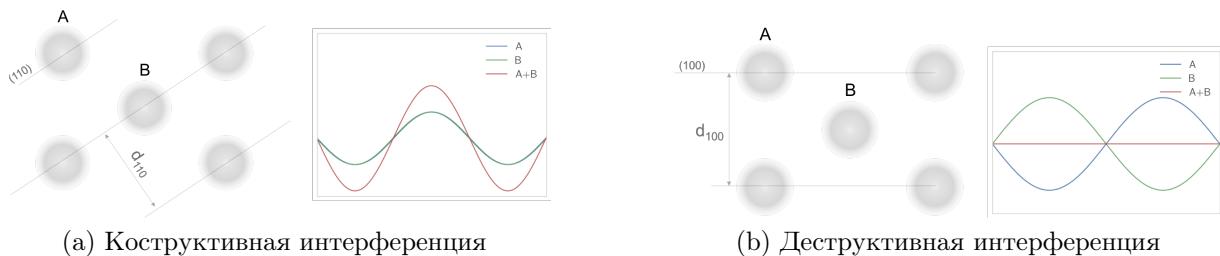


Рис. 4: Примеры интерференции двух волн, отраженных соседними атомными плоскостями

Рассеяние от набора атомов характеризуется структурным фактором рассеяния, с учетом векторного сложения всех фаз по всем атомам  $N$  элементарной ячейки:

$$F = \sum_n f_n e^{i\vec{h}\vec{r}_n} = \sum_n f_n \cdot e^{-i\phi_n} \quad (1.2.1)$$

где  $\phi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$ .

На рисунке 5 цветом изображена величина структурного фактора для разных индексов плоскостей отражения в сравнении между кристаллом LGT и Si. В таком представлении просматривается периодичность образования запрещенных рефлексов в кубическом кремнии. В кристалле LGT запрещенных (синий цвет) индексов для отражения на порядок меньше, связанно это с более низкими симметричными свойствами.

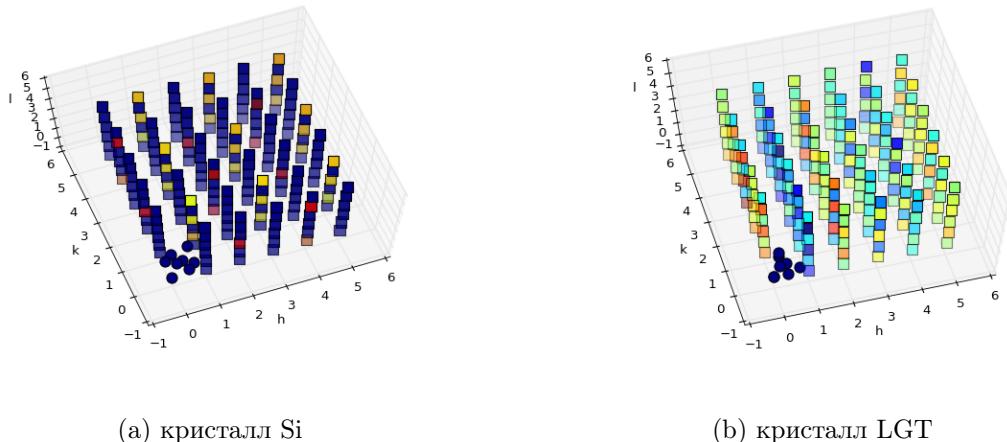


Рис. 5: Карта распределения величины структурного фактора (цвет соответствует его величине) в координатах индексов Миллера

### 1.3 Влияние температуры. Термический фактор

При расчете структурных амплитуд рассеяния необходимо учитывать тепловые колебания атомов в решетке. Предположим, что атомы колеблются около положения равновесия независимо друг от друга, тогда это эквивалентно увеличению радиуса атома, что приводит к более быстрому спаду функции атомного рассеяния с ростом угла рассеяния. С другой стороны эффективное увеличение радиуса атома, очевидно должно зависеть от величины среднеквадратичного смещения смещения атома  $\langle u^2 \rangle$  из положения равновесия. Также для простоты предположим, что период тепловых колебаний атомов намного больше периода колебаний падающего излучения, тем самым мы можем считать атом неподвижным в момент рассеяния, т.е. пренебречь эффектом Доплера.

Таким образом структурный фактор необходимо усреднить за время

наблюдения по всем возможным отклонениям

$$F_T = \left\langle \sum_n f_n \cdot e^{-i\vec{h} \cdot (\vec{r}_n + \vec{u}(t))} \right\rangle = \sum_n f_n \cdot e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}_n} \left\langle e^{-i\vec{h} \cdot \vec{u}(t)} \right\rangle \quad (1.3.1)$$

где  $\vec{u}(t)$  - отклонение атома во времени,  $\vec{r}_n$  - положение атома  $n$  в идеальной ячейки, суммирование производится, по всем атомам элементарной ячейки.  $\vec{h}$  - вектор обратной решетки,  $|\vec{h}| = 2\pi/d$  = где  $d$  - межплоскостное расстояние.

Разложим экспоненту, содержащую параметр отклонения, в ряд Тейлора:

$$\left\langle e^{-i\vec{h} \cdot \vec{u}(t)} \right\rangle = 1 - i \left\langle \vec{h} \cdot \vec{u} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle (\vec{h} \cdot \vec{u})^2 \right\rangle + \dots \quad (1.3.2)$$

Среднее значение всех членов нечетной степени будет тождественно равно нулю. Учитывая,  $\left\langle (\vec{h} \cdot \vec{u})^2 \right\rangle = q^2 \langle u^2 \rangle < \cos(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle u^2 \rangle h^2$ , преобразуем ряд,

$$1 - i \left\langle \vec{h} \cdot \vec{u} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle (\vec{h} \cdot \vec{u})^2 \right\rangle + \dots = e^{-\frac{1}{2} \langle u^2 \rangle h^2} \quad (1.3.3)$$

$$F_T = \sum_n f_n \cdot e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}_n} e^{-B(\frac{\sin\theta_B}{\lambda})^2} \quad (1.3.4)$$

где  $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$  - температурный коэффициент Дебая - Валлера,  $(\frac{h}{4\pi})^2 = (\frac{\sin\theta_B}{\lambda})^2$  - вектор вектор обратной решетки или вектор рассеяния. Обычно температурный коэффициент находится в пределах от  $0.20 \text{ \AA}^2$  до  $3.0 \text{ \AA}^2$ .

Здесь мы ограничились тем, что все колебания в кристалле изотропные (изотропное гармоническое приближение), в более общем случае температурный коэффициент определяется тенором третьего порядка [6]. В большинстве случаев гармоническое приближение дает адекватное описание, однако при описании атомных колебаний в области высоких температур, когда амплитуда колебаний сопоставима с расстоянием между соседними атомами, гармоническое приближение некорректно, в этом случае нужно учитывать ангармонические поправки [7].

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_{harm}^2 \rangle (1 + 2\gamma\alpha T) \quad (1.3.5)$$

где,  $\gamma$  - константа Грюнайзена,  $\alpha$  - объемный коэффициент теплового расширения,  $T$  - температура. В случае возрастания температуры кристалла, интенсивность Бреговского рефлекса будет уменьшаться, но угловая полуширина отраженной кривой постоянной останется прежней.

Кроме теплового фактора Дебая-Валлера (динамического), существует и статическая составляющая, величина которой в первую очередь зависит от концентрации дефектов в образце, такой вклад меньше зависит от температуры, поэтому проведение температурных измерений обычно позволяет разделить статический и динамический вклады.

## 1.4 Динамическая теория рассеяния

### 1.4.1 Симметричная схема дифракции

При рассмотрении большинства физических процессов, задействованных в методах исследования структуры веществ с помощью рентгеновских лучей, используется математический аппарат волновой оптики. Плоская монохроматическая волна, распространяющаяся в вакууме, изображена на рисунке 6, амплитуда плоских волн в вакууме  $E_0$  не меняется с удалением от источника (в отличии от сферических или цилиндрических). В приближении плоской волны, плотность потока энергии, переносимой волной через единицу площади неизменна на любом расстоянии от источника.

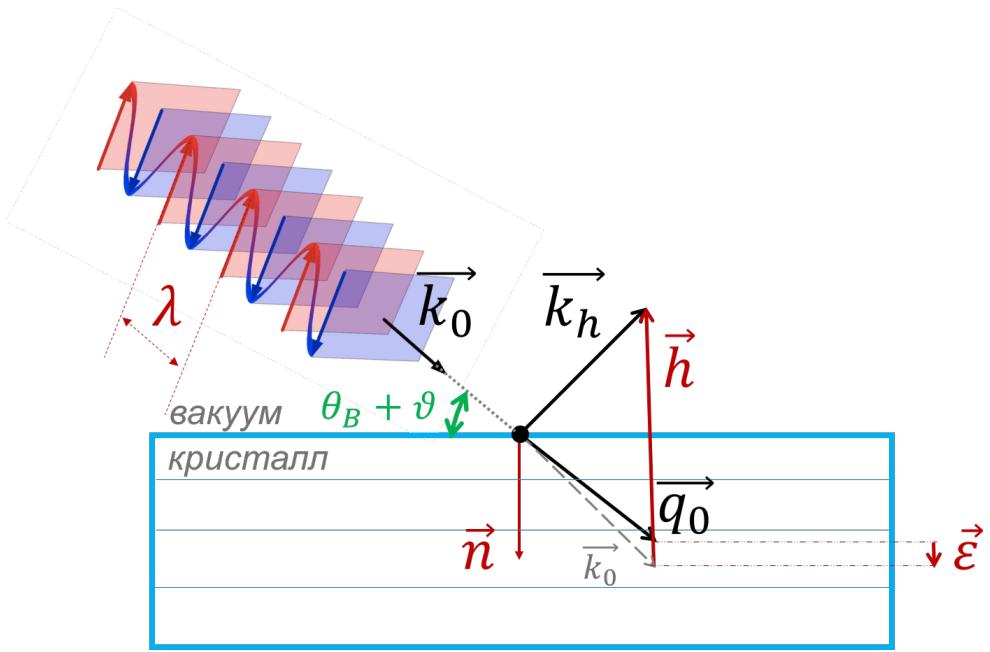


Рис. 6: Схема к описанию динамической теории дифракции рентгеновского излучения с кристаллом.  $\vec{k}$  - волновой вектор в вакууме;  $\vec{q}$  - волновой вектор в среде;  $0$  - коэффициент для обозначения падающей волны, а  $h$  - дифрагированной волны;  $\vec{h}$  - вектор обратной решетки ( $|h| = 2\pi/d$ );  $\vec{n}$  - вектор нормали к поверхности, направленный внутрь объема;  $\lambda$  - длина волны волнового вектора;  $\vec{\varepsilon}$  - вектор аккомодации, характеризующий изменение волнового вектора в среде из-за преломления;  $\vartheta$  - угол падения излучения на кристалл, для данного случая угол совпадает с углом Брегга  $\vartheta = \theta_B$ , т.к.  $\vec{k}_0 + \vec{h} = \vec{k}_h$

Рентгеновские лучи, как и видимы свет, распространяются параллельно и преломляются при прохождении через границу раздела двух сред с разной оптической плотностью. Преломление рентгеновских лучей намного слабее, чем у видимого света, причем абсолютный показатель преломления рентгеновских лучей практически во всех средах практически одинаков и настолько близок к единице, что их преломление не удавалось обнаружить в течение тридцати лет после открытия рентгеновских лучей [8], более того для рентгеновских лучей вакуум оказывается оптически наиболее плотной средой и луч при переходе в конденсированную среду увеличивает угол с нормалью к поверхности раздела сред ( $n_{refr} \approx 1 - 10^{-5}$ ). Таким образом, волновой вектор, распространяющийся в вакууме отличается от своего продолжения в среде, но тангенциальная составляющая при переходе из одной среды в другую, в соответствии с теорией о цирку-

ляции, сохраняется [9].

$$\vec{q}_0 = \vec{k}_0 + \varepsilon k_0 \cdot \vec{n} \quad (1.4.1)$$

Квадрат вектора,

$$q_0^2 = k_0^2 + 2k_0^2 \varepsilon \cdot \gamma_0 + \cancel{k_0^4 \varepsilon^2}^0 \quad (1.4.2)$$

где,  $\gamma_0 = \cos(\vec{k}_0 \hat{} \vec{n})$  - косинус угла между вектором  $\vec{k}_0$  и нормалью к поверхности кристалла, последним слагаемым можно пренебречь в силу его малости ( $\sim 10^{-6}$ ). Волновой вектор дифрагированной волны, в соответствии с условием Брегга,

$$\vec{k}_h = \vec{k}_0 + \vec{h}$$

$$k_h^2 = \vec{k}_0^2 + 2k_0^2 \varepsilon \cdot \gamma_h \quad (1.4.3)$$

где,  $\gamma_h = \cos(\vec{k}_0 + \vec{h} \hat{} \vec{n})$  - косинус угла между вектором  $\vec{k}_h$  и нормалью к поверхности кристалла.

Для дальнейшего рассмотрения уравнения связывающего амплитуду падающей и дифрагированной волн в рамках динамической теории рассеяния введем следующий параметр  $\alpha$ , характеризующий степень отклонения от условия Брегга.

$$\alpha = \frac{k_0^2 - k_h^2}{k_0^2} \quad (1.4.4)$$

$$\alpha = 1 - \frac{|\vec{k}_0|^2 + 2|\vec{k}_0||\vec{h}| \cos(\vec{k}_0 \hat{} \vec{h}) + |\vec{h}|^2}{k_0^2}$$

учитывая, что  $|h| = 2|k_0| \sin(\theta_B)$ , а  $\vec{k}_0 \hat{} \vec{h} = 90 - \theta_B + \vartheta$ , получим:

$$\alpha = -4 \sin(\theta_B) (\sin(\theta_B + \vartheta) - \sin(\theta_B)) \quad (1.4.5)$$

## 1.4.2 Асимметрическая схема дифракции

В том случае если рентгеновское излучение отражается от атомных плоскостей не параллельных поверхности, в таком случае говорят об асимметрии отражения (рисунок 7).

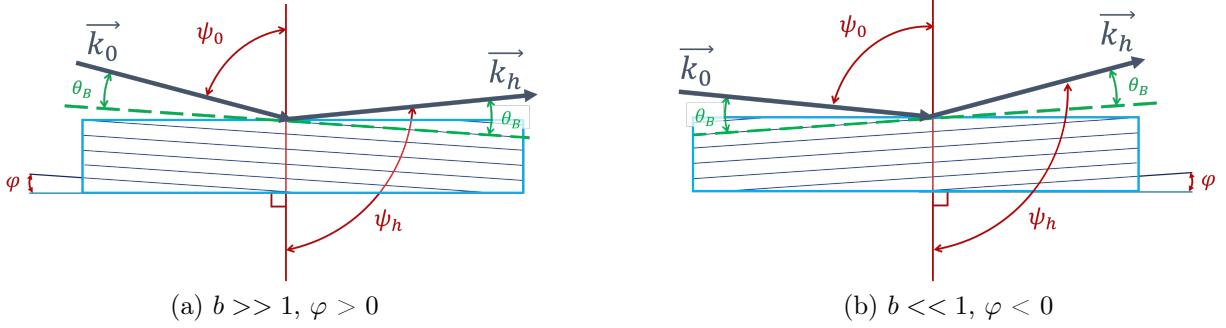


Рис. 7: Схема Брегговской дифракции для асимметричного отражения

Для того чтобы охарактеризовать степень асимметрии, введем коэффициент  $b$ :

$$b = \frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \quad (1.4.6)$$

где,  $\gamma_0 = \cos\psi_0 = \sin(\varphi + \theta_B)$ ,  $\gamma_h = \cos\psi_h = \sin(\varphi - \theta_B)$ ,  $\varphi$  - угол между плоскостью отражения и поверхностью образца.

### 1.4.3 Рентгеновская поляризуемость в среде

Вне кристалла, падающая волна описывается в виде совокупности плоских волн с волновым вектором  $\vec{k}_0$ .

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega t)} \quad (1.4.7)$$

Падающая волна  $vecE(\vec{r}, t)_0$  порождает волновое поле внутри кристалла, которое характеризуется вектором электромагнитной индукции  $\vec{D}||\vec{E}$

$$\vec{D}_0(\vec{r}, t) = (1 + \chi(\vec{r})) E_0 e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega t)} = A(r) e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega t)} \quad (1.4.8)$$

где,  $\chi$  - поляризуемость среды. Амплитуда волны  $A(\vec{r})$  - не зависит от времени, но зависит от координат, связано это с тем что электроны колеблются под действие распространяющейся волны, и испускаемые ими электромагнитные волны интерферируют между собой и с исходной волной. Устанавливается некоторое стабильное электромагнитное поле с периодически изменяющейся в пространстве амплитудой. Периодичность эта должна быть той же, что и периодичность решетки. Таким образом, в силу трехмерной периодичности  $\chi(\vec{r} + \vec{h}) = \chi(\vec{r})$ , функцию  $\chi(\vec{r})$  можно

разложить в ряд Фурье и представить в виде

$$\chi(\vec{r}) = \sum_h \chi_h e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} \quad (1.4.9)$$

Подробный вывод выражений для Фурье компонент  $\chi_h$  представлен в ( ПРИЛОЖЕНИЕ 1), получим

$$\chi_h = -\frac{e^2 \lambda^2}{m\pi c^2 V} \sum_n f_n \cdot e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n} \quad (1.4.10)$$

где,  $h$  - соответствует какому - либо направлению вектора обратной решетки, для конкретных  $hkl$ .

На данном этапе мы не рассматриваем возможность распространение в кристалле большого количества волн (многоголовой случай), а рассмотрим только два узла обратной решетки  $h$  - [000] и  $h$  - [hkl]. Тогда поляризуемость примет конечный вид

$$\chi(\vec{r}) = \chi_0 + \chi_h e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} + \chi_{-h} e^{-i\vec{h}\cdot\vec{r}} \quad (1.4.11)$$

Если будет время, нарисовать распределение волнового поля для всех волн и их суммы

#### 1.4.4 Коэффициент брэгговского отражения от кристалла

Из системы уравнение Максвелла получим ( ПРИЛОЖЕНИЕ 2) следующее волновое уравнение

$$\Delta \vec{E} - k_0^2 \vec{D} = \Delta \vec{E} - k_0^2 (1 + \chi) \vec{E} = 0 \quad (1.4.12)$$

как было упомянуто выше, в кристалле распространяются две волны

$$\begin{cases} \vec{E}_0 = \vec{e}_0 E_0 e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \\ \vec{E}_h = \vec{e}_h E_h e^{i\vec{q}_h \cdot \vec{r}} \end{cases} \quad (1.4.13)$$

где,

$$\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_h = C \begin{cases} 1, & \sigma - \text{поляризация} \\ \cos(2\theta_B), & \pi - \text{поляризация} \end{cases} \quad (1.4.14)$$

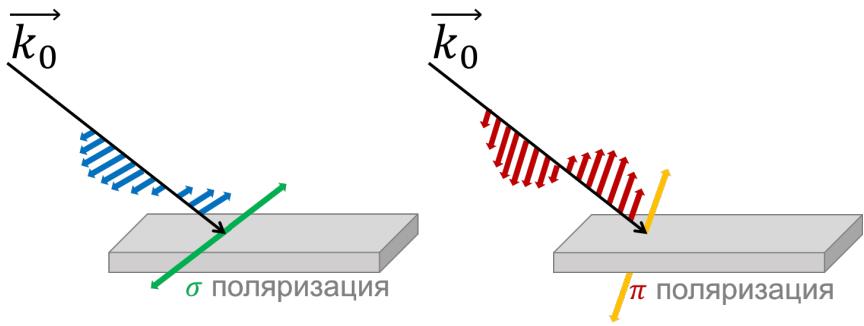


Рис. 8: Колебание вектора напряженности электрического поля для разных типов линейной поляризации рентгеновского излучения

Подставим 1.4.13 в уравнение 1.4.12 и получим систему динамических уравнений

$$\begin{cases} \delta_0 E_0 - C \chi_{-h} E_h = 0 \\ \delta_h E_h - C \chi_h E_0 = 0 \end{cases} \quad (1.4.15)$$

где,

$$\delta_{(0,h)} = \frac{q_{(0,h)}^2}{k_0^2} - 1 - \chi_0 \quad (1.4.16)$$

Приравняем детерминант системы к 0, получим дисперсионное уравнение

$$\delta_0 \delta_h - C^2 \chi_h \chi_{-h} = 0 \quad (1.4.17)$$

Воспользуемся равенством тангенциальных компонент волнового вектора при переходе между средами (1.4.3, 1.4.2), необходимо отметить  $k_h == q_h$  - т.к при выходе излучения из среды происходит лишь преломление, суммарная интенсивность останется прежней.

$$\begin{cases} \delta_0 = \frac{q_0^2 - k_0^2}{k_0^2} - chi_0 = 2\varepsilon\gamma_0 - \chi_0 \\ \delta_h = \frac{q_h^2 - k_0^2}{k_0^2} - chi_0 = 2\varepsilon\gamma_h - \alpha\chi_0 \end{cases} \quad (1.4.18)$$

где  $\alpha$  соответствует выражению (1.4.4). Дисперсионное уравнение с учетом граничных условий примет вид

$$(2\varepsilon\gamma_0 - \chi_0)(2\varepsilon\gamma_h - \alpha - \chi_0) - C^2 \chi_h \chi_{-h} = 0 \quad (1.4.19)$$

Решив уравнение относительно параметра аккомодации  $\varepsilon$  получим два

корня

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4\gamma_0} \left( \chi_0(1-b) - b\alpha \pm \left( [\chi_0(1+b) + b\alpha]^2 - 4bC^2 \cdot \chi_h \chi_{-h} \right)^{1/2} \right) \quad (1.4.20)$$

где  $b$  - соответствует (1.4.6), а произведение коэффициентов поляризуемости

$$\chi_h \cdot \chi_{-h} = Re(\chi_h)^2 - Im(\chi_h)^2 - 2i \quad Re(\chi_h) \cdot Im(\chi_h)$$

Наличие двух решений говорит о том, что в кристалле имеется две проходящие и две дифрагированные волны, но анализ полученного решения  $\varepsilon_{1,2}$  показывает что один корень имеет положительную мнимую часть, а второй отрицательную. Мнимая часть отвечает за поглощение и в случае отрицательно корня волна распространяясь вглубь кристалла экспоненциально затухает. Поэтому будем выбирать всегда корень с отрицательной мнимой частью  $Im(\varepsilon) > 0$ .

Амплитудный коэффициент отражение

$$R = \frac{E_0}{E_h} = \frac{\delta_0}{C\chi_{-h}} = \frac{2\varepsilon\gamma_0 - \chi_0}{C\chi_{-h}} \quad (1.4.21)$$

Кривая дифракционного отражения (КДО) [10]

$$P(\vartheta) = \left| \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \cdot R \right|^2 \quad (1.4.22)$$

#### 1.4.5 Нарушенный слой

...

### 1.5 Пьезоэлектрический эффект

В материалах обладающих пьезоэлектрическими свойствами существует линейная связь между механическим напряжением и электрической поляризаций (прямой пьезоэлектрический эффект) или между механической деформацией и приложенным электрическим полем (обратный пьезоэлектрический эффект).



(а) Деформация кристаллической структуры вызывает появление разности электрических потенциалов на гранях кристалла (прямой пьезоэлектрический эффект)

(б) Внешнее электрическое поле вызывает деформацию кристалла (обратный пьезоэлектрический эффект)

Рис. 9: Свойство пьезоэлектрического кристалла в его простейшем виде

Согласно определению обратного пьезоэлектрического эффекта, приложенное внешнее электрическое поле  $\vec{E}$  является причиной возникновения в кристаллическом материале деформаций  $r_i$ . Вектор деформаций пропорционален величине приложенного напряжения и зависит от пьезоэлектрических свойств материала в данном направлении  $d$ . Модуль пьезоэлектрических деформаций  $d$  является матричной 3x6 [12, 13].

$$r_j = d_{ij} E_i \quad (1.5.1)$$

где  $i = (1, 2, 3) = (x, y, z)$ ,  $j = (1, 2, 3, 4, 5, 6)$ ,  $E_i$  - компонента напряженности электрического поля.

Исходя из уравнения (1.5.1) можно судить о том, что поле приложенное в каком-либо из направлений может вызывать деформацию кристалла в любом направлении с коэффициентом пропорциональности  $d_{ij}$ .

Компоненты деформации  $r_1, r_2 \dots r_6$  можно также обозначать через  $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x$  и  $x_y$  (обозначения Кирхгофа) [12].

Они связаны со смещением следующим образом:

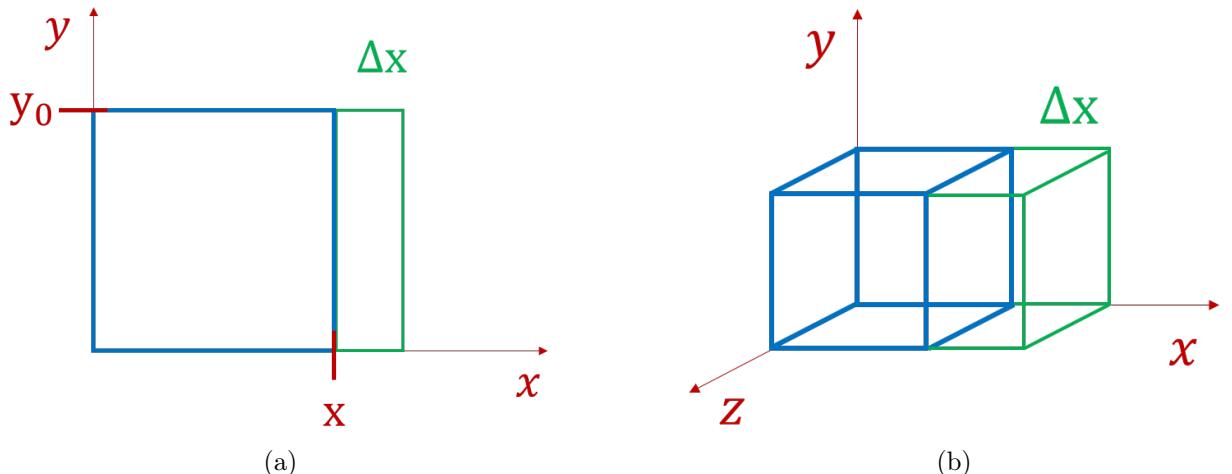


Рис. 10: К объяснению деформации растяжения и сжатия.  $r_1 = x_x = \frac{\Delta x}{x_0}$

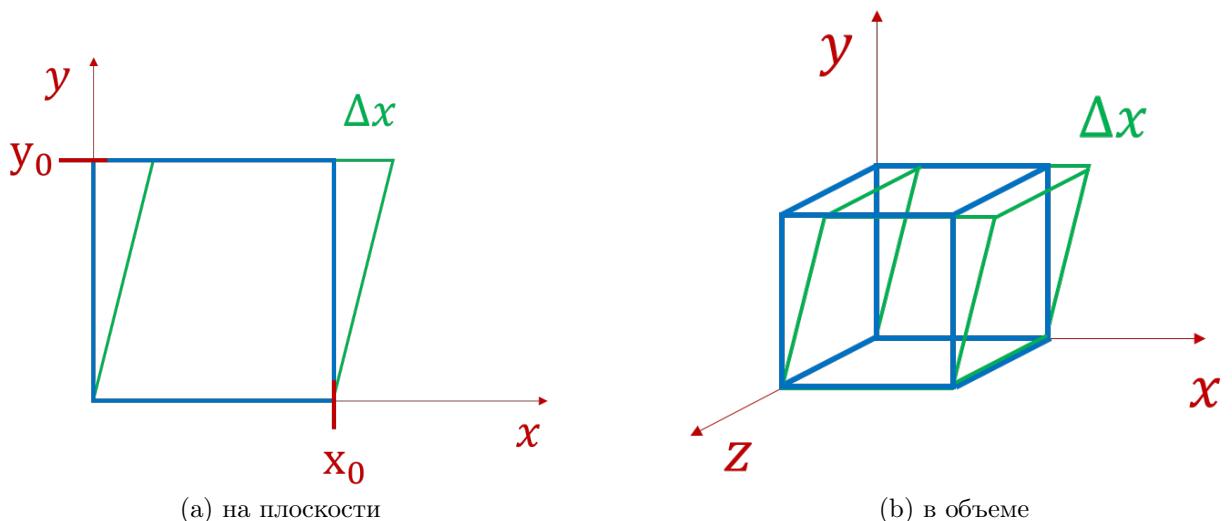


Рис. 11: К объяснению деформации сдвига.  $r_6 = x_y = \frac{\Delta x}{y_0}$

Поясняю рисунок 11, в случае деформации сдвига обозначают компоненты векторов в плоскости которых происходит деформация. Если  $x_y$  и  $y_x$  налагаются одновременно, такую деформацию можно представить в виде одного из смещений с учетом поворота всего образца, так если например  $x_y = y_x$ , произойдет просто удвоение одной из компонент (рисунок 12). С математической точки зрения отождествление компонент  $x_y$  с  $y_x$  уменьшает число компонент общего тенора деформаций.

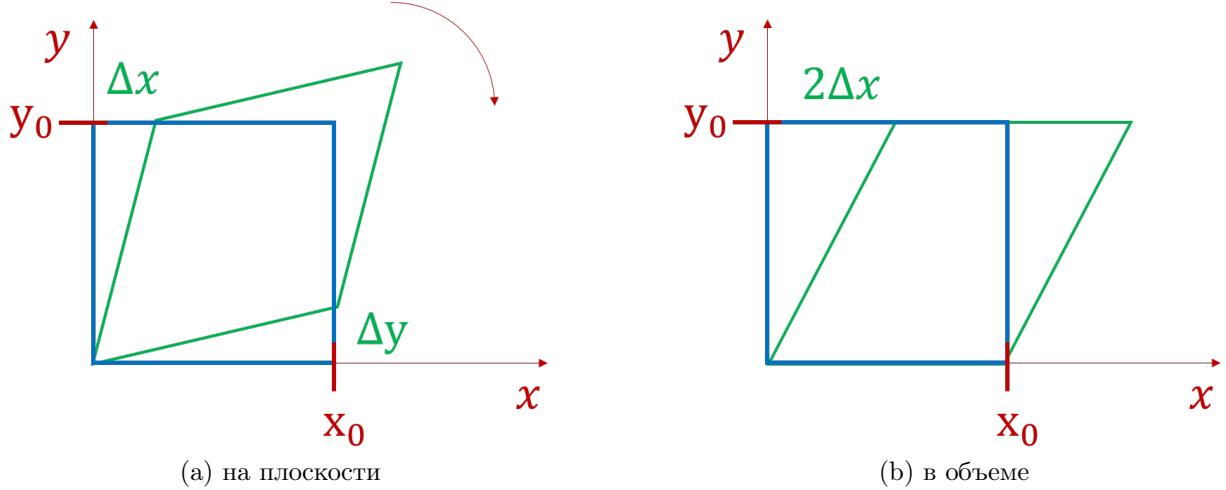


Рис. 12: Отождествление компонент деформации  $x_y$  с  $y_x$

В развернутой форме выражение (1.5.1) выглядит как

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.5.2)$$

В общем случае все 18 пьезомодулей не зависимы друг от друга. Однако под действием операции симметрии кристалл должен должен полностью совместиться с самим собой и это касается не только его строения, но и любого физического свойства. Исходя из принципа Неймана [14], физические свойства, в частном случае пьезоэффеクト, по кристаллографически эквивалентным направлениям должны быть одинаковыми. Таким образом, пьезоэлектрический эффект может возникнуть в кристаллах, лишенных центра симметрии. В 11 классах точеной группы симметрии из 32 нет полярных направлений, а значит в кристаллах этих классов не может возникать пьезоэффект. Для остальных классов, некоторые пьезомодули могут обратиться в нуль из-за наличия симметрии. Другими словами, чем выше симметрия, тем меньше число независимых пьезомодулей. Некоторые матрицы пьезомодулей  $d$  приведены в (ПРИЛОЖЕНИЕ 6).

## 2 Оборудование и методы

### 2.1 Трехкристальный рентгеновский спектрометр

Апробация результатов расчетов производилась на лабораторном источнике рентгеновского излучения (рисунок 13). Трехкристальный рентгеновский спектрометр (ТРС) представляет из себя источник с молибденовым анодом, который является неподвижным в процессе сканирования. Рентгеновские лучи от источника падают на кристалл монохроматора, где происходит выделение спектрального дублета. Щелевое устройство № 1 отделяет спектральную составляющую, которая затем отражается от исследуемого кристалла.



Рис. 13: Трехкристальный рентгеновский спектрометр. Лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника"

ТРС имеет возможность работать в режиме двухкристального эксперимента, в таком случае непосредственно перед детектором устанавливается щелевое устройство № 2, все прошедшие лучи фиксируются детектором.

Для случая необходимости получения трехкристальных кривых дифракционного отражения, на место перед детектором устанавливается кристалл анализатор, отраженный от анализатора луч фиксируется детектором.

## 2.2 Функция источника

Спектр рентгеновской трубы является характеристическим, спектральная часть которого достаточно хорошо описывается двумя функциями Лоренца взятыми с весовыми коэффициентами (2.2.1).

$$g_\lambda(\lambda) = \frac{2\pi}{3} \left\{ \frac{\delta\lambda_1}{(\lambda - \lambda_1)^2 + (\delta\lambda_1)^2} + \frac{1}{2} \frac{\delta\lambda_2}{(\lambda - \lambda_1)^2 + (\delta\lambda_1)^2} \right\} \quad (2.2.1)$$

Плотность распределения количества потока электромагнитного излучения в зависимости от угла отстройки относительно прямолинейного распределения задается функцией Гаусса 2.2.2.

$$g_\vartheta(\vartheta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\vartheta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.2.2)$$

где  $\sigma$  - параметр, который характеризует ширину углового распределения на половине высоты.

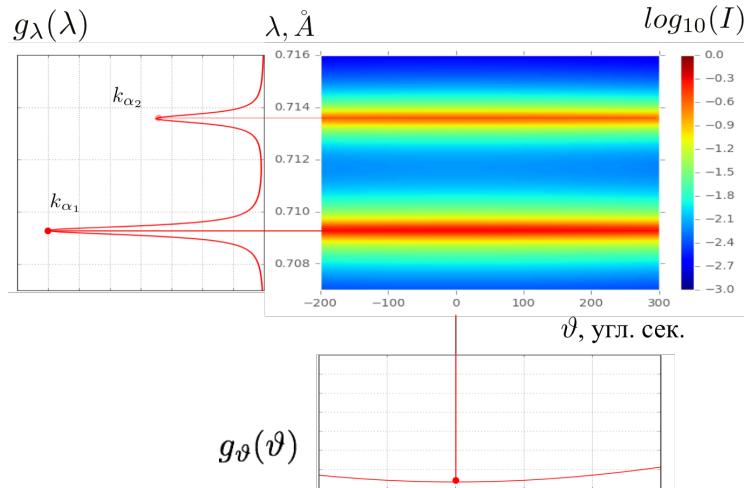


Рис. 14: Спектрально – угловое распределение лабораторного источника рентгеновского излучения с молибденовым анодом, угловая полуширина распределения составляет  $\sigma = 600$  угл. сек.

## 2.3 Функция щелевых коллиматоров

Рассмотрим преобразование пучка рентгеновского излучения проходящего через систему щелевых коллиматоров.

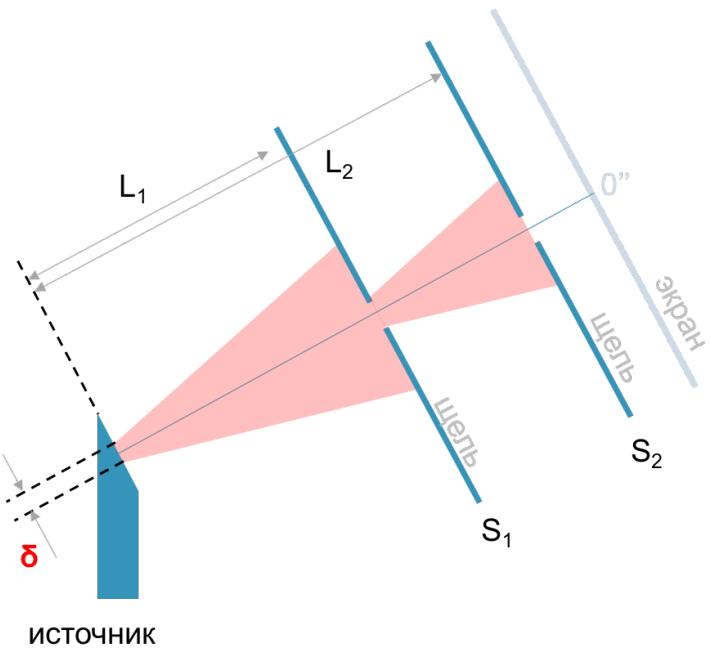


Рис. 15: Схематичное представление щелевых устройств

На начальном этапе мы рассматривали модель точечного источника излучения  $\delta = 0$ . В таком случае, интенсивность проходящего излучения будет определяться одним щелевым устройством, которое является более узким в пересчете в угловые координаты. Например, для фиксированных расстояний между элементами, ( $L_1 = 570$  мм,  $L_2 = 1005$  мм), в случае одинаковых линейных размеров щелей и точечного источника, интенсивность будет определяться более удаленным щелевым устройством и распределение интенсивности принимает вид ступеньки (рисунок 16а). Если источник является продолжительным  $\delta \neq 0$ , то угловое распределение интенсивности принимает более сложный вид, как показано на рисунке 16б.

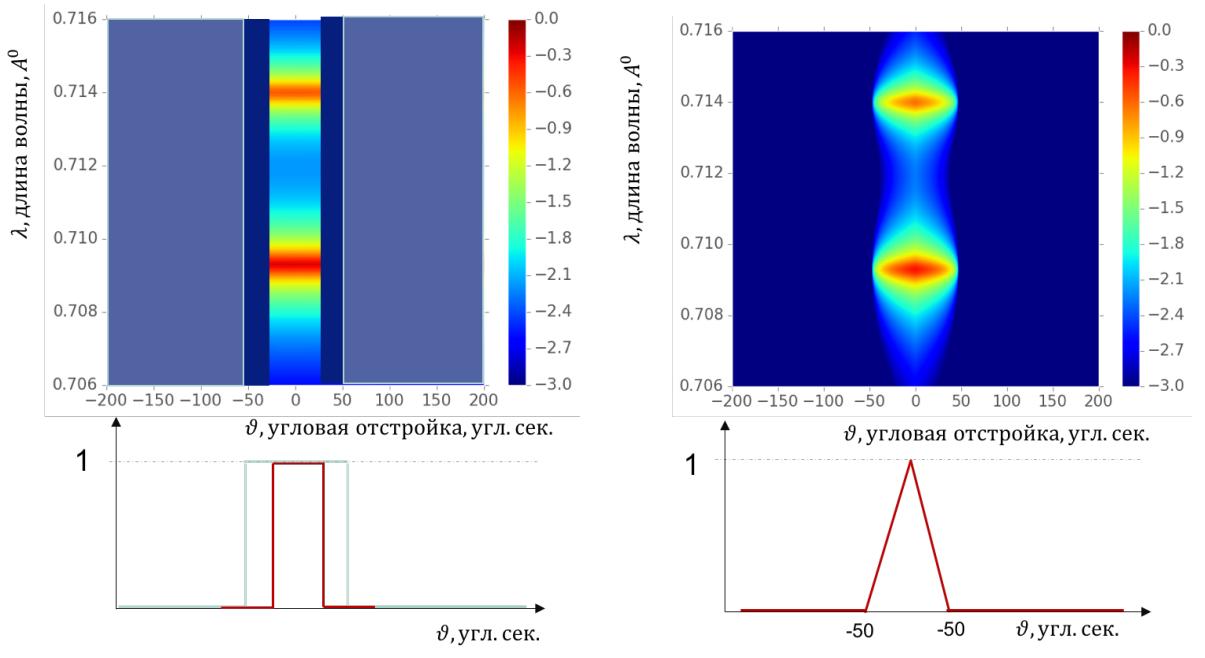
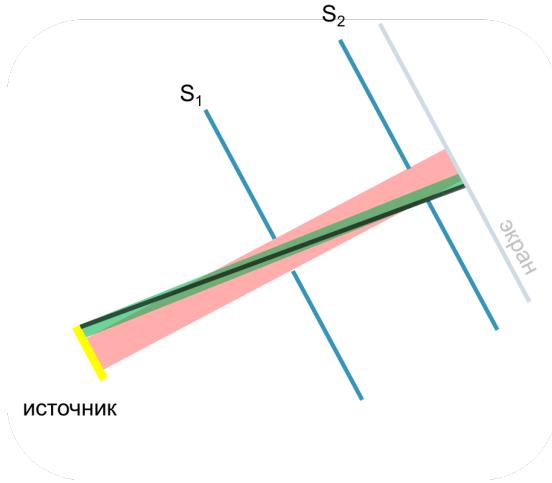
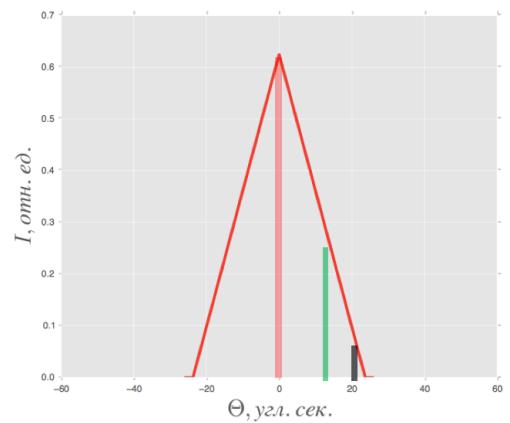


Рис. 16: Спектрально угловое распределение источника в системе двух щелей

Необходимо отметить, что для описания дифракционного эксперимента важно расчитывать именно угловое распределение, т.е. знать количество и величину энергии квантов падающих под тем или иным углом на кристалл. Для того, чтобы это сделать нам необходимо посчитать площадь параллелограммов (рисунок 17),



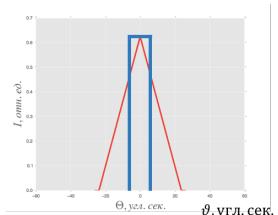
(a) Пропускная способность системы пропорциональна площади соответствующего параллелограмма



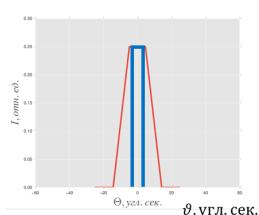
(b) Интенсивность на экране  $\delta = 0.2$  мм, Ось ординат  $g_S(\vartheta)$

Рис. 17: Схематичное представление расчета интенсивности углового распределения излучения после прохождения системы щелевых коллиматоров

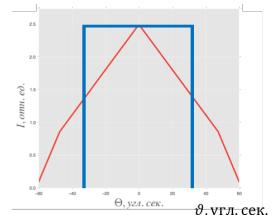
Более подробный расчет  $g_S(\vartheta)$  представлен в (ПРИЛОЖЕНИЕ 4). На рисунке (18) представлены результаты расчета пропускной способности системы двух щелей для некоторых параметров в приближении точечного и продолжительного источника.



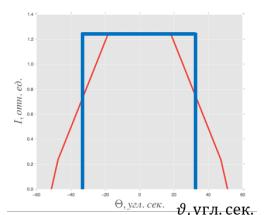
(a)  $S_1 = S_2 = 50$  мкм;  
 $\delta = 0.2$  мм;



(b)  $S_1 = 20$  мкм;  
 $S_2 = 40$  мкм;  $\delta = 0.2$  мм;



(c)  $S_1 = 200$  мкм;  
 $S_2 = 400$  мкм;  $\delta = 0.2$  мм;



(d)  $S_1 = 200$  мкм;  
 $S_2 = 400$  мкм;  $\delta = 0.1$  мм;

Рис. 18:  $L_1 = 570$  мм;  $L_2 = 1005$  мм Ось ординат  $g_S(\vartheta)$

Анализ показывает что перегиб (рисунок 18) возникает вследствие переходного процесса от точечного источника к бесконечному, т.е. на меньших углах плотность излучения определяется ближайшей щелью к источнику, а после некоторого угла определяющей становится более удаленная НАРИСОВАТЬ РИСУНОК(рисунок ).

### 2.3.1 Отражение от одного кристалла

Постепенно будем наполнять схему и внесем один идеальный кристаллический элемент. Кристалл регламентируется уже не только угловой составляющей пучка, но и берет в учет энергию.

Спектрально-угловое распределение после отражающего кристаллического элемента задается выражением

$$P(\vartheta, \lambda) = g_\lambda(\lambda)g_\vartheta(\vartheta)P(\vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B)) \quad (2.3.1)$$

где  $P$  - соответствует (1.4.22),  $\lambda_1$  - длина волны излучения от которой ведется отсчет углов  $\vartheta$ .

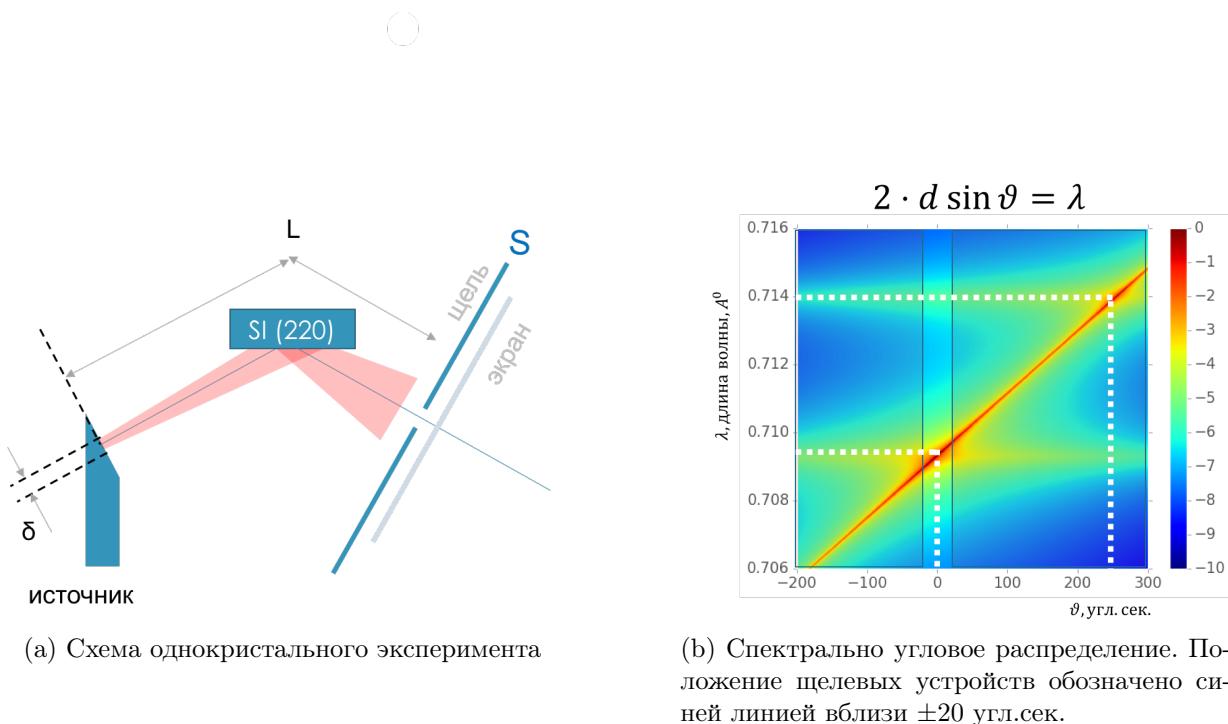


Рис. 19: Спектрально угловое распределение после отражения расходящегося, полихромотического пучка от кристалла Si(220)

На рисунке 19, по своей сути, изображен принцип работы монохроматора, когда после взаимодействия с кристаллом, разные длины волн отражаются под разными углами в соответствии с законом Брегга.

Кривая отражения в однокристальном эксперименте (рисунок 19а), в котором сканирование осуществляется с помощью детектора жестко связанного с щелевым устройством линейного размера  $S$ , находящегося на

расстоянии  $L$  от источника, задается следующим образом

$$P_{single}(\theta) = \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} g_{\lambda}(\lambda) \cdot \sum_{\vartheta=\vartheta_{s1}}^{\vartheta_{s2}} g_{\vartheta}(\vartheta) P_M\left(\vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B)\right) \quad (2.3.2)$$

где  $\vartheta$  - угол падения излучения на кристалл, в случае не расходящегося пучка  $\vartheta = 0$ , в случае, например, синхротронного источника  $\vartheta \in (-6^\circ; 6^\circ)$ ;  $g_{\lambda}(\lambda)$  - спектральная плотность распределения пучка (2.2.1);  $g_{\vartheta}(\vartheta)$  - угловая плотность распределения пучка (2.2.2);  $P_M$  - коэффициент отражения от неподвижного кристалла, далее мы будем его называть монохроматором, слагаемое  $\frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B)$  - возникает из условия Брэгга и говорит о том, что разные длины волн отражаются под разными углами. Суммирование проводится сначала вдоль угловой апертуры детектора, которая задается размером щелевого коллиматора перед ним, а пределы определяются исходя из ее углового положения  $\theta$  относительно оптической оси (зеркально отраженного луча)  $\vartheta_{s1} = \theta - \frac{S}{2L}$ ,  $\vartheta_{s2} = \theta + \frac{S}{2L}$ ,  $S$  - линейный размер щелевого устройства,  $L$  - расстояние от источника до щели.

На рисунке 34 приведен результат сканирования расходящегося пучка от рентгеновской трубки после отражения от неподвижного кристалла кремния Si(220) для разных размеров щелевого коллиматора в сравнении с расчетными.

### 2.3.2 Дифракция на щели

Cowley1979ru на странице 47

## 2.4 Методика получения двухкристальных кривых дифракционного отражения

Измерение кривой дифракционного отражения в двухкристальной схеме представляет собой измерение зависимости отраженного образцом рентгеновского излучения при пошаговом повороте исследуемого кристалла относительно падающего на него излучения в окрестности точного значения угла Брэгга. Существует несколько схем измерения кривых отражения рентгеновского излучения.

## $\omega$ - сканирование

В данном типе сканирования кривая отражения измеряется путем поворота образца относительно падающего пучка в плоскости дифракции. При таком сканировании угол между падающим и дифрагированным пучками (угол рассеяния) остается постоянным (рисунок 20). Получаемая в результате кривая носит название кривой качания.

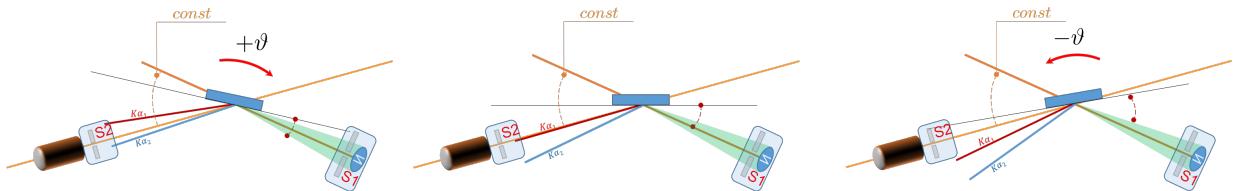


Рис. 20: Схема реализации  $\omega$  - сканирования

## $\vartheta - 2\vartheta$ - сканирование

В отличие от предыдущего, данный метод сканирования соответствует изменению модуля вектора рассеяния при неизменном его угловом положении (рисунок 21). Угловое положение падающего пучка и детектора изменяется синхронно и симметрично относительно используемой системы атомных плоскостей, а установленная перед детектором апертурная щель вырезает только зеркально отраженную часть пучка. Именно поэтому при построении карт пространственного распределения спектра полосы щелей на этих картах остаются неподвижными (т.к. несмотря на движение щели  $S_2$  в процессе  $\vartheta - 2\vartheta$  - сканирования ее отстройка от зеркального положения всегда равна 0).

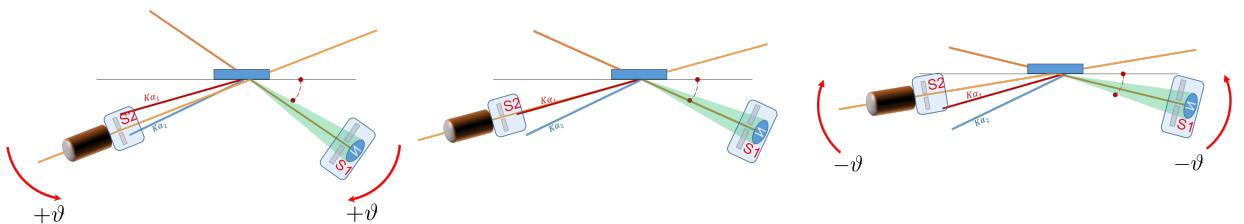


Рис. 21: Схема реализации  $\vartheta - 2\vartheta$  - сканирования

Кроме того, используемый подход позволяет наглядно продемонстрировать интересный эффект. Независимо от ширины входной и приемной щелей характеристическая линия спектра трубки  $k_{\alpha 2}$  всегда вносит вклад в КДО, проявляясь в виде дополнительного пика на ее хвосте (рис. 2.21).

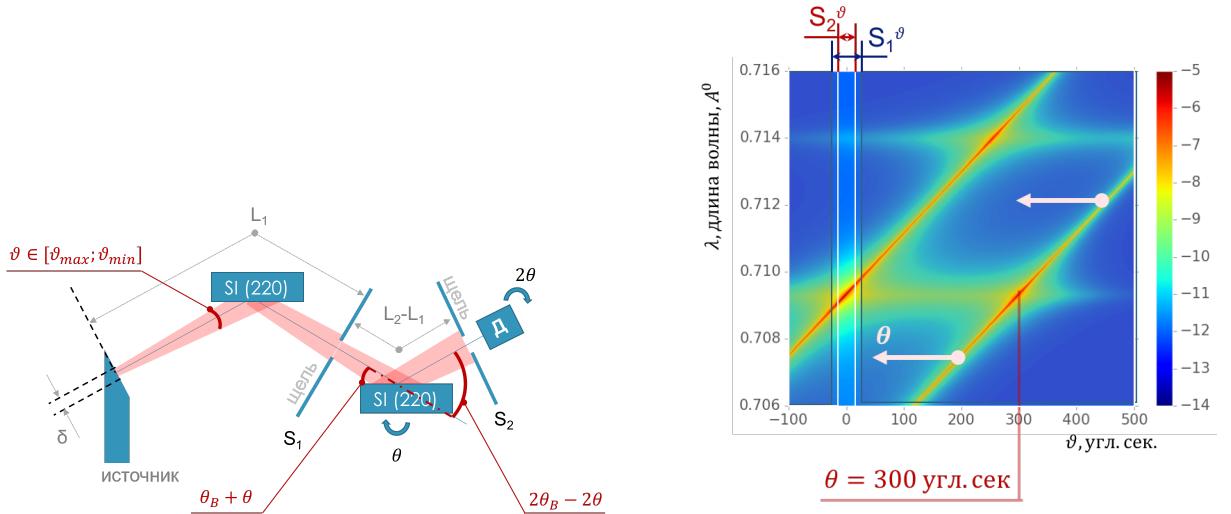
Данный слабый пик возникает за счет того, что даже при очень малой входной щели  $S_1$  линия  $k_{\alpha 2}$  будет, отражаясь на «хвосте» кривой монохроматора, пролетать через входную щель и, при определённом угле поворота образца, интенсивно дифрагировать в максимуме его собственной кривой отражения и давать весомый ( $10^{-6}$ ) вклад в общую интенсивность КДО.

#### 2.4.1 Выражение для расчета двухкристальных КДО

Для того, чтобы разобраться в том, как формируются экспериментальные двухкристальные КДО, нам необходимо построить спектрально-угловое распределение в соответствии со схемой эксперимента (рисунок 22а).

$$P(\theta, \vartheta, \lambda) = g_\lambda(\lambda)g_\vartheta(\vartheta)P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \quad (2.4.1)$$

Выражение (2.4.2) определяет спектрально угловое распределение после прохождения двух кристаллов с коэффициентами отражения  $P_M$  (монохроматор) и  $P_S$  (образец), причем последний принимает во внимание положение угла отстройки  $\theta$  относительно точного Брегга (рисунок 22б).



(a) Схема двухкристального эксперимента

(b) Спектрально угловое распределение. Положение щелевых устройств обозначено синей и белой линиями вблизи  $\vartheta = 0$  угл.сек. Кристалл-образец выведен из точного Брегговского положения на 300 угл. сек.

Рис. 22: Схема и спектрально-угловое распределение после отражения расходящегося, полихромотического пучка. Несмотря на то, что в экспериментальной схеме детектор со щелью не стоит на месте, на карте обе щели  $S_1$  и  $S_2$  - неподвижны.

Выражение (2.4.2) не учитывает особенности особенности влияния щелевых коллиматоров, о которым мы говорили в (раздел 2.3), а так же тот факт, что детектор не разделят энергетическую составляющую пучка.

$$P_{double}(\theta) = \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} g_{\lambda}(\lambda) \cdot \sum_{\vartheta=\vartheta_{s1}}^{\vartheta_{s2}} g_{\vartheta}(\vartheta) g_S(\vartheta) \cdot \\ P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \quad (2.4.2)$$

где пределы суммирования определяются как  $\vartheta_{s2} = -\vartheta_{s1} = \frac{\delta + S_1}{2L_1}$ .

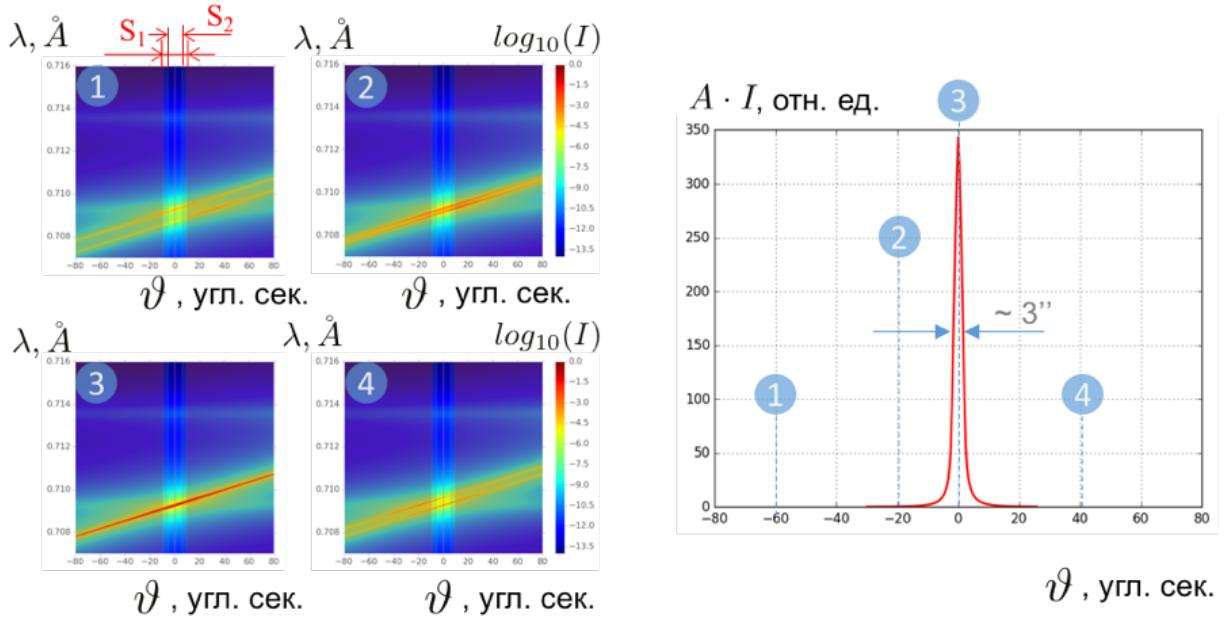


Рис. 23: Формирование двухкристальной кривой дифракционного отражения ( $\theta - 2\theta$  - сканирование),  $\theta_B^M = \theta_B^S = 10.6^\circ$

В том случае, если схема дисперсионная т.е. угол Брэгга кристалла - образца отличен от угла Брэга кристалла-монохроматора, наблюдается уширение двухкристальных кривых (рисунок 24).

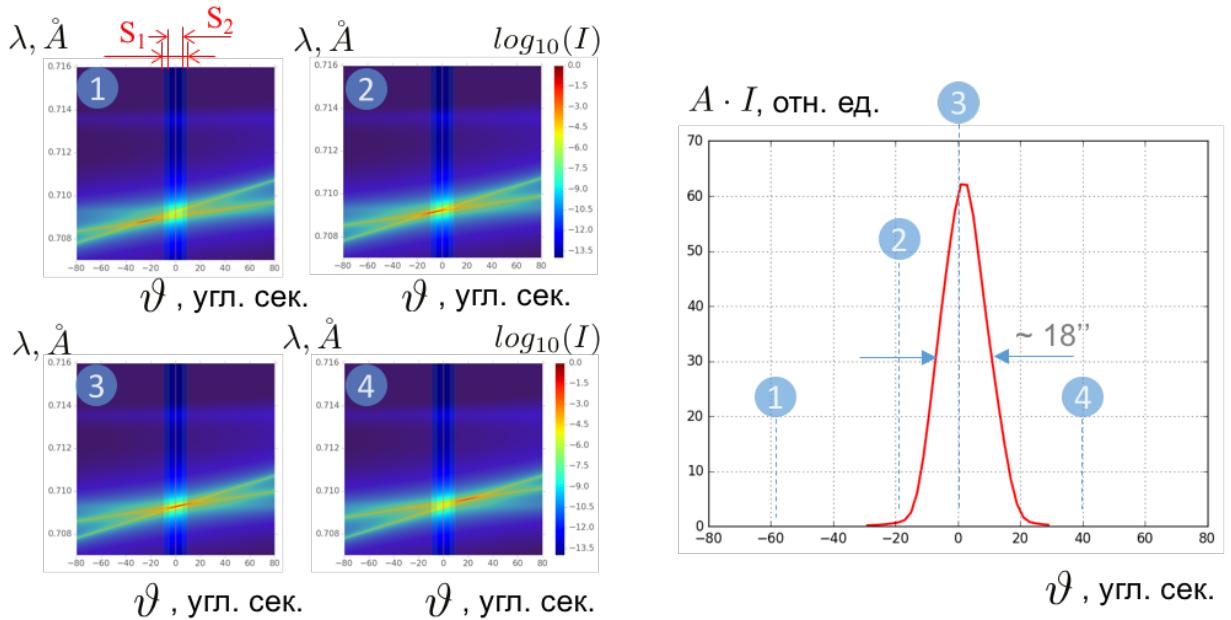


Рис. 24: Формирование двухкристальной кривой дифракционного отражения ( $\theta - 2\theta$  - сканирование) в случае наличия дисперсии,  $\theta_B^M = 10.6^\circ$ ,  $\theta_B^S = 21.6^\circ$

## 2.5 Методика получения трехкристальных кривых дифракционного отражения

### 2.5.1 Карта рассеяния в прямом пространстве

На кристалл монохроматор (M) падает расходящийся набор рентгеновских лучей, каждый из которых характеризуется отстройкой  $\vartheta$  от точного Брегговского направления (рисунок 25). Отраженный луч с интенсивностью  $I_0 P_M(\vartheta)$  далее падает на образец и дальше  $I_0 P_M(\vartheta) P_S(\vartheta)$  на анализатор  $I_0 P_M(\vartheta) P_S(\vartheta) P_A(\vartheta)$ , сохраняя величину отстройки.

Необходимо также ввести угловые отстройки от точного брэгговского положения для образца (S)  $\theta$  и анализатора (A)  $\varepsilon$  (углы отсчитываются в сторону увеличения угла падающего луча). В результате поворота образца на угол  $\theta$  излучение отраженное от монохроматора, падает на образец под углом  $\theta_B + \theta + \vartheta$ . Если кристалл повернуть на угол  $\theta$ , отраженный повернется на удвоенный угол  $2\theta$ , в итоге излучение падает на анализатор (A) под углом  $\theta_B + 2\theta - \varepsilon + \vartheta$  [16].

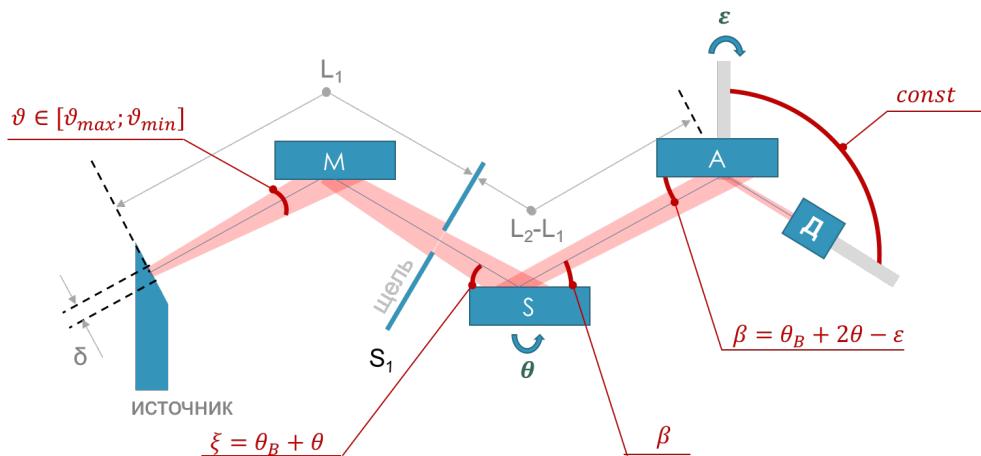


Рис. 25: Схема трехкристального эксперимента,  $\theta$  - отстройка образца от точного угла Брегга,  $\varepsilon$  - угол отстройки анализатора относительно положения оптической оси

Учитывая что рентгеновская трубка имеет полихроматический спектр, лучи падающие под разными углами могут отражаться с одинаковым коэффициентом отражения за счет разной энергии  $\frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B)$ , спектрально угловое распределение, исходя из вышесказанного, задается выражением:

$$\begin{aligned}
P_{triple}(\vartheta, \lambda, \theta, \varepsilon) = I_0 \cdot P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\
P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\
P_A \left( 2\theta - \varepsilon + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right)
\end{aligned} \quad (2.5.1)$$

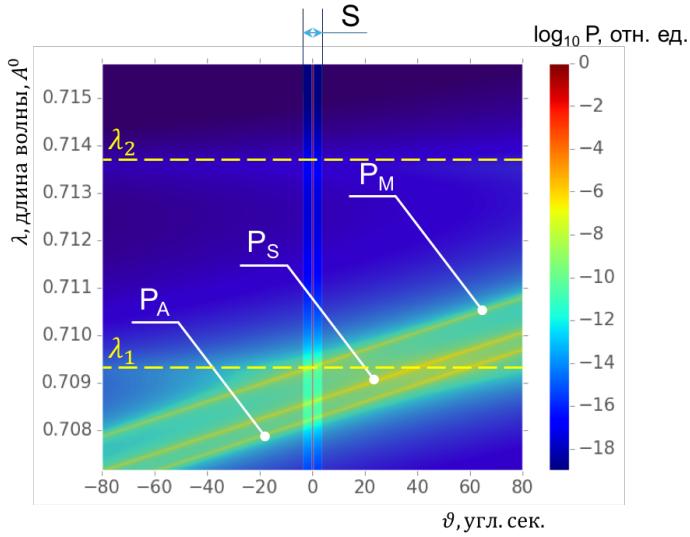


Рис. 26: Спектрально-угловое распределение в случае наличия трех кристаллов в схеме для лабораторного источника с молибденовым анодом. Прямая образца отстроена на  $\theta = -50''$ , анализатора на  $\varepsilon = 20''$  относительно зеркально отраженного луча после кристалла-образца. Так же на схеме изображено щелевое устройство размером около  $7''$

Анализ движения прямых отражения на спектрально-угловом распределении (рисунок 26) от угла отстройки образца  $\theta$  и анализатора  $\varepsilon$  показывает, что суммарная интенсивность зафиксированная детектором внутри щелевого устройства  $S$  имеет вид пикообразной кривой состоящей из трех максимумов (рисунок 27).

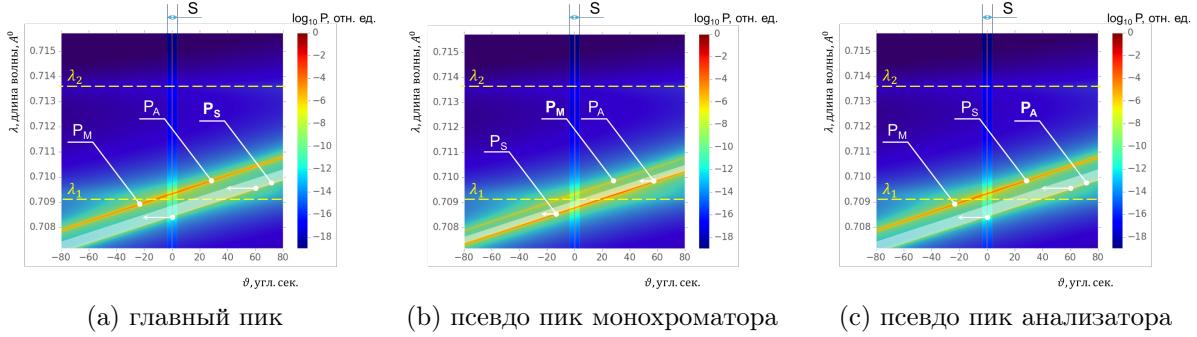


Рис. 27: Формирование карты рассеяния в прямом пространстве

## Главный пик

Главный пик (ГП) формируется в случае отстройки кристалла-образца от точного угла Брэгга, максимум при  $|\theta| \gg 0''$  имеет место при повороте анализатора на  $\varepsilon = 2\theta$ , тогда выражение (2.5.1) примет частный вид

$$P_{\text{ГП}}(\vartheta, \lambda, \theta, \varepsilon) = I_0 \cdot P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_A \left( 0 + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \quad (2.5.2)$$

как видно на рис. 27а, прямая анализатора и образца перекрывают друг друга и пик формируется движением прямой образца. Такой режим сканирования в экспериментальной практике называется  $\theta - 2\theta$  сканированием, угол поворота кристалла образца соответствует удвоенному повороту анализатора. В этом случае мы движемся вдоль пика чисто когерентного рассеяния, т.е. направляя на образец луч с конкретными значениями отстройки  $\vartheta$  и энергией соответствующей  $\lambda$ , а дальше анализируем отраженный луч, с той же энергией и угловой составляющей. Для примера, это будет показано дальше, образец с измененным межплоскостным расстоянием будет смешать максимум отражения именно вдоль направления главного (когерентного) пика.

## Псевдо пик монохроматора

Псевдо пик монохроматора (ППМ) (рисунок 27б) формируется в случае когда прямые образца и анализатора двигаются вместе, перекрываясь между собой. Угол отстройки образца и анализатора совпадает  $\theta = \varepsilon$ .

$$P_{\text{ППМ}}(\vartheta, \lambda, \theta, \varepsilon = \theta) = I_0 \cdot P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_A \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \quad (2.5.3)$$

## Псевдо пик анализатора

Псевдо пик анализатора (ППА) формируется в случае когда монохроматор и образец находятся в точном брэгговском положении, перекрываясь между собой. Движение вдоль ППА осуществляется движением анализатора на карте спектрально углового распределения (рисунок 27с). Угол отстройки образца и анализатора совпадает  $\theta = 0$ .

$$P_{\text{ППА}}(\vartheta, \lambda, \theta = 0, \varepsilon) = I_0 \cdot P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_S \left( 0 + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\ P_A \left( 0 - \varepsilon + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \quad (2.5.4)$$

## Интенсивность на детекторе

Учтем теперь, что детектирующее устройство суммирует всю интенсивность в пределах своей аппертуры и по всем длине волн, таким образом выражения для распределения интенсивности в методе трехкристальной рентгеновской дифракции имеет следующий общий вид:

$$\begin{aligned}
P_{triple}(\theta, \varepsilon) = & \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} g_{\lambda}(\lambda) \cdot \sum_{\vartheta=\vartheta_{s1}}^{\vartheta_{s2}} \left[ g_{\vartheta}(\vartheta) g_S(\vartheta) \cdot \right. \\
& P_M \left( \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\
& P_S \left( \theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \cdot \\
& \left. P_A \left( 2\theta - \varepsilon + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan(\theta_B) \right) \right] \quad (2.5.5)
\end{aligned}$$

где пределы суммирования определяются щелевым коллиматором  $\vartheta_{s2} = -\vartheta_{s1} = \frac{\delta+S_1}{2L_1}$ .

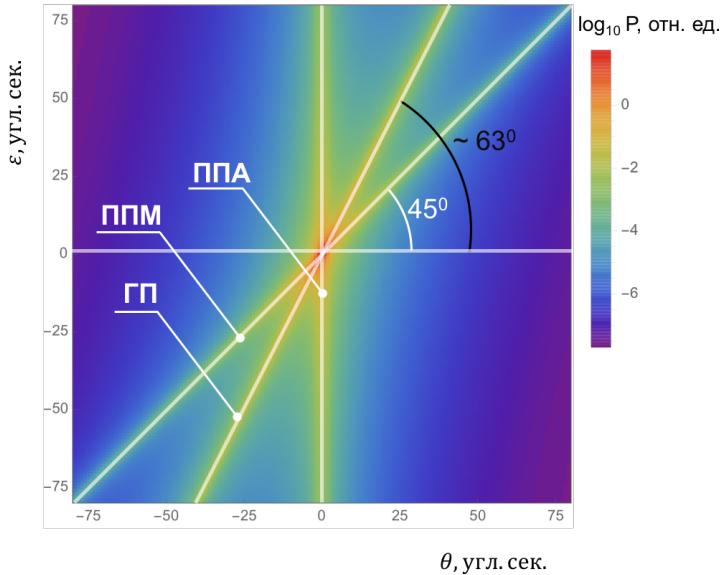


Рис. 28: Трехкристальная карта распределения в пространстве углов отстройки  $\theta$  - образца и  $\varepsilon$  - анализатора.

Анализ показывает, что ГП находится под углом  $60^\circ$ , т.к. сканирование осуществляется вдоль  $\varepsilon = 2\theta$ , а  $\arctan\left(\frac{\varepsilon}{\theta}\right) = 63.4^\circ$ . ППМ образует угол  $45^\circ$ , т.к.  $\varepsilon = \theta$ .

## 2.5.2 Карта рассеяния в обратном пространстве

Удобным для интерпретации является построение трехкристальных карт в обратном пространстве. Таким образом мы становимся не зависимыми от наличия разных типов дифрактометров, в одних из которых

формирование главного пика осуществляется поворотом образца и поворотом на двойной угол анализатора (TPC), в других же дифрактометрах (Rigaku) образец в процессе такого сканирования остается в статичном положении, а поворачивается источник и детектор на одинаковые углы. Угловые положения падающего пучка и анализатора определяет вектор рассеяния  $\vec{q}$ , такой вектор можно разложить на составляющие:  $q_z$  - вертикальную составляющую, направленную перпендикулярно от поверхности отражающей плоскости и  $q_x$  - горизонтальную составляющую, лежащую в отражающей плоскости (рисунок 29).

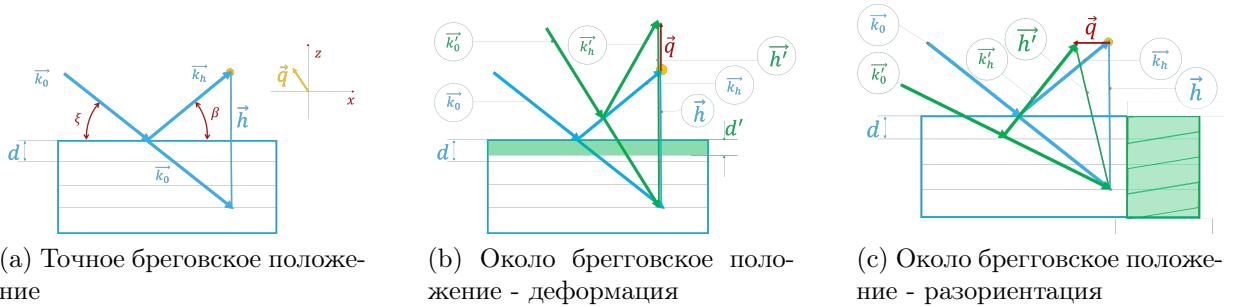


Рис. 29: Отклонение вектора обратной решетки от точного положения

Для симметричного отражения эти составляющие связаны с отклонением образца  $\theta$  и анализатора  $\varepsilon$  от нулевых положений в номинальном угле Брегга следующими уравнениями [11]:

$$q_x = \frac{\varepsilon}{|\vec{k}_0|} \cos \theta_B \quad (2.5.6)$$

$$q_z = \frac{2\theta - \varepsilon}{|\vec{k}_0|} \sin \theta_B \quad (2.5.7)$$

Таким образом, сканирование образцом влияет только на  $q_y$  - слева направо в обратном пространстве. Сканирование анализатора влияет на оба вектора, изменение только одного  $q_z$  достигается за счет  $\theta - 2\theta$  сканирования.

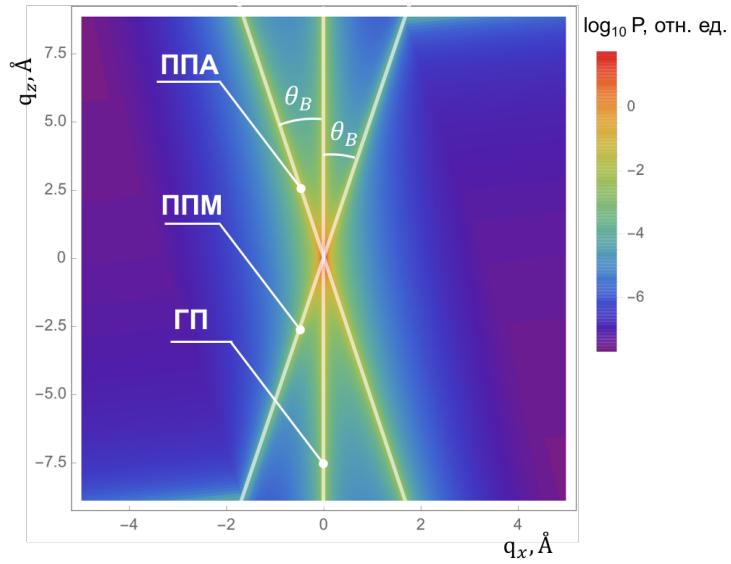


Рис. 30: Карта рассеяния в обратном пространстве

Угол между ГП и ПП определяется исходя из соотношений (2.5.6, 2.5.8) и равен углу Брегга образца:

$$\frac{q_y}{q_z} = \frac{2\theta - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \tan(\theta_B) = \pm \tan(\theta_B) \quad (2.5.8)$$

## 2.6 Методика расчета пьезоэлектрических констант по данным дифракции

Согласно сказанному в (1.5), в определенных кристаллографических направлениях в условия воздействия внешнего электрического поля, будет возникать деформация сжатия или растяжения. Этим деформациям соответствует изменение межплоскостных расстояний, которое может быть измерено с помощью дифракции рентгеновского излучения по изменению угла Брегговского пика [15].

Исходя из закона Вульфа - Брегга, если межплоскостное расстояние получило приращение  $\Delta d$ , тогда изменение угла отражения  $\Delta\theta$  составит:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \frac{\lambda}{2} \left( \frac{1}{\sin(\theta_B + \Delta\theta)} - \frac{1}{\sin \theta_B} \right) \\ \Delta\theta &= -\frac{\tan \theta_B}{\frac{d}{\Delta d} + 1} = -\frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

где  $\Delta d/d = r$  - изменение межплоскостного расстояния. Таким образом, учитывая связь с (1.5.1), для напряженности электрического поля  $E = \frac{V}{L}$

для кристалла толщиной  $L$  и разностью потенциалов на его гранях  $V$  пьезоэлектрический модуль рассчитывается исходя из следующего выражения

$$d_{ij} = -\frac{\Delta\theta \cdot L_i}{V \tan \theta_B^i} \quad (2.6.2)$$

### 2.6.1 На склоне КДО. Старый отчет по LBO

Чтобы продемонстрировать пьезоэффект в кристалле, давайте встанем в произвольную точку на кривой дифракционного отражения, другими словами выведем интенсивность детектора из максимума отражения в точку на склоне кривой (Рис. 31).

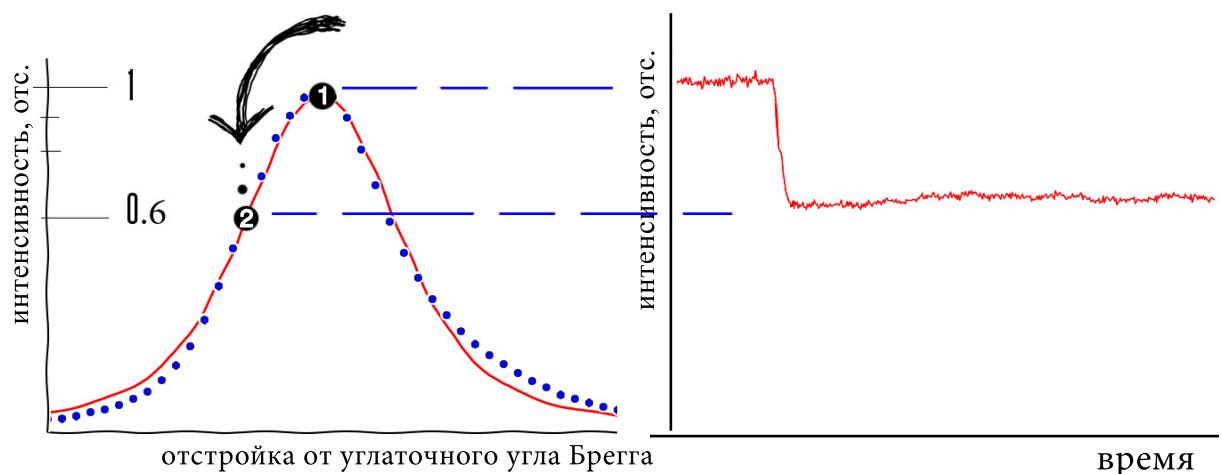


Рис. 31: Выбор точки на КДО(справа), интенсивность сигнала детектора(слева)

Теперь включим электрическое поле поочередно в разных направлениях (Рис. 32В).

Наблюдаем смещение кривой (Рис. 32С), т.е. прямое изменение интенсивности на детекторе (Рис. 32А).

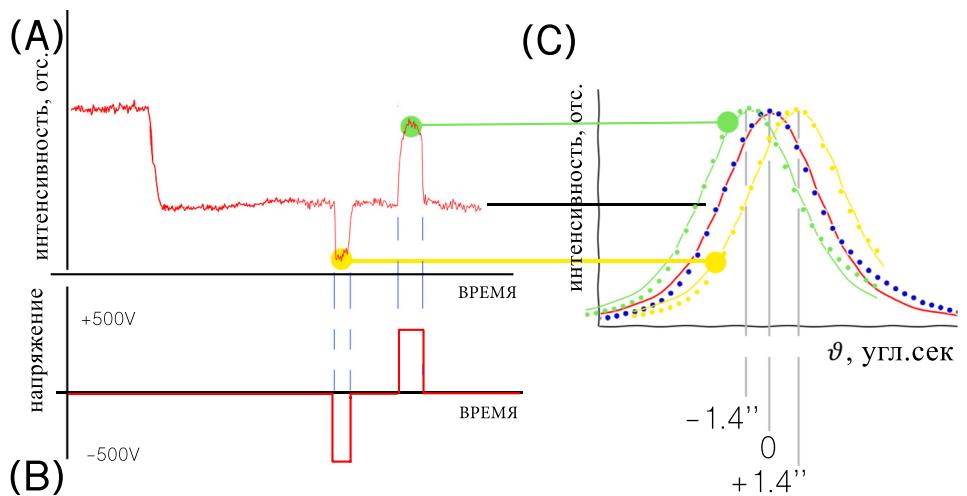


Рис. 32: А) Интенсивность детектора; В) Разность потенциалов на поверхности кристалла; С) Положение КДО

Таким образом представляется возможным отследить перемещение выбранного количества точек на КДО в момент подачи поля на кристалл. Это позволит нам оценить искомый модуль ( $d_{33}$ ) обратного пьезоэфекта. Исключить “паразитные” вклады в смещение кривой и сократить ошибку. Так например кристалл LBO имеет коэффициент теплового расширения в 7 раз превышающий величину для кристаллов кварца и кремния (2:14), ниже будет показано влияние температуры на отражение. К тому же, наблюдается уширение кривой, а так же смещения в связи с неизвестными нам эффектами, но к нашему везению, время действия пьезоэффекта на порядок меньше времени тех процессов которые были перечислены (покажем это ниже). Подробный список наблюдений, оказывающих ряд трудностей для измерения - приведен в приложении А. Избежать дополнительных эффектов удалось, проводя разовые эксперименты, с промежуточными перерывами в 1 час.

### 3 Результаты и обсуждения

#### 3.1 Апробация аппаратной функции

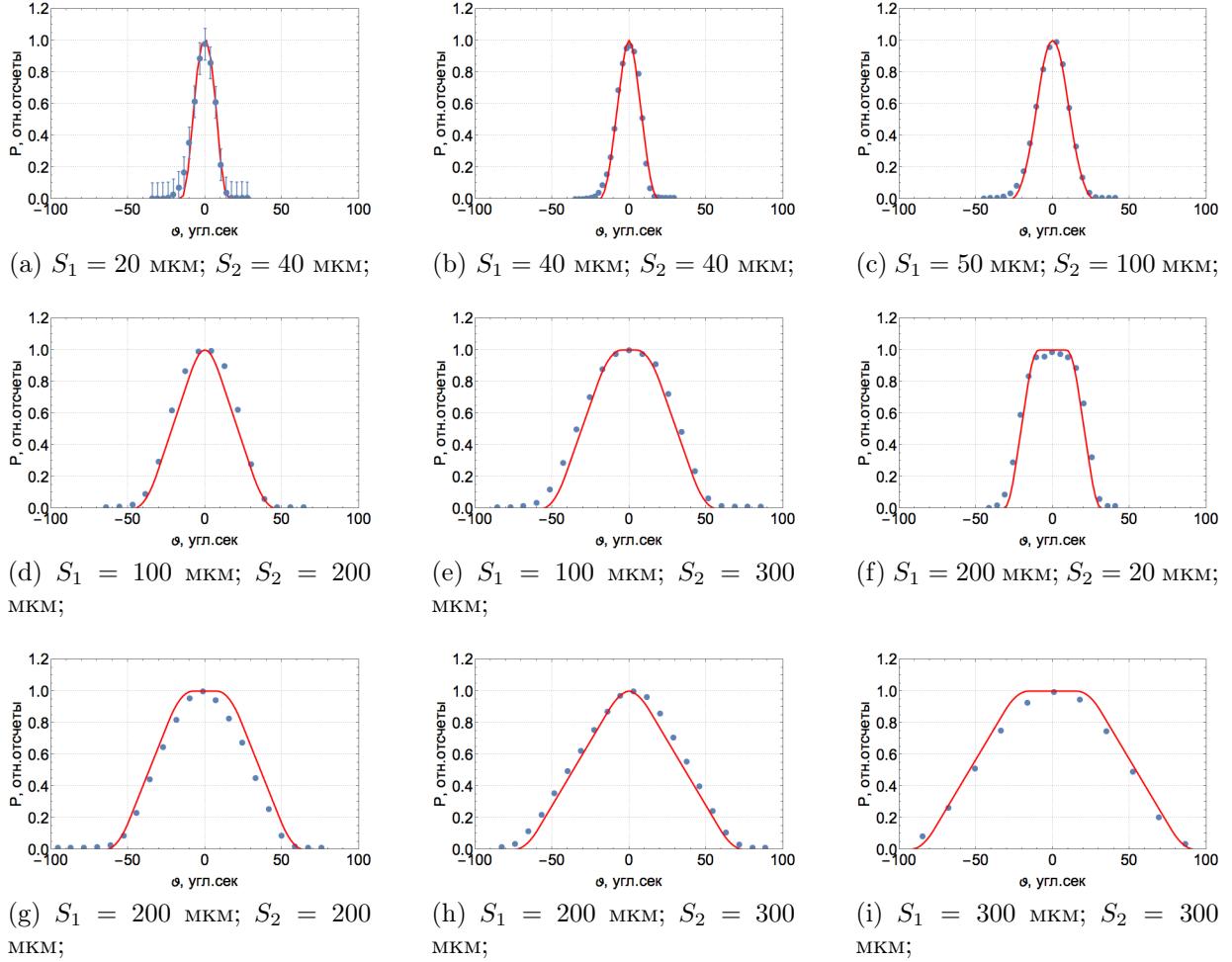


Рис. 33: Нолькристальный эксперимент

### 3.2 Сканирование спектра рентгеновской трубки

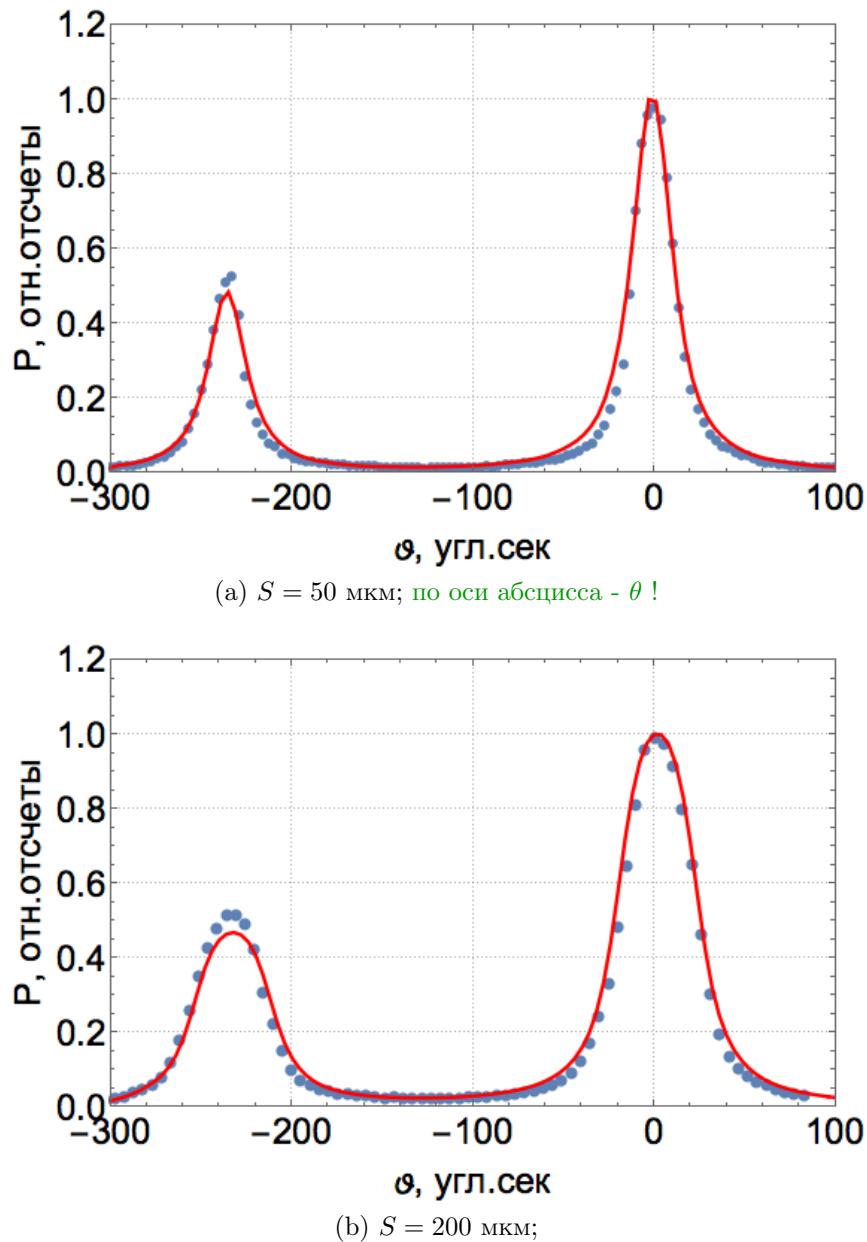


Рис. 34: Однокристальный эксперимент, красный - расчет, синие точки - эксперимент

### 3.3 Идеальные двухкристалльные КДО

#### 3.3.1 Вклад соседней характеристической линии в КДО

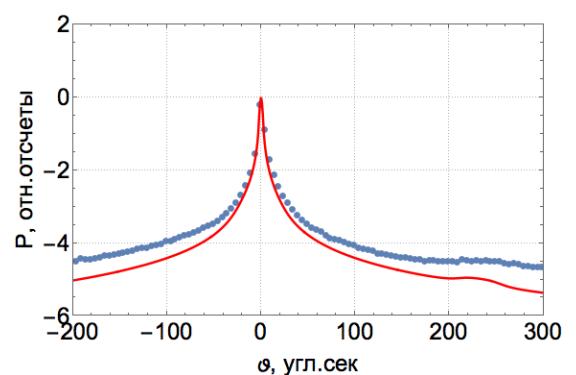
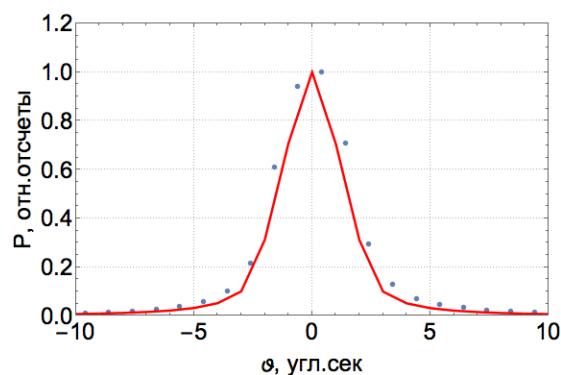
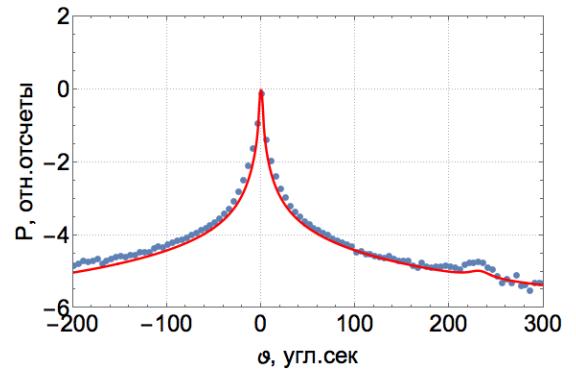
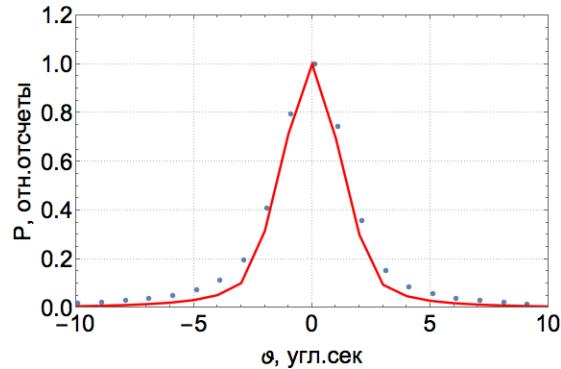
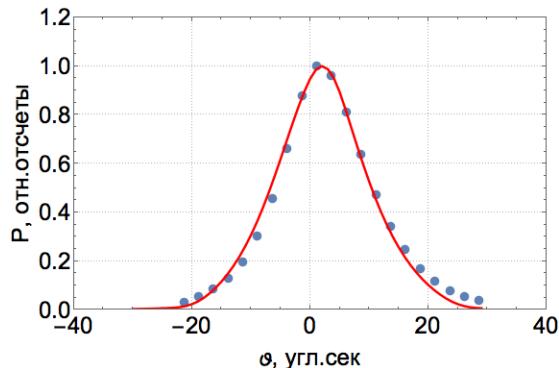
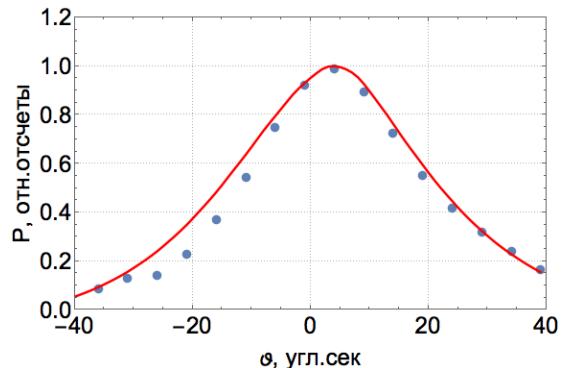


Рис. 35: Двухкристальная КДО для схемы с кристаллом монохроматором Si(220) и образцом Si(440)

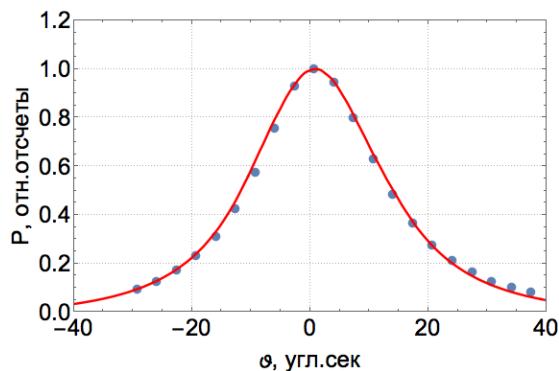
### 3.3.2 Дисперсионная схема дифракции



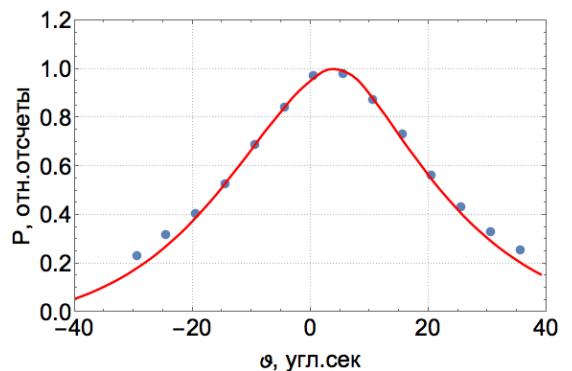
(a) Образец  $Si(440)$ ,  $S_1 = S_2 = 100$  мкм.



(b) Образец  $Si(660)$ ,  $S_1 = S_2 = 100$  мкм.



(c) Образец  $Si(440)$ ,  $S_1 = S_2 = 300$  мкм.



(d) Образец  $Si(660)$ ,  $S_1 = S_2 = 300$  мкм.

Рис. 36: Двухкристальная КДО для схемы с кристаллом монохроматором  $Si(220)$  для дисперсионного случая

### 3.3.3 Асимметричный случай отражения

Весьма наглядной иллюстрацией являются собственные кривые отражения от  $Si(440)$  рассчитанные при трех разных углах падения и соответственно имею разный коэффициент асимметрии. Угол Брегга для такой плоскости отражения составляет  $\theta_B = 21.68^\circ$ , угол наклона поверхности составляет  $\varphi = 20^\circ 53'$ .

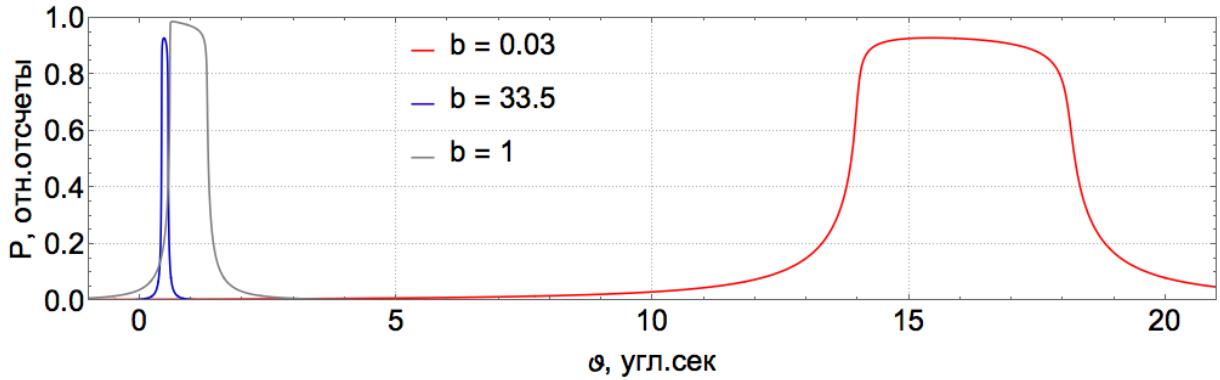


Рис. 37: Кривые отражения  $440\ MoK_{\alpha 1}$  от Si, полученные при разных углах падения(для разных  $b$ )

Сдвиг центра кривой происходит из-за наличия преломления на величину 0.5 и 16.5 угловых секунд.

Варьируя угол между поверхностью кристалла и отражающей плоскостью (например, с помощью шлифовки), можно существенно изменить ширину рентгеновского пучка (рисунок 38).

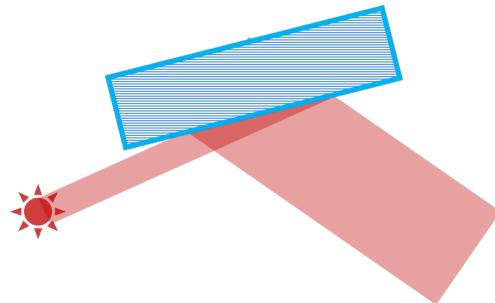


Рис. 38: Кристалл с асимметричным отражением по Бреггу

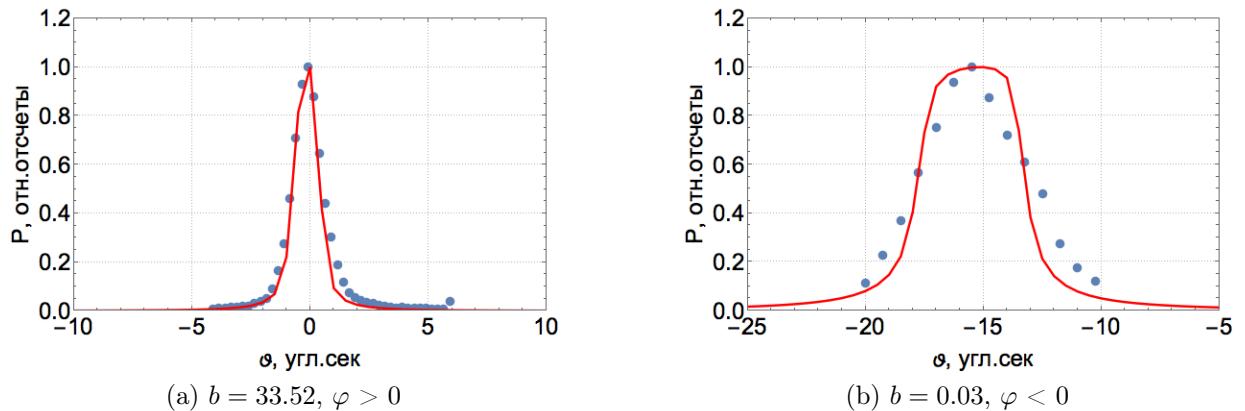


Рис. 39: Двухкристальная КДО для схемы с кристаллом монохроматором Si(440) и асимметричным образцом Si(440), угол разориентации поверхности  $\varphi = 20^{\circ}53'$ . Размер щелевых устройств  $S_1 = S_2 = 50$  мкм.

## **3.4 Двухкристальные КДО под влиянием внешнего электрического поля**

- 3.4.1 Влияние внешнего электрического поля на профиль кривой дифракционного отражения**
- 3.4.2 Изменение формы КДО**
- 3.4.3 Уширение за счет дисперсии**

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe and B. T. M. Willis. International Tables for Crystallography (2006). Vol. C, ch. 6.1, pp. 554-595
- [2] J. Coraux, V. Favre-Nicolin, M. G. Proietti et al. // Phys.Rev. B. – 2007. – 75. – 235312
- [3] А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов. Рентгеновская диагностика субмикронных слоев. - Москва: Наука, 1989 г. - 152 с.
- [4] З. Г. Пинскер. Рентгеновская кристаллооптика. - Москва: Наука, 1982 г. - 292 с.
- [5] В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. - Москва: Издательство московского университета, 1972 г. - 248 с.
- [6] Willis, B. T. M. Thermal vibrations in crystallography / B. T. M. Willis, A. W. Pryor. — Cambridge University Press, 1975. —P. 279.
- [7] Ю. А. Кибалин. Дифракционные исследования атомных колебаний в легкосплавных металлах, наноструктурированных внутри пористых сред. [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. физ. - мат. наук (01.04.07) / Кибалин Юрий Андреевич; НИЦ "Курчатовский институт". – Москва, 2015. – 99 с.
- [8] Г. В. Фетисов. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007 г. - 672 с. ISBN 978-5-9221-0805-8.
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. том 8 – Электродинамика сплошных сред, 2-е изд., Москва: Наука, 1992. - 661 с.
- [10] В. А. Бушуев, А. П. Орешко. зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях скользящей дифракции. Учебное пособие. Москва: МГУ, физический факультет, 2002. - 57 с.

- [11] D. Keith Bowen, Brain K. Tanner. High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography. - United Kingdom: Taylor and Francis, 1998. - 265 p.
- [12] У. Кэди. Пьезоэлектричество и его практические применения. — Москва: Издательство Иностранной литературы, 1949. - 721 p.
- [13] Robert E. Newnham. Properties of materials. Anisotropy, symmetry, structure. - United Kingdom: Oxford University Press, 2004. - 620 p.
- [14] М. П. Шаскольская. Кристаллография. - Москва: Высшая школа, 1984. - 386 p.
- [15] Н. В. Марченков. Рентгенодифракционные исследования пьезоэлектрических кристаллов при воздействии внешних электрических полей. [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук (01.04.18) / Марченков Никита Владимирович; Институт кристаллографии им А. В. Шубникова РАН – Москва, 2014. – 122 с.
- [16] В. А. Бушуев. Особенности формирования спектров трехкристальной рентгеновской дифрактометрии: Учебное пособие для студентов старших курсов / В. А. Бушуев, А. П. Петраков. - г. Сыктывкар, 1997. - 23 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Приведем упрощенный вывод Фурье компонент  $\chi_h$  для рентгеновской поляризумости в среде  $\chi(\vec{r})$ . Если в какой либо точке находится электрон, то уравнение его движения под действием электромагнитной волны, исходя из второго закона Ньютона, запишется в виде [5].

$$\ddot{x} + k\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{ПРИЛОЖЕНИЕ 1.0.1})$$

Откуда смещение этого заряда

$$x = \frac{e}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega t} \quad (\text{ПРИЛОЖЕНИЕ 1.0.2})$$

где  $\omega_0$  - собственная частота колебания электрона (частота электронного перехода),  $\omega$  - частота рентгеновского излучения.

Поляризация единицы объема в заданной точке пространства  $P$  определяется из условия  $P = \frac{\sum_{ex}}{\Delta V}$ . Суммирование проводится по всем зарядам в некотором малом объеме  $\Delta V$ .

Для рентгеновских лучей обычно  $\omega_0^2 \ll \omega^2$ , поэтому

$$4\pi P = -\frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \frac{\Delta N}{\Delta V} E_0 e^{i\omega t} = -\frac{e^2 \lambda^2}{m\pi c^2} \rho E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{ПРИЛОЖЕНИЕ 1.0.3})$$

где  $\Delta N$  - число зарядов в объеме  $\Delta V$ ;  $\rho = \frac{\Delta N}{\Delta V}$  - электронная плотность в заданной точке пространства.

$$\chi_h = -\frac{e^2 \lambda^2}{m\pi c^2} \rho = -\frac{e^2 \lambda^2}{m\pi c^2} \frac{F_h}{V} \quad (\text{ПРИЛОЖЕНИЕ 1.0.4})$$

где,  $F_h = \sum_n f_n \cdot e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n} = \sum_n f_n \cdot e^{-2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}$  - структурная амплитуда (раздел 1.2), коэффициент  $h$  в  $F_h$  - означает конкретные значения индексов  $hkl$ ;  $V$  - объем элементарной ячейки кристалла.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

воспользоваться операторным тождеством

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{E} - \Delta \vec{E} \quad (\text{ПРИЛОЖЕНИЕ 2.0.1})$$

# ПРИЛОЖЕНИЕ 3

```

#-----Монохроматор-----
# статичный элемент
def monohromator(teta, itta, X0, Xh, tetaprmtr_deg, fi):
    tetaprmtr = math.radians(tetaprmtr_deg)
    gamma_0 = math.sin(math.radians(fi) + tetaprmtr)
    gamma_h = math.sin(math.radians(fi) - tetaprmtr)
    b = gamma_0/abs(gamma_h) # коэффициент асимметрии
    #брэговского отражения
    C = 1
    monohrom = teta-(itta-1)*math.tan(tetaprmtr)
    # угловая отстройка падающего излучения от угла Брэгга
    alfa = -4*math.sin(tetaprmtr) * \
        (math.sin(tetaprmtr+monohrom)-math.sin(tetaprmtr))
    prover = (1/4/gamma_0)* \
        (X0*(1-b)-b*alfa+cmath.sqrt(((X0*(1+b)+b*alfa) * \
        (X0*(1+b)+b*alfa))-4*b*(C*C) * \
        ((Xh.real)*(Xh.real)-(Xh.imag)*(Xh.imag)-2j*Xh.real*Xh.imag)))
    if prover.imag < float(0):
        eps = (1/4/gamma_0)* \
            (X0*(1-b)-b*alfa-cmath.sqrt(((X0*(1+b)+b*alfa) * \
            (X0*(1+b)+b*alfa))-4*b*(C*C) * \
            ((Xh.real)*(Xh.real)-(Xh.imag)*(Xh.imag)-2j*Xh.real*Xh.imag)))
    else:
        eps = prover
    R = (2*eps*gamma_0-X0)/Xh/C
    return (abs(gamma_h)/gamma_0)*abs(R)*abs(R)

#-----Образец-----
# подвижный элемент
def sample(dTeta, teta, itta, X0, Xh, tetaprmtr_deg, fi):
    tetaprmtr = math.radians(tetaprmtr_deg)
    gamma_0 = math.sin(math.radians(fi) + tetaprmtr)
    gamma_h = math.sin(math.radians(fi) - tetaprmtr)
    # коэффициент асимметрии брэговского отражения # Ignore
    # SpaceConsistencyBear
    b = gamma_0/abs(gamma_h)
    C = 1
    sample = dTeta+teta-(itta-1)*math.tan(tetaprmtr)
    # угловая отстройка падающего излучения от угла Брэгга
    alfa = -4*math.sin(tetaprmtr) * \
        (math.sin(tetaprmtr+sample)-math.sin(tetaprmtr))

    prover = (1/4/gamma_0)* \
        (X0*(1-b)-b*alfa+cmath.sqrt(((X0*(1+b)+b*alfa) * \
        (X0*(1+b)+b*alfa))-4*b*(C*C) * \
        ((Xh.real)*(Xh.real)-(Xh.imag)*(Xh.imag)-2j*Xh.real*Xh.imag)))
    if prover.imag < float(0):
        eps = (1/4/gamma_0)* \
            (X0*(1-b)-b*alfa-cmath.sqrt(((X0*(1+b)+b*alfa) * \
            (X0*(1+b)+b*alfa))-4*b*(C*C) * \
            ((Xh.real)*(Xh.real)-(Xh.imag)*(Xh.imag)-2j*Xh.real*Xh.imag)))
    else:
        eps = prover
    R = (2*eps*gamma_0-X0)/Xh/C
    return (abs(gamma_h)/gamma_0)*abs(R)*abs(R)

```

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

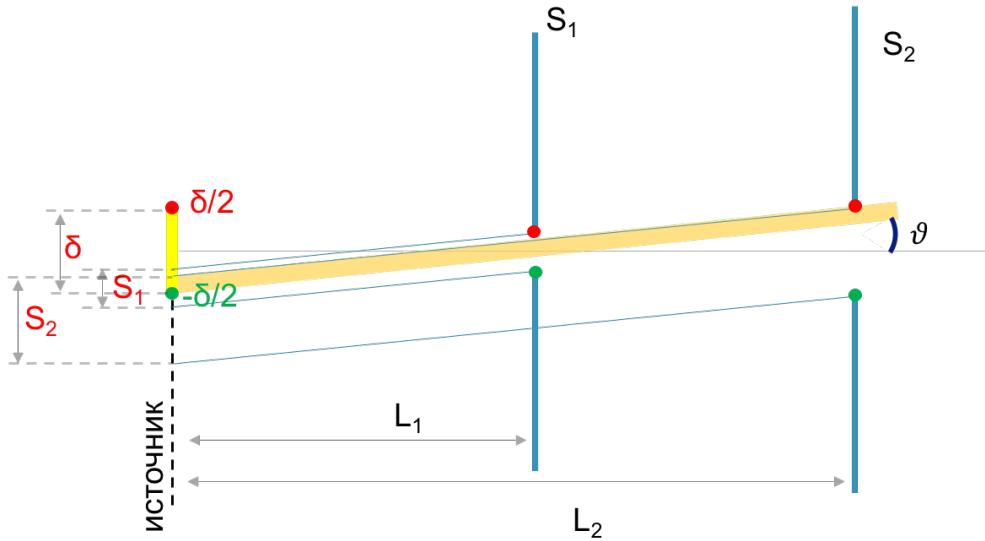


Рис. 40: Для расчета пропускной способности системы щелевых устройств

Для того чтобы получить зависимость пропускной способности в зависимости от угла, под которым распространяется рентгеновский луч, необходимо спроецировать границы щелей на уровень источника.

$$S_{1,2}^{(source)} = \pm \frac{S_{1,2}}{2} - \vartheta L_{1,2}$$

Далее найти минимальное значение проекции верхних (up)

$$a^{up} = \min[S_1^{up,source}, S_2^{up,source}, \frac{\delta}{2}]$$

и максимальное значение среди проекции нижних (down)

$$a^{down} = \max[S_1^{down,source}, S_2^{down,source}, -\frac{\delta}{2}]$$

Следующее условие будет определять величину площади параллелограмма, а соответственно и характеризовать пропускную способность для разных направлений  $\vartheta$

$$g_s(\vartheta) = \begin{cases} 0, & \text{если } a^{down} \geq a^{up} \\ (a^{up} - a^{down})L_2, & \text{если } a^{down} < a^{up} \end{cases}$$

(ПРИЛОЖЕНИЕ 4.0.1)

# ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Получить формулу

$$f_d^2 = \frac{f_S^2}{b_S} + \frac{f_M^2}{b_M} + \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda} (\tan(\theta_B^S) - \tan(\theta_B^M)) \right)^2$$

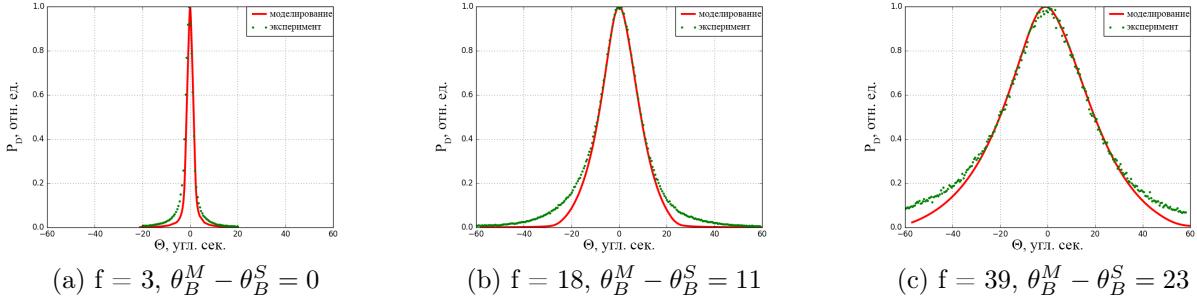


Рис. 41: Дисперсия

## **ПРИЛОЖЕНИЕ 6**

Здесь матрицы пьезомодулей