

Прецизионное определение параметров кристаллической решётки

В.В. Лидер

Описываются и сравниваются прецизионные рентгеновские методы абсолютного и относительного определения параметров кристаллической решётки (межплоскостных расстояний), в том числе метод коселевских проекций (метод дифракции широко расходящегося пучка), метод Бонда, метод Реннингера, метод обратного отражения, интерференционный метод, метод стандартов (эталонов). Показано, что для большинства рассмотренных методов достижима относительная точность определения параметров решётки $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$, причём последние два метода дают гораздо большую точность, $\sim 10^{-8} - 10^{-9}$.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, дифракция, угол Брэгга, параметр кристаллической решётки, межплоскостное расстояние

PACS numbers: 06.20.Jr, 07.85.-m, 61.05.cp, 61.50.-f

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038599>

Содержание

1. Введение (971).
 2. Метод коселевских проекций (972).
2.1. Получение коселевских проекций. 2.2. Определение параметров решётки монокристаллов. 2.3. Определение межплоскостных расстояний.
 3. Дифрактометрические методы определения межплоскостных расстояний (978).
3.1. Метод Бонда. 3.2. Метод четырёхкристального спектрометра. 3.3. Метод обратного рассеяния.
 4. Дифрактометрические методы определения параметров решётки (984).
4.1. Метод двух компланарных рефлексов. 4.2. Метод Реннингера.
 5. Интерференционный метод определения межплоскостных расстояний (987).
 6. Метод эталонов (989).
 7. Заключение (990).
- Список литературы (991).

1. Введение

Параметр решётки может использоваться для характеристики и проверки качества монокристаллов при условии, что он измеряется с достаточно высокой точностью. Параметр решётки является очень чувствительным показателем неоднородности, нестехиометрии, внутренней или внешней деформации, присут-

ствия примеси, радиационных повреждений, фазовых переходов и т.д.

Неоднородное распределение структурных дефектов и нарушение стехиометрии реально может приводить к снижению эксплуатационных характеристик полупроводниковых или оптических кристаллов. В большинстве случаев практически допустимый уровень колебания состава очень мал и с трудом поддаётся обнаружению, а тем более количественному исследованию современными методами химического и физико-химического анализа. Но такие исследования оказываются возможными при использовании неразрушающих рентгеновских дифракционных методов, которые потенциально обладают чувствительностью к относительным изменениям межплоскостного расстояния до $\Delta d/d \sim 10^{-8}$, что соответствует вариациям состава на уровне $10^{-7} - 10^{-8}$ атомных долей.

Отправной точкой для измерений параметров решётки рентгеновскими дифракционными методами и оценки их точности является закон Вульфа – Брэгга, описывающий связь дифракционных условий (угол Брэгга θ и длину волны λ) с параметрами решётки:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Здесь d — межплоскостное расстояние, являющееся функцией размеров элементарной ячейки вдоль трёх координатных осей, заданных векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , углами α , β , γ между этими осями, и порядка отражения n . Поэтому определение параметров кристаллической решётки сводится к измерению угла Брэгга, точнее, угловых расстояний между определёнными особенностями дифракционной картины (дифракционными максимумами или минимумами, их пересечениями и т.д.).

Существует большое количество методов прецизионного определения параметров (межплоскостных расстояний) кристаллической решётки. Условно все они могут быть разбиты на две группы. К первой группе мы отнесём методики, для которых величина межпло-

В.В. Лидер. Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника",
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация
E-mail: lider@ns.crys.ras.ru, vallider@yandex.ru

Статья поступила 14 мая 2019 г.,
после доработки 1 июля 2019 г.

скостного расстояния определяется непосредственно из измерений угловых расстояний. Если априорные данные о структуре исследуемого кристалла (например, углы между кристаллографическими плоскостями) известны, то из полученной величины межплоскостного расстояния не составит труда получить величину параметра решётки исследуемого кристалла.

Ко второй группе отнесём методы, для которых измеренные угловые расстояния зависят от межплоскостных расстояний двух или более отражающих плоскостей и углов между ними и могут дать информацию непосредственно о параметре (параметрах) решётки.

Измерения параметров решётки можно разделить на абсолютные, в которых параметры определяются при определённых условиях окружающей среды, и относительные, в которых по сравнению с эталонным кристаллом или другой областью исследуемого образца наблюдаются небольшие изменения параметров решётки (возникающие в результате изменений температуры, давления, электрического поля, механических напряжений и т.д.) или локальные различия в размерах элементарной ячейки данного образца (под влиянием точечных дефектов, отклонения от точной стехиометрии, радиационного повреждения или других факторов).

Абсолютные методы могут характеризоваться точностью δd , определяемой как разница между измеренными и реальными (неизвестными) межплоскостными расстояниями, или, чаще, с использованием относительной точности $\delta d/d$, определяемой по формуле, полученной в результате дифференцирования формулы Брэгга (1):

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \delta \theta, \quad (2)$$

где $\delta \lambda / \lambda$ — относительная неопределённость длины волны, а $\delta \theta$ является ошибкой в определении угла Брэгга.

Аналогичным критерием, используемым для характеристики относительных методов, может быть *прецизионность*. Под прецизионными измерениями обычно понимают измерения, проводимые с очень высокой точностью, т.е. с рекордно малой погрешностью. Прецизионность — степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях способом, на который не оказывает влияние никакой предшествующий результат испытаний того же самого или подобного объекта. Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Относительная прецизионность определения параметров решётки может быть представлена в виде

$$\frac{\sigma(d)}{d} = \cot \theta \sigma(\theta), \quad (3)$$

где $\sigma(\theta)$ — стандартное отклонение измеренного угла Брэгга.

Другим математическим критерием является *чувствительность*, определяемая как отношение $\delta \theta / \delta d$, т.е. изменение значения брэгговского угла вследствие изменения межплоскостного расстояния кристалла.

Однако не следует путать термины "прецизионность" и "точность".

Точность есть степень близости результата физического измерения к истинному значению измеряемой величины. Результат измерения может быть прецизионным, но не точным (неправильным) [1]. Например, на точность измерения параметров решётки влияют такие факторы, как относительная точность длины волны используемого излучения (см. формулу (2)) и систематические ошибки, вызванные неточностью юстировки экспериментального оборудования, угловой и спектральной расходимостью рентгеновского пучка и т.д.

Измерения параметров решётки могут быть выполнены как с порошковыми образцами, так и с монокристаллами. На первом этапе развития рентгеновских дифракционных методов наивысшая точность была получена с порошковыми образцами, которые было легче получить и юстировать. Монокристаллы считались более подходящими только в случае систем с более низкой симметрией. За последние 60 лет было разработано много рентгенодифракционных методов исследования монокристаллов, которые позволяют достичь очень высокой прецизионности и точности и в то же время позволяют исследовать различные специфические особенности, характерные только для монокристаллов (наличие структурных дефектов, степень гомогенности). Описание этих методов содержится в обзорах [2–4] и монографии [5].

Однако с момента публикации последнего обзора [4] прошло более 10 лет. Поэтому цель настоящего обзора — описать рентгеновские дифракционные методы определения параметров элементарной ячейки монокристаллов, отметив новые тенденции их развития.

2. Метод косселевских проекций

2.1. Получение косселевских проекций

Если в монокристалле распространяется сферическая монохроматическая рентгеновская волна, то геометрическим местом дифрагированных лучей будут круговые конические поверхности с половинным углом раствора, равным $90^\circ - \theta_{hkl}$, оси которых перпендикулярны соответствующим отражающим плоскостям с индексами Миллера h, k, l . В результате пересечения конусов с регистрирующим экраном или фотоплёнкой образуются линии, получившие название линий Коссея, а метод их получения — методом Коссея. При этом кристалл остаётся стационарным и дифракционные условия выполняются одновременно для более чем одного набора кристаллографических плоскостей. Строго говоря, методом Коссея принято называть метод, при котором источник сферической волны находится под поверхностью кристалла; если же источник расположен на поверхности (или непосредственно над поверхностью) последнего, то говорят о методе псевдо-Коссея, а в случае нахождения источника на некотором расстоянии от поверхности кристалла — о методе широко расходящегося пучка (ШРП). Каждый из методов имеет свои особенности и области применения. В случае обсуждения характеристик, присущих этим методам, для простоты изложения материала здесь они будут объединены под названием "метод косселевских проекций".

Принципиальные основы и особенности формирования линий Коссея рассмотрены в работах [6–13], а возможности использования косселевских проекций — в обзорах [14–17].

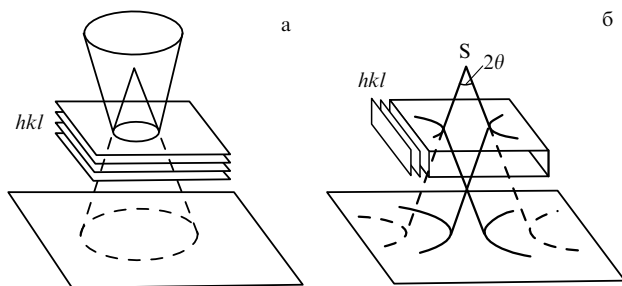


Рис. 1. Схема дифракции ШРП. (а) Случай дифракции на прохождении и отражение ($\beta = 0$); (б) схема образования линий недостатка и избытка интенсивности ($\beta = \pi/2$).

Итак, если на монокристалл падает расходящееся из точечного источника S (рис. 1) рентгеновское монохроматическое излучение, то от системы кристаллографических плоскостей (hkl) с отличным от нуля структурным фактором отразятся лучи, падающие на эти плоскости под углом θ , определяемым уравнением Брэгга. Такие лучи являются образующими кругового конуса (конуса Коссееля), ось которого параллельна нормали к данной системе отражающих плоскостей.

В зависимости от соотношения между брэгговским углом θ и углом β между отражающей плоскостью и плоскостью фотоплёнки (фотопластинки) геометрическая форма линии Коссееля может быть кругом ($\beta = 0$, рис. 1а), эллипсом ($\beta < \theta$), параболой ($\beta = \theta$) и гиперболой ($\beta > \theta$, рис. 1б).

Кроме конуса отражения, образованного дифрагированными лучами, возникает конус поглощения, образующими которого являются направления первичных лучей, попавших в отражающее положение — это конус лучей, интенсивность которых ослаблена за счёт "перекачки" энергии в дифрагированные лучи. Этим двум конусам соответствуют линия избытка (сплошные кривые на рис. 1) и линия недостатка интенсивности (штриховые кривые).

Эффект был впервые обнаружен Вальтером Коссеелем и его коллегами в 1934 г. [6] с помощью бомбардировки монокристалла меди электронным пучком. Вскоре после этого Борман, ассистент в лаборатории Коссееля, успешно реализовал метод с использованием рентгеновской трубки [18, 19]. Для получения косселевских проекций рентгеновская трубка применялась также авторами работ [10, 20, 21]. Однако использование обычной рентгеновской трубки не обеспечивает хорошей локальности исследования и требует больших временных затрат.

Создатель рентгеновского микроанализатора (РМА) Р. Кастэн [22] впервые обратил внимание на возможность его использования для получения косселеграмм [23]. Современный "потомок" РМА — растровый электронный микроскоп (РЭМ) — позволяет проводить наблюдения микроструктуры и удобен для установки дополнительных устройств (включая устройства для нагрева или деформации). Косселевские проекции с пространственным разрешением в несколько микрометров могут использоваться для изучения степени гомогенности кристаллов и отдельных зёрен в поликристаллическом материале. Поэтому внедрение РМА и РЭМ в повседневную научную практику привело к резкому увеличению количества работ по использованию метода

косселевских проекций и его приложений для изучения реальной структуры кристаллов в 1960-х и 1970-х годах [12, 24]. Например, электронно-лучевые приборы использовались для получения дифрактограмм методами Коссееля [25–29], псевдо-Коссееля [30, 31], ШРП [32–35].

Отметим, что, в отличие от метода ШРП, метод псевдо-Коссееля имеет тенденцию сохранять хорошую локальность метода Коссееля: слой любого материала, нанесённый на поверхность образца, становится излучающим элементом. По сравнению с техникой Коссееля методы псевдо-Коссееля и ШРП имеют дополнительные преимущества, позволяющие исследовать непроводящие и полупроводниковые образцы независимо от их электро- и теплопроводности; кристаллы, в составе которых отсутствуют химические элементы, способные испускать интенсивные линии характеристического спектра; кристаллы, "чувствительные" к облучению электронами. Поскольку электронный пучок попадает на мишень, а не непосредственно на образец, не происходит нагрева исследуемой области образца и отсутствует электрический заряд у его поверхности.

Важным шагом была замена рентгеновской плёнки ПЗС-камерой [36], так как цифровая запись потенциально открывает возможности для автоматизации анализа косселевских проекций [35, 37]. РЭМ с ПЗС-камерой особенно перспективен в этом отношении, потому что является легко доступным лабораторным прибором, и косселеграммы могут быть обработаны сразу после записи [27, 38].

В работах [10, 31, 39] отмечалось, что при косселевской дифракции на прохождение контраст линий в значительной степени определяется совершенством исследуемого кристалла (рис. 2). У совершенного кристалла или кристалла с большими структурными нарушениями линии Коссееля, как правило, не наблюдаются. Последнее понятно: из-за большого рассогласования различных участков кристалла его кривая дифракционного отражения (КДО) уширяется настолько, что при высокой интенсивности фона, типичной для метода Коссееля, линия перестаёт быть видимой. Для идеального кристалла картина обратная: ширина КДО теперь определяется динамической теорией рассеяния рентгеновских лучей и равняется, как правило, нескольким угловым секундам. При этом видность линий Коссееля, соответствующих слабым рефлексам, может быть подавлена фоном, основной вклад в который при возбуждении характеристического спектра ускоренными электронами даёт тормозное излучение.

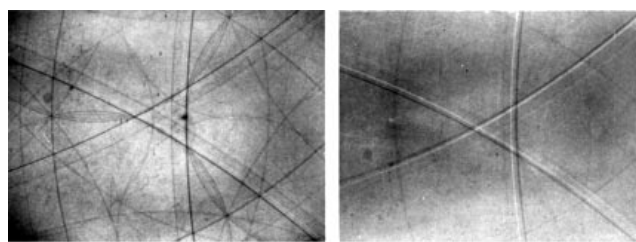


Рис. 2. Косселевские проекции, полученные от кристаллов алмаза различной степени совершенства (правая проекция соответствует менее совершенному кристаллу) при использовании в качестве источника излучения рентгеновской трубки с медным анодом (линии, образующие "треугольник" в центре проекций, соответствуют рефлексам $\{111\}$) [10].

В случае косселевской съёмки на отражение интенсивность косселевской линии будет убывать с расстоянием от точечного источника излучения пропорционально этому расстоянию, в то время как интенсивность фона — пропорционально его квадрату [8, 40]. Поэтому контраст косселеграммы должен улучшаться с увеличением расстояния источник–детектор [24]. При использовании рентгеновской трубки или электронно-лучевых приборов такое увеличение расстояния неизбежно приведёт к увеличению времени экспозиции, что не всегда допустимо. Это ограничение возможно снять увеличением плотности потока рентгеновских квантов в сфокусированном или коллимированном рентгеновском пучке, возбуждающем в образце или мишени только флуоресцентное характеристическое излучение. Реализация этих возможностей с применением поликапиллярной фокусирующей линзы [41, 42] и синхротронного излучения (СИ) [43], совмещённых с ПЗС-детектором, вызвала новый всплеск интереса к методу косселевских проекций в 1990-х годах.

Как утверждают авторы работ [44, 45], использование поликапиллярной линзы может обеспечить увеличение интенсивности на два порядка за счёт фокусировки рентгеновских лучей в более широком телесном угле.

При использовании сфокусированного или коллимированного пучка СИ для возбуждения косселевской дифракции [46], как следует из пионерской работы [47], уменьшение исследуемой области образца до 1 мкм^2 не входит в противоречие с малым временем экспозиции, которое здесь может быть сокращено до нескольких минут или даже секунд. Поэтому появились публикации, содержащие результаты исследований мелкокристаллических объектов (например, в работе [48] исследовалась деформация внутри отдельно взятого зерна поликристалла, а в работе [49] изучались мозаичные квазикристаллы). В работе [50] для увеличения выхода флуоресцентных квантов химического элемента, содержащегося в образце, или для селективного возбуждения одного из элементов между источником СИ и образцом устанавливался монохроматор, позволявший подобрать энергию рентгеновского пучка, близкую к краю поглощения выбранного элемента.

Ясно, что использование СИ в методе Косселя, по-видимому, имеет единственное ограничение: отсутствие в исследуемом образце "подходящего" химического элемента. Поэтому для исследования алмаза авторы работы [51] были вынуждены применить метод псевдо-Косселя. Для этого на пути пучка СИ вплотную к образцу располагалась пластина ниобия.

2.2. Определение параметров решётки монокристаллов

В 1947 г. Кэтлин Лонсдейл [52] в классической работе [10] на примере кристаллов кубической сингонии впервые показала, что расстояния между отдельными линиями Косселя или точками их пересечений чувствительны к изменению величины параметра кристаллической решётки (рис. 3).

Высокая достижимая точность определения параметров кристаллической решётки ($\Delta a/a \sim 10^{-5}$) следует из точного знания длины волны характеристического рентгеновского излучения ($\delta\lambda/\lambda = 10^{-6}$ [53, 54]), больших углов Брэгга (т.е. малого угла раствора конусов Косселя) и дифракционных линий Косселя, положение которых можно точно измерить. Отметим, что для получе-

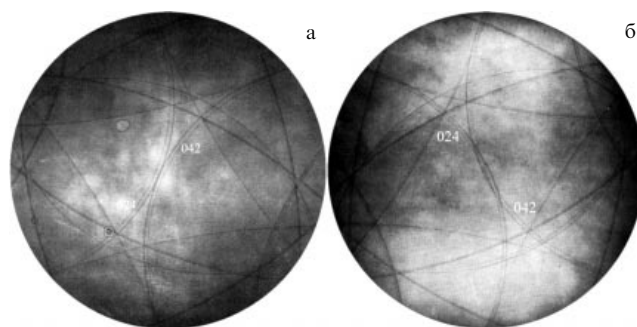


Рис. 3. Дифракционные картины, полученные методом Косселя от монокристалла Si: наблюдается контакт линий, соответствующих рефлексам (042) и (024) при $T = 262^\circ\text{C}$ (а) и перекрытие этих линий при $T = 363^\circ\text{C}$ (б) [16].

ния таких точных значений параметра решётки требуется поддержание постоянной температуры исследуемого образца в процессе измерения [16, 48].

Процесс определения величин параметров решётки обычно начинается с индексации косселевских проекций. Для этого, как правило, используется стереографическая проекция: она отражает дифракционную картину во всём полупространстве над (под) поверхностью кристалла и, кроме того, проста в построении. Гномоническую проекцию следует использовать для отображения дифракционной картины небольшого участка стереографической проекции, выбранного для дальнейших исследований [34].

Построение проекций "вручную" является процессом утомительным, требующим значительных временных затрат. Есть множество работ, описывающих алгоритмы и компьютерные программы для геометрического построения проекций и индексации косселеграмм (например, [31, 34, 48, 55–60]).

Поскольку взаимное расположение линий, полученных от недеформированного кристалла, подчиняется строгим законам симметрии, прецизионное определение параметров кристаллической решётки можно свести к измерению на косселеграммах расстояний между линиями или точками их пересечений (H_1 , H_2 , H_3 и L_1 на рис. 4 соответственно). Стрелками на рис. 4 показаны направления смещений линий Косселя при увеличении параметра решётки. Очевидно, конфигурация на рис. 4в ("выпукло-вогнутая линза") должна обладать меньшей чувствительностью к изменению параметра решётки, чем 4а ("двойковогнутая линза") или 4б ("двойковыпуклая линза").

Нетрудно показать, что точность определения параметра решётки по методикам, соответствующим изоб-

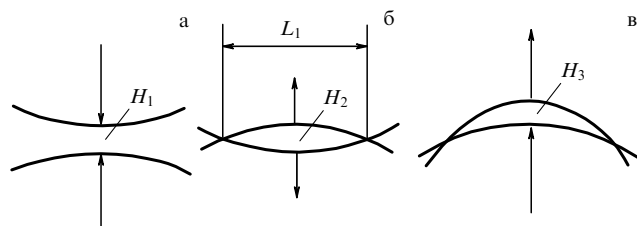


Рис. 4. Возможные конфигурации косселевских линий "недостатка", используемых для прецизионного определения параметров кристаллической решётки [14].

ражениям на рис. 4, даётся формулой

$$\frac{\delta a}{a} \approx (\tan \theta_1 \pm \tan \theta_2)^{-1} \frac{\delta H_i}{Z'}, \quad (4)$$

где θ_1, θ_2 — брэгговские углы отражений от кристаллографических плоскостей с индексами Миллера $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$ соответственно, сформировавших пару линий Коссея; δH_i — точность измерения расстояний H_1, H_2, H_3 ; Z' — расстояние от источника излучения до центра "линзы"; знаки + и — относятся к случаям а и в на рис. 4 соответственно. Если критерием прецизионности методики считать соблюдение условия $\delta a/a \leq 10^{-5}$, то для его выполнения, даже при достаточно высокой точности измерения расстояния H_i ($\delta H_i/Z' \approx 10^{-4}$), необходимо подбирать конусы Коссея с малыми углами раствора, для которых $\tan \theta_1 + \tan \theta_2 \gg 1$. Однако при этом (т.е. при больших углах Брэгга) из-за высокой дисперсии используемой спектральной линии косселевские линии могут быть размыты и "слабоконтрастны", что неизбежно скажется на точности определения их локализации. Из геометрии линзообразного пересечения линий Коссея (рис. 4б) следует, что расстояние L_1 должно быть более чувствительно к изменению параметра решётки, нежели расстояния H . Тогда величина параметра a даётся формулами [61–63]

$$a = K \sec \left(\frac{\Gamma}{2} \right), \quad (5)$$

$$K^2 = \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 \frac{\Sigma_1^2 \Sigma_2^2 [(h_2 - h_1)^2 + (k_2 - k_1)^2 + (l_2 - l_1)^2]}{\Sigma_1 \Sigma_2 - (h_2 h_1 + k_2 k_1 + l_2 l_1)^2}, \quad (6)$$

$$\sec^2 \left(\frac{\Gamma}{2} \right) = \frac{4AB}{(A+B)^2 - L^2}, \quad (7)$$

где $\Sigma_1^2 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$, $\Sigma_2^2 = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2$, $A^2 = P_1^2 + Z^2$, $B^2 = P_2^2 + Z^2$, P_1 и P_2 — расстояния между центром снимка O и точками пересечения косселевских линий, Γ — угол между направлениями на эти точки (рис. 5).

Как следует из выражения (5), точность определения параметра решётки $\delta a/a = (1/2) \tan(\Gamma/2) \delta \Gamma$ ($\delta \Gamma$ — точность измерения угла Γ). Таким образом, хорошей чувствительностью к изменению параметра решётки должны обладать линзообразные конфигурации с малым углом Γ .

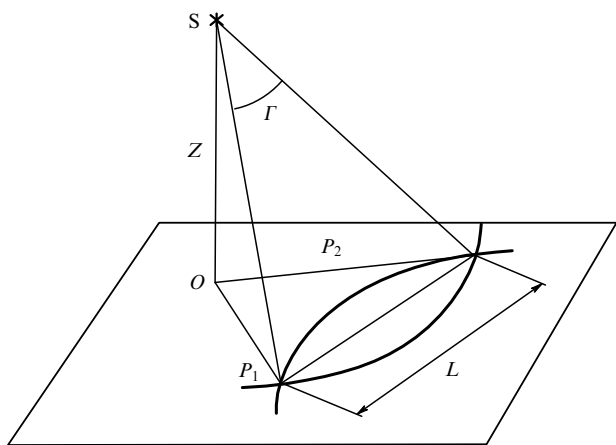


Рис. 5. Геометрия линзообразной конфигурации линий Коссея [63] (см. текст).

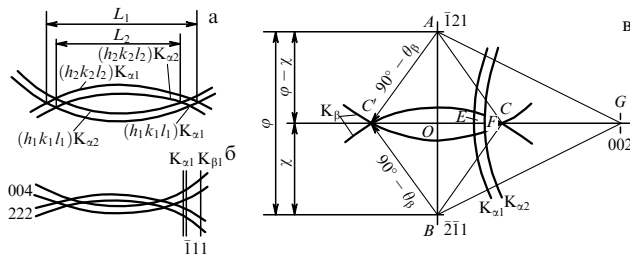


Рис. 6. Конфигурации косселевских линий, используемые для прецизионного определения параметра кубической решётки по измерениям на фотоплёнке [68] (см. текст).

В общем случае существует шесть параметров решётки: три линейных (a, b, c) и три угловых (α, β, γ). Если есть возможность измерить шесть независимых пар (пересечений) косселевских линий, то величины всех параметров решётки могут быть найдены из системы шести уравнений [63].

Заметим, что формулы (5)–(7), вообще говоря, дают возможность прецизионного определения параметра решётки, так как входящие в них параметры L, P_1, P_2 могут быть измерены с достаточной степенью точности на фотоплёнке (некоторые способы определения положения центра снимка, от которого зависит точность измерения величин P_1 и P_2 , описаны в работах [24, 64–66]). Исключением является расстояние от источника до плёнки Z , ошибка в измерении которого может существенно снизить точность определения параметра решётки. Для элиминации этого параметра в общем случае достаточно измерить расстояния L, P_1, P_2 , соответствующие двум длинам волн (например, $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ на рис. 6а [67]). Таким способом авторы работы [21] получили точность определения параметра решётки LiF, равную 8×10^{-6} .

Другая возможность "обойти" параметр Z — использовать в качестве "углового репера" расстояние между спектральными линиями рефлекса, слабо зависящее от величины параметра решётки. В работе [40] при определении величины параметра решётки облучённого электронами кристалла никеля ($\delta a/a$ не хуже 10^{-5}) таким репером являлась пара $K\alpha_1$ – $K\beta_1$ рефлекса (111) (рис. 6б).

При изучении влияния различных примесей на параметр решётки α -Fe [68] косселевские линии, соответствующие дублету $K\alpha$ рефлекса (002), были использованы не только в качестве репера, но также как элемент, образующий вместе с участком "линзы", состоящей из линий Коссея $(\bar{1}21)K\beta_1$ и $(\bar{2}\bar{1}1)K\beta_1$, сферический равнобедренный треугольник, высота которого EC (рис. 6в) очень чувствительна к изменению параметра решётки:

$$EC = Z [\tan(OC) - \tan(OG - EG)]. \quad (8)$$

Здесь O — центр фотоплёнки, EC — расстояние, измеренное на плёнке, OC, OG и EG — углы, определяемые согласно тригонометрии сферических треугольников: $\cos(OC) = \sin \theta_{121} / \cos \chi$, $\cos(OG) = 6^{-1/2} / \cos(\varphi - \chi)$, а $EG = 90^\circ - \theta_{002}$.

Особенно эффективно для прецизионного определения параметра решётки могут быть использованы квази-пересечения трёх линий Коссея в одной точке. Метод основан на выборе подходящих отражений для получения псевдоточки тройной дифракции и определении

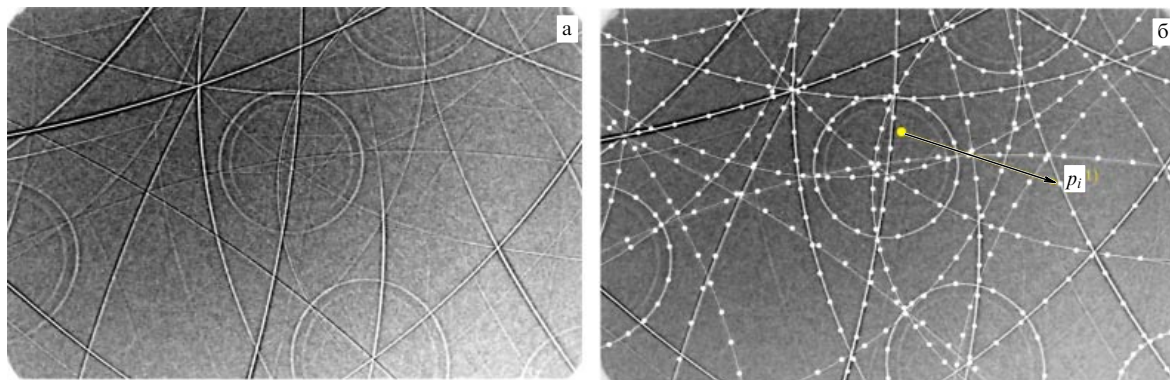


Рис. 7. (а) Пример косселевской проекции сплава CuBeAl. (б) Та же проекция, с маркерами (белые точки) на косселевских линиях. Показаны примерное расположение центра проекции и один из векторов p_i [77].

длины волны, необходимой для получения такой тройной точки. Результаты, представленные в работах [10, 20, 34, 69–75], показывают, что этим методом параметры решётки могут быть определены быстро и просто с точностью, лучшей чем 1×10^{-5} .

Несмотря на то что компьютерное моделирование может значительно облегчить поиск "подходящих" пересечений и конфигураций косселевских линий, далеко не для всех кристаллических объектов их нахождение возможно, особенно при использовании метода Косселя. Поэтому Моррисом была разработана методика определения межплоскостных расстояний с использованием измерения координат нескольких точек, принадлежащих соответствующей линии Косселя [63]. Уравнение косселевской линии имеет вид

$$q_1x + q_2y + q_3z = (x^2 + y^2 + Z^2)^{1/2} \sin \theta, \quad (9)$$

где q_1 , q_2 и q_3 — направляющие косинусы оси конуса Косселя ($q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$), x и y — декартовы координаты на косселеграмме (начало координат x_0 , y_0 находится в её центре), Z — расстояние от источника излучения до центра косселеграммы. Минимизируя вариации величин параметра решётки, полученных в результате обсчёта нескольких линий, можно определить расстояние Z [25] и, следовательно, увеличить точность методики. Прогресс в цифровой записи изображений открывает возможность для упрощения и улучшения изучения проекций Косселя. Такие проекции могут быть обработаны сразу после записи, если имеются в наличии соответствующие компьютерные программы.

Основная задача на сегодня — наделить систему определения параметров кристаллической решётки настолько большой автоматизацией, насколько это возможно. Поэтому пакет программ KSLStrain [76] следует считать заметным шагом к более сложному автоматическому анализу дифракционных картин Косселя. Все этапы интерпретации косселеграмм (т.е. геометрическое моделирование) основаны на сопоставлении помеченных маркерами (p_i) (рис. 7) экспериментальных линий Косселя (представленных векторами p_i) с соответствующими линиями в смоделированных схемах. Помимо параметров решётки также могут быть уточнены ориентация кристалла, расстояние от образца до детектора и расположение центра проекции.

Подгонка параметров решётки может осуществляться одновременно для нескольких моделей [77]. Не-

которые эмпирические правила для подбора позиций маркеров на косселевских линиях содержатся в работе [78]. Результаты тестов программы были даны авторами работ [29, 78]. Например, точность измерений параметров решётки при использовании программы KSLStrain равнялась 6×10^{-5} для меди и 2×10^{-5} для германия [29].

2.3. Определение межплоскостных расстояний

Метод ШРП на отражение проигрывает методом Косселя и псевдо-Косселя в локальности, но имеет ряд существенных преимуществ: хороший контраст косселеграмм, возможности изучения гомогенной деформации кристалла и определение параметров кристаллов низших сингоний.

Но, в отличие от метода Косселя, где все конусы дифракции имеют общую вершину, в методе ШРП на отражение в построении дифракционных линий участвуют мнимые источники (вершины конусов), макроскопически разделённые в пространстве [13, 79]. При этом уравнение дифракционной линии на фотоплёнке будет не второй, а четвёртой степени [80]:

$$F = (x^2 + y^2) \sin^2 \theta - x^2 \sin^2 \alpha - \cos \theta \sec \alpha [(Z_f + 2Z_s) \sin \theta \cos \alpha (x^2 + y^2 \sec^2 \alpha)^{1/2} + Z_f x \cos \theta \sin \alpha] = 0. \quad (10)$$

Здесь Z_f и Z_s — расстояния от источника излучения до фотоплёнки и образца соответственно, α — угол между поверхностью кристалла и отражающей плоскостью.

Новый путь для моделирования дифракционных картин, полученных методом ШРП на отражение, предложен создателями программы KOPSKO [59], которая позволяет определять кристаллографическую структуру, ориентацию, индексацию отражений и межплоскостные расстояния кристаллов.

Увеличению количества работ по использованию метода ШРП в 1960-е и 1970-е годы в немалой степени способствовало появление микрофокусных рентгеновских трубок, в частности аппарата Microflex фирмы Rigaku Denki (Япония) с сменным капиллярным держателем анода, позволяющего получать источник характеристического излучения размером 10 мкм с расходимостью рентгеновских лучей $\sim 180^\circ$ [81]. На рисунке 8 показана косселевская проекция, типичная для метода ШРП на отражение.

Имура с сотрудниками [81] предложили определять межплоскостное расстояние кристалла по размеру боль-

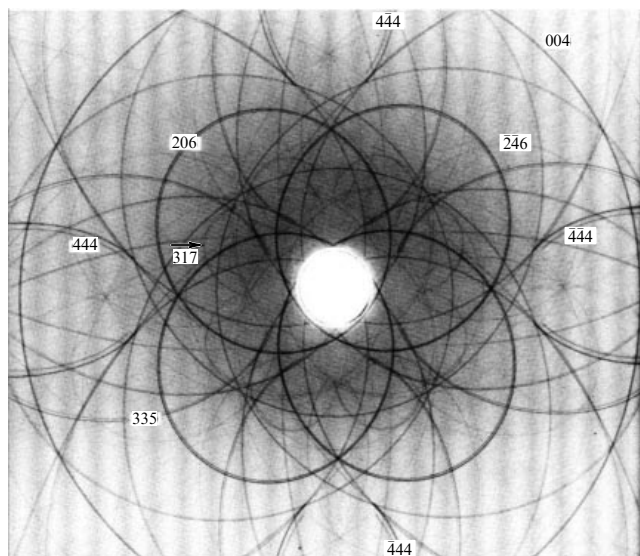


Рис. 8. Косселеграмма, полученная методом ШРП на отражение от кристалла Si(001), излучение CuK [82]. Отверстие в центре снимка служит "окном" для капиллярного держателя анода микрофокусной рентгеновской трубки.

шой оси псевдоэллипса (заметим, что, как следует из (10), малая ось, в отличие от большой, не является его осью симметрии). Но даже использование латунной фольги (на снимке присутствовали псевдоэллипсы, соответствующие спектрам CuK, ZnK) не избавило авторов от необходимости измерения геометрических параметров Z_f и Z_s , что не могло не сказаться на точности определения d .

Для исключения из расчётов геометрических параметров съёмки авторы [83] предложили использовать многократную съёмку с последовательным перемещением фотоплёнки на строго фиксированное расстояние (рис. 9а).

При такой съёмке каждая система отражающих плоскостей оставляет на фотоплёнке концентрические псевдоэллипсы (см. рис. 8), а межплоскостное расстояние определяется формулой

$$d = \frac{\lambda}{2} \sec \left\{ 0,5 \left[\arctan \left(\frac{p}{\Delta Z_{12}} \right) + \arctan \left(\frac{q}{\Delta Z_{12}} \right) \right] \right\}, \quad (11)$$

где p и q — величины смещений противоположных участков псевдоэллипсов, измеренные вдоль их боль-

ших осей, ΔZ_{12} — эталонное расстояние между последовательными положениями 1 и 2 фотоплёнки (рис. 9а). Точность измерений может быть существенно повышена за счёт увеличения числа экспозиций [83]. Относительная точность определения d зависит от угла Брэгга рефлекса и может быть $\sim 10^{-4}$ [85]. Такой точности во многих случаях бывает достаточно для вычисления тензора деформации.

Однако при используемой схеме съёмки капиллярный держатель анода может экранировать часть лучей дифракционного конуса (точнее, псевдоконуса) (см. рис. 8). При этом становится невозможным применение формулы (10). Это обстоятельство значительно сужает область использования методики. Авторы [83] вышли из затруднительного положения, используя для обработки "незавершённых" псевдоэллипсов две спектральные линии. В этом случае межплоскостное расстояние можно определить с помощью формулы

$$d = 0,5[(\lambda_1^2 + \lambda_2^2)(1 + s^2) + 2\lambda_1\lambda_2s(1 + s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (12)$$

$$s = \frac{\Delta Z_{12}^2 + \Delta_1\Delta_2}{\Delta Z_{12}(\Delta_1 - \Delta_2)},$$

где Δ_1 и Δ_2 — расстояния между псевдоэллипсами, соответствующими спектральным линиям с длинами волн λ_1 и λ_2 , измеренные вдоль их общей большой оси.

Другая методика использования "незавершённых" линий для исследования анизотропной деформации (назовём её методикой трассирования лучей) была применена в работах [13, 86, 87]. На пути дифрагированных лучей помещался полупрозрачный экран, представляющий собой металлическую проволочную сетку. В результате на дифракционных линиях появлялись разрывы (рис. 9б). Дифракционная картина регистрировалась последовательными экспозициями на одну фотоплёнку при перемещении последней на фиксированное расстояние Δz . Координаты разрыва линии определяют дифрагированный луч, для которого справедливо равенство

$$\sin \theta = n_x s_x + n_y s_y + n_z s_z, \quad (13)$$

где n_x , n_y , n_z и s_x , s_y , s_z — направляющие косинусы нормали к отражающей плоскости и дифрагированного луча соответственно. С учётом условия $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ задача определения угла Брэгга и направляющих косинусов нормали сводится к определению из эксперимента направляющих косинусов трёх лучей. Направляю-

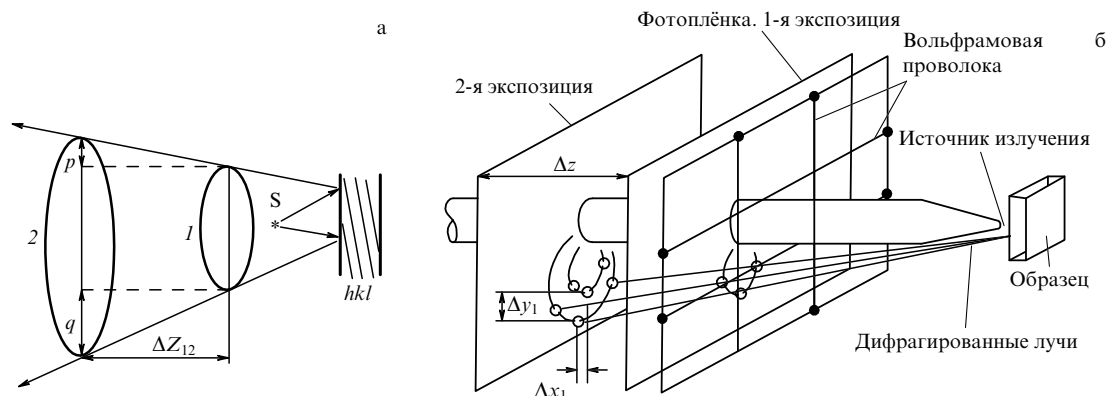


Рис. 9. Схема формирования дифракционной картины в методиках многократной съёмки (а) и трассирования лучей [84] (б) (см. текст).

щие косинусы вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} s_{xi} &= \frac{\Delta x_i}{M_i}, \quad s_{yi} = \frac{\Delta y_i}{M_i}, \quad s_{zi} = \frac{\Delta z}{M_i}, \\ M_i &= (\Delta x_i^2 + \Delta y_i^2 + \Delta z^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где Δx_i и Δy_i ($i = 1, 2, 3$) — изменение координат места разрыва дифракционной линии (рис. 9б).

Но поскольку трудно определить координаты разрывов линий с достаточной степенью точности, как правило, не удаётся получить относительную ошибку определения межплоскостного расстояния менее 10^{-4} . Модификация методики, описанная в работе [88], позволяет, по мнению авторов, существенно улучшить точность вычисления d .

Вернёмся к рассмотрению особенностей дифракционного псевдоэллипса и зададимся вопросом: почему исследователи сосредоточили внимание на его большой оси (величина которой часто даже не поддаётся измерению) и "игнорируют" возможность использования величины малой оси? Ответ: в отличие от большой оси, малая не является осью симметрии псевдоэллипса и поэтому из соображений симметрии её локализация затруднена. Рассмотрение формулы (10) приводит к выводу, что "эллипс" превращается в центросимметричную фигуру, когда слагаемое $Z_f x \cos \theta \sin \alpha = 0$. Это равенство выполнимо, если $\alpha = 0$ или $Z_f = 0$. Первое условие означает, что отражающие плоскости параллельны поверхности образца и фотоплёнке, т.е. псевдоэллипс вырождается в круг радиуса $(Z_f + 2Z_s) \cot \theta$.

Второе условие соответствует случаю, когда точечный источник излучения находится на уровне фотоплёнки, которая в свою очередь параллельна поверхности образца. При этом размеры большой a и малой b оси определяются выражениями

$$a = 2Z_s [\cot(\theta - \alpha) + \cot(\theta + \alpha)], \quad (15)$$

$$b = 4Z_s \cot \theta \sec \alpha. \quad (16)$$

Для определения величины межплоскостного расстояния в случае $\alpha = 0$ достаточно измерить диаметры двух дифракционных окружностей, а в случае $Z_f = 0$ — малые оси двух псевдоэллипсов, соответствующих разным длинам волн или разным порядкам отражений.

При выполнении условия $\alpha = 0$ возможно измерение только одного межплоскостного расстояния, которое может быть использовано для определения параметра кубической решётки [89]. В более общем случае дифракционная картина состоит из псевдоэллипсов с общим центром, совпадающим с источником излучения. Заметим, что здесь экранирование дифрагированных лучей отсутствует, а "усечённый" псевдоэллипс может образоваться только из-за конечного размера образца (рис. 10).

Относительная ошибка методики вычисляется по формуле

$$\frac{\delta d}{d} = |\tan \theta_1^2 - \tan \theta_2^2| \frac{\delta \sigma}{\sigma}. \quad (17)$$

Здесь θ_1, θ_2 — брэгговские углы, соответствующие двум длинам волн (двум порядкам отражений), $\delta \sigma / \sigma$ — относительная ошибка определения отношения σ малых осей псевдоэллипсов. Например, при определении параметра решётки германия для рефлексов $\{422\}$ $\theta_1 \approx 82^\circ$

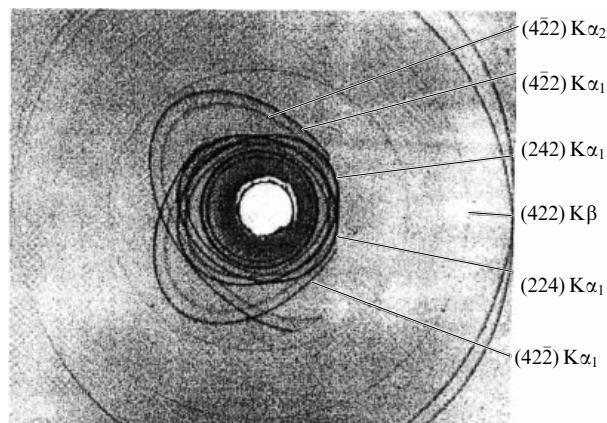


Рис. 10. Дифрактограмма, полученная методом ШРП от кристалла Ge(211) при $Z_f = 0$. Излучение CrK [90].

(CrK α_1), $\theta_2 \approx 65^\circ$ (CrK β_1) и $\tan \theta_1^2 - \tan \theta_2^2 \approx 45$, что обеспечило относительную точность определения параметра решётки не хуже 10^{-5} [90].

Одним из главных источников погрешностей в методах коселевских проекций, как и в других фотографических методах, является усадка эмульсии. Этот эффект может быть учтён умножением параметров p, q и $\Delta x_i, \Delta y_i$ в формулах (11) и (14) на ν — коэффициент усадки фотозэмульсии плёнки после её обработки (определённый экспериментально в работе [13] коэффициент ν равнялся 1,0004).

Другим источником ошибок может стать увеличение угла выхода $\acute{\alpha}$ рентгеновского луча из кристалла вследствие явления рефракции:

$$\cos \acute{\alpha} = \frac{\cos \alpha}{1 - \delta}, \quad (18)$$

где δ — декремент показателя преломления [91, 92] ($\delta \approx 1,3 \times 10^{-6} \rho \lambda^2$, ρ — плотность образца [г см $^{-3}$], λ — длина волны [Å] [12]). Заметим, что при использовании отношения длин, измеренных на фотоплёнке, поправки на усадку фотозэмульсии и рефракцию рентгеновских лучей в большинстве случаев можно не вводить.

При измерении расстояний на коселевской проекции ошибки возникают из-за неточного определения положения её центра и/или расстояния источник — детектор [63]. Ещё один источник ошибок — разориентация между образцом и плоской плёнкой [93].

Высокая точность определения параметра решётки требует знания температуры исследуемого кристалла. Обычно в коселевских камерах образец термостатируется. Особый случай представляет коселевская съёмка, когда сфокусированный на поверхность образца электронный пучок может вызвать его значительный разогрев [22, 40].

3. Дифрактометрические методы определения межплоскостных расстояний

В отличие от метода коселевских проекций, в котором положение образца и детектора стационарны и все отражения регистрируются одновременно, дифрактометрические методы обеспечивают последовательную регистрацию рентгеновских квантов при движении кристалла и (или) детектора по заданной схеме.

3.1. Метод Бонда

Метод, предложенный Бондом в 1960 г. [94], благодаря своим преимуществам (довольно высокая точность ($\Delta d/d \leq 10^{-5}$), простота устройства, которое может быть реализовано на основе стандартного дифрактометра, разнообразие научных приложений) широко используется для прецизионного определения межплоскостных расстояний кристаллов. Если симметрия кристалла известна, то можно рассчитать параметр решётки, используя величину межплоскостного расстояния.

Метод Бонда позволяет точно определить угол Брэгга для идеального монокристалла с использованием одного отражения при непосредственном измерении угла между двумя положениями кристалла (R_1, R_2 на рис. 11), для которых выполняется условие Брэгга:

$$2\theta = \pi - |R_2 - R_1|. \quad (19)$$

Метод может применяться к любому виду монокристаллов с использованием простой или более сложной конструкции дифрактометра [95–103].

Методом Бонда изучались: нестехиометрия в полупроводниковых кристаллах GaAs [104–107]; фазовые переходы в кристаллах ниобата бария-стронция [108–110], оксида ванадия (VO_2) [111], RbCaF_3 [112], PbHPO и PbDPO [113], RbHSeO_4 [114], LiCsSO_4 [115]; температурные зависимости параметров решётки кристаллов кремния [116], германия [117], GaSb [118], Co [119], алмаза [120–122], KMeF_3 (Me — металл) [123], нитрита натрия (NaNO_2) [124], V_2O_5 [125]; влияние деформаций на параметр решётки GaAs [126–128], DKDP [129], LiF [130]; влияние собственных точечных дефектов на параметр кристаллов Si, Ge, соединений A_3B_5 [131], InSb [132–135], GaAs [136–139], InP [140, 141], InAs [142], GaP [143], AlAs [144], а также дефектов, возникших в результате легирования кристаллов GaAs [145, 146] и GaSb [147] теллуrom, InAs оловом [148]; кремния бором [149–151] и германием [152], GaAs кремнием [153, 154], YVO_4 неодимом [155], $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} [156], KDP (дигидрофосфат калия) металлами Ca, Cr, Fe, Al [157] и имплантации в кремний ионов азота [158].

Метод Бонда хорошо работает при исследовании идеальных монокристаллов с узкими брэгговскими отражениями. Устраняются возможные ошибки эксцентриситета и нет необходимости измерять нулевое угловое положение образца.

Точность метода Бонда зависит от точности определения углового положения дифракционного максимума, которое в свою очередь зависит от прецизионности механики однокристалльного дифрактометра [159]. Например, Бейкер с соавторами [101], используя специально разработанный полностью автоматизированный высокопрецизионный дифрактометр (APEX) [160], при определении параметра кристаллической решётки получили относительную точность, равную 1×10^{-7} .

Однако такая высокая точность требует устранения систематических погрешностей измерения параметров решётки [4, 5, 94–96, 161–171]. Перечислим основные аппаратные систематические погрешности [4, 5, 172].

1. Погрешность, вызванная отклонением отражающей системы плоскостей от оси вращения:

$$\frac{\Delta d}{d} \approx \frac{\mu\tau}{\sin \theta} - \frac{\mu^2 + \tau^2}{2}. \quad (20)$$

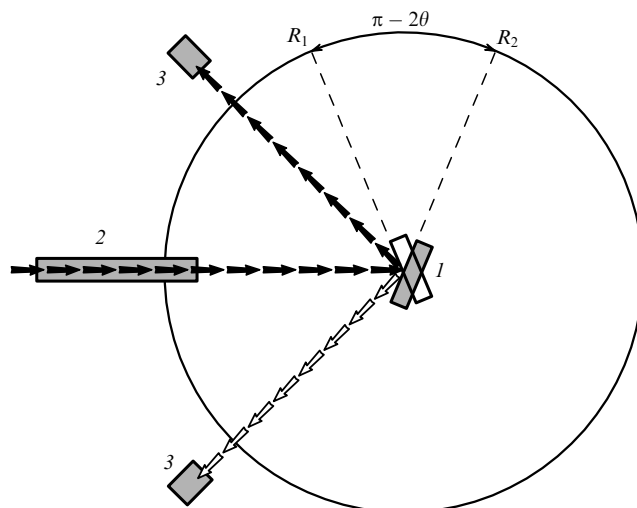


Рис. 11. Схема дифрактометра Бонда: 1 — исследуемый кристалл, 2 — коллиматор, 3 — детекторы, R_1, R_2 — угловые положения кристалла, соответствующие брэгговскому отражению [94].

где μ — угол между нормалью к отражающей плоскости и перпендикулярной оси вращения гониометра, τ — угол между осью пучка и горизонтальной плоскостью. Следовательно, $\Delta d/d = 0$, если $\mu = (\tau/\sin \theta)(1 \pm \cos \theta)$. Оптимальные условия юстировки определены этим уравнением.

2. Погрешность, вызванная вертикальной расхождением первичного пучка τ_{div} :

$$d_{\text{true}} = d_{\text{meas}} \left(1 + \frac{1}{6} \left(\frac{\tau_{\text{div}}}{2} \right)^2 \right). \quad (21)$$

3. Погрешность, связанная с преломлением рентгеновских лучей:

$$d_{\text{true}} = d_{\text{meas}} \left(1 + \frac{\delta \cos^2 \alpha}{\sin(\theta + \beta) \sin(\theta - \beta)} \right), \quad (22)$$

где α — угол между поверхностью кристалла и системой отражающих плоскостей, δ — декремент показателя преломления, d_{true} и d_{meas} — истинная и измеренная величины межплоскостного расстояния.

4. Погрешность, вызванная изменением факторов Лоренца и поляризации в пределах профиля кривой отражения. Смещение положения максимума КДО в этом случае определяется формулой

$$\Delta \theta = \left(\frac{\Omega}{2} \right)^2 \cot 2\theta (2 + \sin^2 2\theta) (2 - \sin^2 2\theta), \quad (23)$$

где Ω — ширина КДО на полувысоте её максимума.

5. Температурная погрешность. Ошибку Δd_T в параметре решётки d в силу неопределённости ΔT температуры T можно оценить по формуле

$$\Delta d_T = d\alpha_d \Delta T, \quad (24)$$

если коэффициент теплового расширения α_d известен в требуемом кристаллографическом направлении.

6. Дисперсионная погрешность. Если длина волны отнесена к максимуму профиля спектральной линии, то эта погрешность отсутствует. Но спектральные линии

широкие и асимметричные, и это обстоятельство ограничивает точность определения углового положения максимума. Возможно описание кривой дифракционного отражения с помощью интерполяции и аппроксимации полиномами. Однако этот подход имеет серьёзные недостатки. Например, результат аппроксимации полиномом сильно зависит от степени полинома [168]. Всеобъемлющее обсуждение этой проблемы дано в работе [170].

Используя полную модель свёртки дифракционного профиля, Хартвиг и Гроссвиг [169] смогли вывести все известные погрешности (и соответствующие поправки) строгим, аналитическим способом. Аналитические выражения, данные авторами, хотя и основаны на некоторых упрощающих предположениях, обычно намного сложнее, чем те, которые перечислены выше в пунктах 1–6. Как показали авторы, для достижения относительной точности 10^{-7} все упомянутые ими погрешности должны быть приняты во внимание, несмотря на то что наиболее важными следует считать погрешности, связанные с рефракцией и горизонтальной расходимостью рентгеновского пучка.

Ясно, что для достижения относительной точности $\sim 10^{-7}$ необходимо также знать с не меньшей точностью величину используемой длины волны. Поэтому авторы работы [173] представили результаты повторного измерения длины волны часто используемой линии излучения $\text{CuK}\alpha_1$ с точностью $\Delta\lambda/\lambda \approx 3 \times 10^{-7}$.

В 2000 г. Швидько с соавторами [174] предложили новый стандарт длины волны атомного масштаба вместо длины волны спектральной линии $\text{CuK}\alpha_1$. Это длина волны, λ_M , ^{57}Fe источника излучения Мёссбауэра, т.е. линии γ -излучения, возникающего при ядерном переходе. Она была измерена с относительной точностью 2×10^{-7} : $\lambda_M = 0,86025474 \text{ \AA}$. Отличительной особенностью данного мёссбауэровского излучения является его уникально малая спектральная ширина $\delta\lambda/\lambda = 3,5 \times 10^{-13}$, а также прекрасная воспроизводимость (с точностью $\sim 10^{-11}$) вне зависимости от внешних факторов (температуры, давления и т.п.).

Во многих случаях определения одного межплоскостного расстояния недостаточно для характеристики реальной структуры кристалла. В методе Бонда для исключения неопределённости в величине поправок для компенсации некоторых систематических и инструментальных ошибок, как правило, используются симметричные отражения [165]. Одного образца данного вещества достаточно, чтобы определить параметр решётки в случае кубических кристаллов, но два необходимы для тетрагональной и гексагональной систем и три — для орторомбической системы. Трудность возрастает, когда необходимо исследовать неортогональные решётки. Для устранения этих трудностей метод Бонда был дополнен Лисойваном [5]. Дополнение состоит в использовании для измерения нескольких асимметричных кристаллических плоскостей, "работающих" как на отражение, так и на прохождение с малыми углами Брэгга. Измерения проводятся с использованием плоскостей решётки, векторы дифракции которых параллельны векторам элементарной ячейки. Недостатками этого модифицированного метода являются высокие требования к подготовке образца, ограничения на выбор отражений и низкая достижимая точность измерений из-за применения отражений с малыми углами Брэгга.

В работе [168] был описан принцип определения параметров решётки, основанный на измерении углов между четырьмя положениями кристалла, для которых выполняется условие Брэгга. Этот метод измерения нацелен на более эффективную характеризацию реальной структуры монокристаллов благодаря возможности определения трёх компланарных геометрических параметров решётки с высокой точностью в одной области образца и в одном цикле измерения.

Несмотря на отмеченные трудности, методом Бонда был исследован целый ряд кристаллов низкой симметрии [102, 109, 111, 115, 124, 125, 156, 175, 176]. Например, параметры решётки литий-цезий-сульфата LiCsSO_4 были измерены [115] в интервале температур 160–550 К с применением рентгеновского однокристалльного дифрактометра Бонда. Брэгговские углы отражений (1200), (060), (660) и (0010) измерялись с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Относительная точность определения параметров решётки была не хуже чем 10^{-5} .

Параметры решётки монокристаллов PbHPO_4 были измерены [113] в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода при $T = 310 \text{ K}$. Измерения дейтерированной формы PbDPO_4 были выполнены только в сегнетоэлектрической фазе из-за изменений реальной структуры при более высоких температурах. Для того чтобы получить высокую точность, были выбраны дифракционные рефлексы (800), (080), (406) для $\text{CuK}\alpha_1$ и (008) для $\text{CuK}\beta$ с углами Брэгга около 84° , 68° , 78° и 76° соответственно. Положение максимума кривой отражения считывалось с точностью около $4''$. Это позволило определить размеры элементарной ячейки с относительной погрешностью 2×10^{-6} для параметра a , 5×10^{-6} для b , 8×10^{-6} для c .

Измерения параметров решётки ниобата стронция-бария $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) в работе [109] проводились с использованием рефлексов (1600) ($\theta = 80,879^\circ$) и (1610) ($\theta = 82,451^\circ$) для определения параметра a и рефлекса (005) ($\theta = 78,146^\circ$) для параметра c . При комнатной температуре оцениваемые неопределённости имели порядок $\delta a/a = 6 \times 10^{-6}$ и $\delta c/c = 3 \times 10^{-6}$.

Возвращаясь к проблеме, связанной с естественной шириной и асимметрией рентгеновской спектральной линии, отметим, что её можно решить, используя кристаллический монохроматор, устанавливаемый перед исследуемым образцом, как это было сделано Готвудом с сотрудниками [97] (рис. 12). В этом случае экспериментальную ширину КДО можно оптимизировать, уменьшив инструментальную функцию. Для однокристалльного дифрактометра инструментальная функция зависит от угловой и спектральной расходимости рентгеновского пучка, падающего на исследуемый кристаллический образец, для двухкристалльного дифрактометра — от угловой расходимости пучка, сформированного монохроматором, и от дисперсии пучка D :

$$D = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} |\tan \theta_M \pm \tan \theta_0| = \frac{\delta\lambda}{\lambda} \frac{\sin(\eta/2)}{\cos \theta_0 \cos \theta_M}. \quad (25)$$

Здесь $\Delta\lambda/\lambda$ — относительная ширина спектральной линии, θ_M и θ_0 — брэгговские углы монохроматора и образца соответственно, η — угол между направлениями распространения первичного пучка и пучка на выходе образца ($\eta = 2|\theta_M \pm \theta_0|$), знаки "–" и "+" соответствуют непараллельной и антипараллельной схемам дифракции,

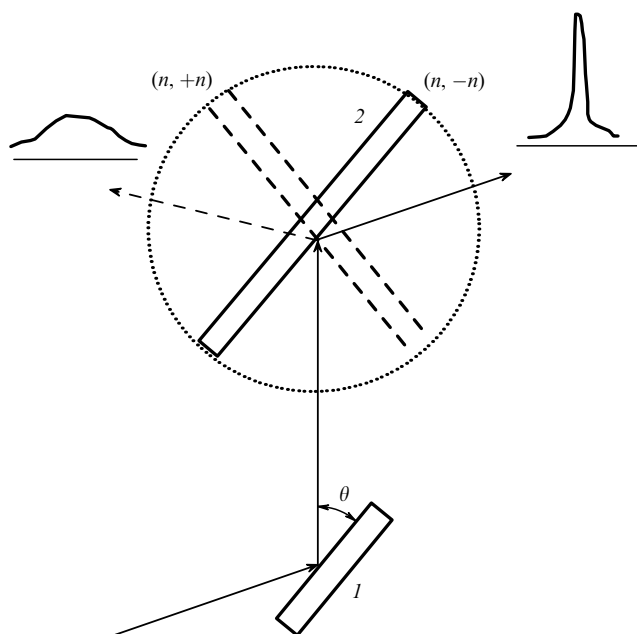


Рис. 12. Схема двухкристального дифрактометра Готвуда [97]: 1 — кристаллический монохроматор, 2 — исследуемый кристалл (положение, соответствующее антипараллельной $(n, +n)$ геометрии дифракции, изображено штриховой линией) (см. текст).

для которых принята нотация $(n, -m)$, $(n, +m)$ соответственно, подчёркивающая различия в межплоскостных расстояниях отражающих плоскостей двух кристаллов (в случае их равенства при $\eta = 0$ говорят о параллельной геометрии дифракции $(n, -n)$).

Из динамической теории рассеяния рентгеновских лучей [91, 177] известно, что ширина КДО рентгеновского излучения от совершенного кристалла дается формулой

$$\Omega = \frac{2C|\chi_{hr}|}{b^{1/2} \sin 2\theta}, \quad (26)$$

где χ_{hr} — реальная часть фурье-компоненты поляризуемости кристалла, поляризационный множитель $C = 1$ для компоненты волнового поля, поляризованной перпендикулярно к плоскости рассеяния (σ -поляризация) и $C = \cos 2\theta$ для компоненты, поляризованной в этой плоскости (π -поляризация); $b = \gamma_i/\gamma_e$ — коэффициент асимметрии брэгговского отражения, γ_i , γ_e — направляющие косинусы падающих и дифрагированных рентгеновских лучей соответственно, $\gamma_i = \sin(\theta - \alpha)$, $\gamma_e = \sin(\theta + \alpha)$, α — угол наклона отражающих плоскостей к поверхности кристалла, который может быть как положительным, так и отрицательным.

Из формулы (26) следует, что можно добиться достаточно малой угловой расходимости пучка, сформированного монохроматором, уменьшением χ_{hr} за счёт использования монохроматора, состоящего из лёгких элементов, и/или рефлексов с большими индексами Миллера, а также при использовании асимметричной дифракции.

Понятно, что для элиминации дисперсии пучка D (формула (25)) достаточно угол η устремить к нулю, т.е. подобрать рефлексы монохроматора и исследуемого кристалла таким образом, чтобы соответствующие им межплоскостные расстояния (и, следовательно, брэгговские углы) были близки. Это условие — довольно серьёз-

ёзное ограничение применимости метода, потому что кристаллические материалы имеют, в общем, разные (хотя иногда близкие) межплоскостные расстояния, так что для каждого эксперимента требуется определённый монохроматор [178]. Тем не менее двухкристальный дифрактометр не всегда подходит для осуществления метода Бонда, потому что одной из геометрий дифракции является непараллельная $(n, +n)$ -схема, которая приводит к формированию широкого профиля дифракционной линии (см. рис. 12).

Другая возможность избавиться от влияния дисперсии пучка D на ширину КДО образца заключается в радикальном уменьшении спектральной полосы пропускания монохроматора. На практике для этого, как правило, применяется трёхкристальный дифрактометр с двухкристальным монохроматором в антипараллельной схеме дифракции $(n, +m)$. Тогда спектральная полоса пропускания $(\Delta\lambda/\lambda)_{nm}$ и угловая расходимость Ω_{nm} такого монохроматора даются формулами [179]

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_{nm} = \frac{\Omega_n b_n^{1/2} + \Omega_m b_m^{-1/2}}{\tan \theta_n + \tan \theta_m}, \quad (27)$$

$$\Omega_{nm} = \frac{(\Omega_n b_n^{1/2} + \Omega_m b_m^{-1/2}) \tan \theta_m}{\tan \theta_n + \tan \theta_m} - \Omega_m b_m^{1/2}, \quad (28)$$

где индексы n , m относятся к первому и второму кристаллам монохроматора.

Четырёхкристальный монохроматор, состоящий из двух монокристаллов монохроматоров с прорезанными каналами, был создан Бартельсом [100]. Два дополнительных отражения служат для компенсации отклонения пучка от первоначального направления (рис. 13а). Использовались рефлексы Ge(440). Полученный пучок имел угловую расходимость $5''$, а из широкой спектральной линии CuK α_1 $((\Delta\lambda/\lambda)_{sp} = 2,88 \times 10^{-4}$ [181]) удалось вырезать узкую область, для которой $(\Delta\lambda/\lambda)_{nm} = 2,3 \times 10^{-5}$. Таким образом, геометрия и свойства четырёхкристального монохроматора идеально подходят для создания многофункционального рентгеновского дифрактометра высокого разрешения. Этот вывод подтверждает и работа [102], в которой для формирования рентгеновского пучка с $(\Delta\lambda/\lambda)_{nm} = 1,28 \times 10^{-4}$ и $\Omega_{nm} = 11''$ использовался германиевый монохроматор Бартельса 3 с четырьмя последовательными отражениями Cu(220) (рис. 14). Для увеличения надёжности измерений направления дифрагированных пучков относительно первичного пучка $2\theta^+$ и $2\theta^-$ измерялись германиевыми монокристаллами-анализаторами с прорезанными каналами 5 с точностью до $11''$ одновременно с соответствующими позициями образцов ω^+ и ω^- (см. рис. 14).

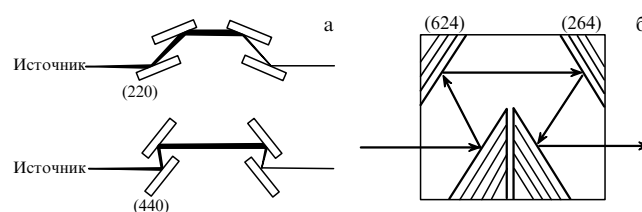


Рис. 13. Ход лучей (а) в четырёхкристальном $(+n, -n, -n, +n)$ монохроматоре Бартельса при дифракции на отражающих плоскостях (220) и (440) [177] и (б) в монокристаллическом кремниевом монохроматоре для СИ $(+n, -n, -n, +n)$, использующем рефлексы {642} и формирующем пучок с $\lambda = 1,343819 \text{ \AA}$ [180].

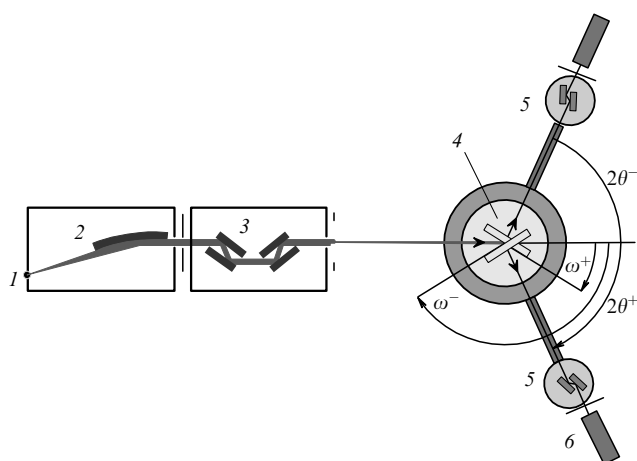


Рис. 14. Схема экспериментальной установки, использованной в работе [102]: 1 — источник излучения (рентгеновская трубка с медным анодом), 2 — параболитическое многослойное зеркало, 3 — монохроматор Бартельса, 4 — исследуемый кристалл, 5 — анализаторы Ge(220), установленные перед детекторами 6. Для иллюстрации расширенной техники Бонда показаны два дополняющих друг друга положения образца (ω^+ и ω^-) и детектора ($2\theta^+$ и $2\theta^-$).

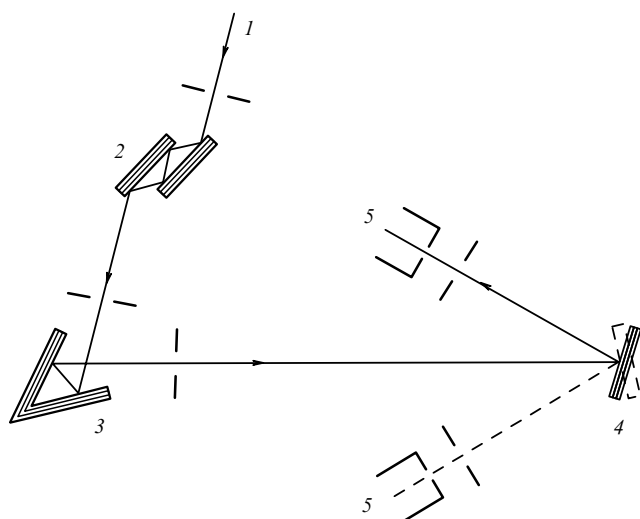


Рис. 15. Схема экспериментального оборудования для прецизионного определения параметров решетки методом Бонда с использованием СИ: 1 — пучок СИ, 2 — предварительный монохроматор, 3 — моноблочный кремниевый монохроматор, 4 — исследуемый кристалл, 5 — детекторы [106].

Однако формирование рентгеновского пучка с малой полосой пропускания приводит к значительному уменьшению его интенсивности. Поэтому логичен переход к более яркому источнику СИ. Впервые такой переход осуществили Андо с соавторами [182]. Они использовали моноблочный монохроматор (рис. 15) с последовательными отражениями $(\bar{5}3\bar{5})-(335)$ или $(13\bar{1})-(31\bar{1})$, с помощью которого формировался сильно коллимированный пучок с очень узкой полосой пропускания. Расчётная угловая расходимость и полоса пропускания для рефлексов $(\bar{5}3\bar{5})-(335)$ равны соответственно $3,2 \times 10^{-6}$ рад и $1,7 \times 10^{-6}$, а в случае $(13\bar{1})-(31\bar{1})$ эти значения составляют $4,5 \times 10^{-5}$ рад и $1,5 \times 10^{-5}$. Длина волны на выходе моноблочного монохроматора определяется межплоскостными рас-

стояниями отражающих плоскостей и углом между этими плоскостями. Монохроматоры были откалиброваны с использованием в качестве стандарта кремниевый кристалла высокого совершенства. Для рефлексов $(\bar{5}3\bar{5})-(335)$ или $(13\bar{1})-(31\bar{1})$ длины волн были равны 1,3536 и 1,3965 Å соответственно.

В работах [106, 183] для определения параметра решетки GaAs (рефлекс (008)) с относительной точностью $5,9 \times 10^{-6}$ использовался монолитный монохроматор с рефлексами $(\bar{5}3\bar{5})-(335)$.

Авторами работы [184] было предложено несколько видов моноблочных монохроматоров для СИ, которые могут обеспечить фиксированное положение пучка на выходе, не изменяющее направление распространения первичного пучка (рис. 136), что обеспечивает удобство при настройке рентгеновской оптики. Высокоточные измерения параметра решетки были проведены на образцах GaAs с использованием системы, основанной на монолитном кремниевом $(+n, -n, -m, +m)$ монохроматоре (рис. 136). Монохроматический пучок с длиной волны $\lambda = 1,396563$ Å на выходе параллелен падающему пучку после четырёх последовательных отражений $(2\bar{4}2)$, $(\bar{2}42)$, (511) и $(\bar{5}\bar{1}\bar{1})$. Прецизионность измерения параметра решетки для рефлекса (008) ($\theta = 81,14^\circ$) была оценена как 4×10^{-8} . В работе [185] с помощью монолитного кремниевый $(+n, +m, -m, -n)$ монохроматора с отражениями (117) , (151) , $(\bar{1}\bar{1}7)$, $(\bar{1}\bar{5}\bar{1})$ и $\lambda = 1,410846$ Å был определён параметр решетки кремния (рефлекс (444)) с относительной точностью $6,2 \times 10^{-7}$.

3.2. Метод четырёхкристального спектрометра

Пример другого метода определения параметров решетки дан Бергером [186]. Для измерения углов дифракции был использован специальный дифрактометр, в котором кристалл и детектор фиксируются в положении отражения, а угол между падающим и отражённым пучками измеряется с помощью щелей Соллера [187], которые ограничивают расходимость как первичного, так и дифрагированного пучков и, в то же время, устраняют ошибки из-за эксцентриситета и поглощения рентгеновского излучения. При использовании этой процедуры нет необходимости в ограничениях, касающихся размера и формы облучаемой области, а также совершенства кристалла, что означает отсутствие систематических ошибок, вызванных такими причинами [188, 189]. В качестве примера в работе [186] приведены результаты измерений на кремнии со стандартной относительной ошибкой 3×10^{-6} ($\theta \approx 79^\circ$).

Предложенный Фёстером четырёхкристальный дифрактометр высокого разрешения [190] даёт возможность очень точного измерения угла дифракции. Монохроматор Бартельса 2 (рис. 16) обеспечивает очень узкую спектральную полосу пропускания. Кристалл-анализатор 4 будет отражать только те рентгеновские лучи, которые лежат в угловой области его собственной КДО. Поэтому здесь имеет значение не положение образца, а направление дифрагированного пучка. Таким образом, проблема эксцентриситета образца отсутствует. Для получения точного значения угла рассеяния нулевой угол ($2\theta = 0$) может быть определён очень точно кристаллом-анализатором. Этот метод применим к целому ряду материалов (совершенных монокристаллов и поликристаллических образцов), потому что он требует только одного измерения. Неопределённость анализа различ-

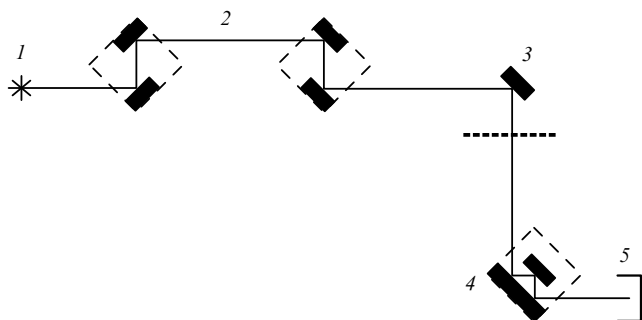


Рис. 16. Схема четырёхкристального дифрактометра [190]: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — монохроматор Бартельса, 3 — образец, 4 — анализатор, 5 — детектор.

ных объёмов (возможная при изменении положения образца для второго измерения угла дифракции) исключается, а первичный пучок имеет малую спектральную расходимость. Здесь точность определения параметра решётки сравнима с точностью метода Бонда, однако дифрактометр требует высококачественного прецизионного гониометра и тщательной юстировки [3, 191–193].

3.3. Метод обратного рассеяния

Обратное рассеяние (ОР) впервые было рассмотрено с точки зрения динамической теории дифракции рентгеновских лучей на совершенном кристалле Корой и Матсушитой в 1972 г. [194]. Уже в этой ранней работе отмечались две интересные особенности ОР: при приближении брэгговского угла к 90° спектральная полоса пропускания кристалла резко уменьшается, в то время как ширина его КДО резко увеличивается ($\Omega = (2|\chi_{hr}|)^{1/2}$). Таким образом, открывается возможность создать на основе ОР рентгеновскую светосильную оптику с высоким энергетическим разрешением. В дальнейшем появилось большое количество публикаций, посвящённых использованию ОР рентгеновских лучей в рентгеновской оптике высокого разрешения, метрологии, а также для структурной характеристики различных кристаллических объектов [195–197].

Как следует из уравнения Вульфа–Брэгга, чувствительность рентгеновской дифракции к изменению величины межплоскостного расстояния пропорциональна $\tan \theta$. Поэтому уже в 1970-х годах появились работы по прецизионному определению параметра решётки с использованием брэгговских углов, приближающихся к 90° [198–201]. В этих работах использовался двухкристальный дифрактометр, на котором кристаллы были расположены в параллельной ($n, -n$) или квазипараллельной ($n, -m$) геометрии, таким образом устраняя дисперсию, особенно заметную при больших углах Брэгга. Позднее был создан высокоугловой двухкристальный рентгеновский дифрактометр (HADOX) [202–205], способный обеспечить относительную точность 10^{-6} . Метод оказался полезен при изучении структурных фазовых переходов в кристаллах KMnF_3 [206], SrTiO_3 [207, 208], для исследования блочной структуры в кристаллах BaTiO_3 [209–211] и изучения деформации в кристаллах кремния при низких температурах [212]. Авторы работы [204] считают, что если при $\theta = 79^\circ$ можно достичь относительной точности измерения параметра решётки кремния порядка 10^{-7} , то для $\theta = 89,99^\circ$ следует ожидать точности $\sim 10^{-10}$.

Длина волны λ_c , соответствующая центру спектральной области обратного рассеяния, даётся выражением

$$\lambda_c \approx 2d \left(1 - \frac{d^2}{2} - w \right). \quad (29)$$

Уравнение (29) является общим условием брэгговского обратного рассеяния, которое включает в себя не только отклонение от точного угла нормального отражения $\Delta = \pi/2 - \theta \ll 1$, но также и коррекцию рефракции w . Из-за d^2 -зависимости в (29) отклонение от точного условия нормального отражения даже на малый угол, например, $\Delta \approx 0,1$ мрад, изменяет длину волны отражённого излучения всего на $5 \times 10^{-9} \lambda_c$. Следовательно, для случая, когда $\Delta \leq (2|\chi_{hr}|)^{1/2}$, параметр решётки мало чувствителен к углу Брэгга. По-видимому, поэтому в работах [122, 213], использовавших метод Бонда, не удалось получить точность определения параметра решётки лучше 10^{-6} . Если $\Delta \leq (2\varepsilon)^{1/2}$, где ε — требуемая относительная погрешность измерений, то простое соотношение $\lambda_c = d(1 - w)$ действительно даже для относительно грубых угловых настроек. Например, $\Delta \leq 100$ мкрад обеспечивает относительную неопределённость $\varepsilon \approx 10^{-8}$. Это свойство используется для "переноса" межплоскостного расстояния d в масштаб прибора, который выбирает и измеряет длины волн рентгеновского излучения [195, 196, 214]. Ясно, что прецизионность определения параметров решётки исследуемого кристалла напрямую зависит от того, с какой точностью определена длина волны падающего на образец пучка.

В работах [214, 215] в качестве эталона длины использовалось γ -излучение ^{57}Fe . Напомним, что длина волны γ -излучения ^{57}Fe ($\lambda_M = 0,86025474 \text{ \AA}$) была измерена с относительной точностью 2×10^{-7} [174]. В качестве устройства, способного изменять рабочую длину волны (λ -метр), был выбран кремниевый моноблочный монохроматор с прорезанным каналом. Использовался симметричный рефлекс (777). Если длина волны излучения на выходе λ -метра (2) (рис. 17) совпадает с λ_M , то когерентно возбуждаются ядра ^{57}Fe в фольге $\alpha\text{-Fe}$ (3), установленной за λ -метром. Возбуждённые ядра испускают когерентные мёссбауэровские фотоны в прямом направлении [216, 217]. Детектор (4), полупрозрачный кремниевый лавинный фотодиод [218] с временным разрешением 0,7 нс, размещался сразу после λ -метра на расстоянии 6 м от кристалла. Прошедшее излучение отражалось от кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и поступало в детектор через 40 нс, что позволяло легко отличить отражённый импульс от падающего. Для определения параметров решётки сапфира измерялся угол поворота ψ_{hki} λ -метра, при котором он "выбирает" рентгеновские лучи, соответствующие обратному отражению рефлекса (hki) сапфира, и реперный угол ψ_M , под которым образец

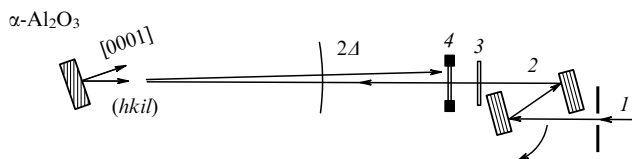


Рис. 17. Схема экспериментальной установки для измерения параметров решётки сапфира: 1 — пучок СИ, 2 — λ -метр (кристалл Si с прорезанным каналом), 3 — фольга $\alpha\text{-Fe}$, 4 — детектор (полупрозрачный кремниевый лавинный фотодиод) [214, 215].

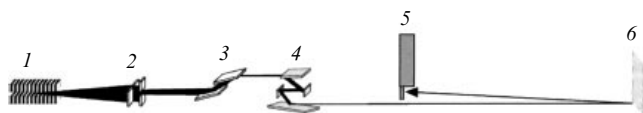


Рис. 18. Схема экспериментальной установки для измерения параметра решётки Ge: 1 — встроенный элемент накопительного кольца синхротрона, 2 — система щелей, 3 — предварительный монохроматор СИ, 4 — высокоразрешающий монохроматор, 5 — детектор, 6 — набор исследуемых кристаллов Ge [220].

отражает излучение Мёссбауэра. Были измерены параметры решётки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в температурном диапазоне от 4,5 до 374 К с относительными погрешностями ниже 6×10^{-6} . Такая точность более чем на порядок ниже ожидаемой 10^{-7} , которая является теоретическим пределом использованной экспериментальной техники. Основными источниками ошибок являлись большая угловая расходимость пучка на выходе λ -метра и дефекты кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также температурные колебания внутри экспериментальной станции во время измерений [214, 215].

В работах [219–222] переменным параметром являлась энергия рентгеновского излучения, измеряемая многокристалльным монохроматором высокого разрешения, откалиброванным по совершенному кристаллу кремния, использованного в качестве эталона, с параметром решётки $a = 5,43101901 \text{ \AA}$ [223].

Например, в работе [220] монохроматор состоял из двух монокристаллических кремниевых блоков с прорезанными каналами, вложенными (угнездванными) друг в друга [224] ($\Delta E = 1,0 \text{ мэВ}$, что соответствует $\Delta a/a = 4,6 \times 10^{-8}$) (рис. 18). Настройка энергии выполнялась поворотом внутреннего блока относительно внешнего.

Угол Брэгга был равен $89,986^\circ$. Энергия рентгеновского излучения $E = 21,56 \text{ кэВ}$, и использовались отражения (5 1 19) и (7 7 17), соответствующие одному и тому же углу Брэгга. Ошибка в определении параметра решётки германия не превышала $\pm 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}$, что соответствует $\delta a/a \approx \pm 3,5 \times 10^{-7}$.

Используя монохроматор высокого разрешения с полосой пропускания $\Delta\lambda/\lambda \approx 4 \times 10^{-8}$, состоящий из шести кристаллов кремния [225], авторам работ [221, 222] удалось определить параметр решётки алмаза с уникально высокой относительной точностью, равной $1,2 \times 10^{-8}$.

4. Дифрактометрические методы определения параметров решётки

4.1. Метод двух компланарных рефлексов

Авторы работы [226] предложили определять величину параметра решётки кристаллов кубической сингонии по углу Ψ_0 (рис. 19) между дифракционными максимумами, соответствующими двум компланарным рефлексам (т.е. рефлексам, для которых плоскости дифракции совпадают), при условии, что разница углов падения рентгеновского пучка на исследуемый кристалл для них достаточно мала ($\Psi_0 < 1^\circ$). Ясно, что поворот образца на столь малый угол не должен ухудшить локальность метода.

Справедливо соотношение

$$\Psi_0 = \varphi_{1,2} - |\theta_1 - \theta_2|, \quad (30)$$

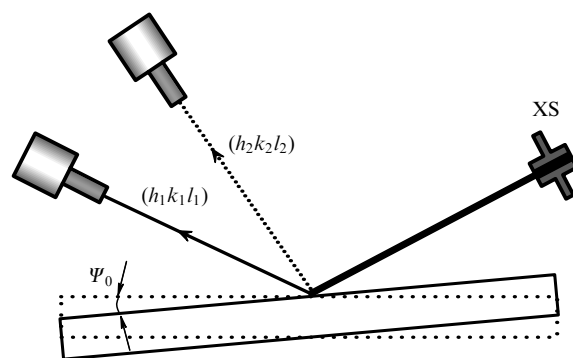


Рис. 19. Схема компланарной дифракции для двух рефлексов $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$. Ψ_0 — угловое расстояние между дифракционными максимумами, XS — щель, формирующая размер монохроматического рентгеновского пучка.

где θ_1 и θ_2 — брэгговские углы, соответствующие отражающим плоскостям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, $\varphi_{1,2}$ — угол между этими плоскостями.

Для определения параметра решётки кристалла кубической сингонии достаточно измерить угол Ψ_0 . Точность метода определяется формулой

$$\frac{\delta a}{a} = \varepsilon(\delta\Psi_0), \quad (31)$$

где $\delta\Psi_0$ — точность измерения углового расстояния между дифракционными максимумами, а параметр $\varepsilon = |\tan\theta_1 - \tan\theta_2|^{-1}$ отражает прецизионность метода.

Метод требует введения поправки на рефракцию [226]. Точность определения абсолютной величины параметра решётки зависит от точности юстировки исследуемого образца. Юстировка облегчается, если вектор дифракции одного из рефлексов практически совпадает с азимутальной осью дифрактометра, лежащей в плоскости дифракции. Тогда вращение образца вокруг этой оси, необходимое для юстировки второго рефлекса, не приведёт к разъюстировке первого. Поэтому методом последовательных приближений обычно удаётся добиться достаточно точной юстировки кристалла [227]. При определении относительного изменения параметра кристаллической решётки (например, по площади или вдоль образца) к точности юстировки исследуемого кристалла не предъявляется жёстких требований. Так, в работе [178] изучалась гомогенность кристаллической пластины GaAs с ориентацией поверхности (111) с использованием двухкристального рентгеновского дифрактометра, излучения $\text{CuK}\alpha_1$, пары брэгговских асимметричных рефлексов (331)–(440) и симметричного рефлекса (333) германиевого монохроматора. Здесь угол φ между плоскостями (331) и (440) равен $13,26^\circ$, а соответствующие брэгговские углы составляют $36,44^\circ$ и $50,42^\circ$, $\Psi_0 = -0,72^\circ$, $\varepsilon = 2,12$. Поскольку расстояние между соответствующими дифракционными максимумами в данном эксперименте удалось определить с точностью не хуже, чем $0,8''$, ошибка в определении относительного изменения параметра решётки не превышала 8×10^{-6} .

Метод может быть использован для характеристики широкого класса кристаллов кубической сингонии, так как для любого излучения рентгеновского диапазона практически всегда найдётся одна или даже несколько пар компланарных рефлексов с достаточно малым угловым расстоянием между соответствующими дифрак-

ционными максимумами, чувствительных к малым изменениям параметра кристаллической решётки. Заметим, что вероятность обнаружения таких пар увеличивается с увеличением отношения a/λ .

Из формулы (30) следует, что для увеличения чувствительности метода желательна большая разница между брэгговскими углами θ_1, θ_2 . Но следует помнить, что необходимо учитывать хроматическую дисперсию между первым кристаллом (монокроматором) и образцом. Дисперсия зависит от разницы углов Брэгга θ_1, θ_2 . Таким образом, чтобы уменьшить дисперсию, требуется, чтобы разница между θ_1, θ_2 была небольшой. Этот вывод противоречит первому условию. В этом причина, почему не всегда легко выбрать две оптимальные отражающие плоскости [226].

В работах [228, 229] метод определения параметров кристаллической решётки с помощью двух компланарных рефлексов развит для кристаллов средних сингоний. KDP является кристаллом тетрагональной сингонии с параметрами решётки $a = b = 7,453 \text{ \AA}$, $c = 6,959 \text{ \AA}$, но с помощью рефлексов типа $\{h k 0\}$ (в данном случае (420) и (280)) возможно прецизионное определение относительной величины параметров $a = b$. Для изучения степени гомогенности образца KDP с ориентацией поверхности (110) в работе [228] использовались излучение $\text{CoK}\alpha_1$ и рефлексы (420) и (280). В отличие от геометрии эксперимента, показанной на рис. 19, где оба дифрагированных пучка находятся с одной стороны первичного пучка, здесь дифрагированные пучки расположены по разные его стороны. При этом $\varepsilon = (\tan \theta_1 + \tan \theta_2)^{-1}$, а формула (30) принимает вид

$$\Psi_0 = (180^\circ - \varphi_{1,2}) - (\theta_1 + \theta_2). \quad (32)$$

Формирование падающего на образец рентгеновского пучка осуществлялось с помощью кристалла-монокроматора Ge с ориентацией поверхности (111), при этом использовалось сильно асимметричное отражение (311). Такой выбор монокроматора обеспечивает достаточно малую угловую расходимость падающего излучения в горизонтальной плоскости ($\sim 1,7''$) и позволяет осуществить практически бездисперсионную схему дифракции для рефлекса (420). Расстояние между дифракционными максимумами было определено с высокой точностью ($\delta\Psi_0 \approx 0,6''$), чему способствовало положение узкой КДО рефлекса (420) на склоне широкой КДО рефлекса (280). Для рефлексов (420) и (280) углы Брэгга соответственно равны $32,46^\circ$ и $81,76^\circ$. Следовательно, $\varepsilon = 0,1326$, и относительная точность определения параметра решётки кристалла KDP, согласно формуле (30), была не хуже 6×10^{-7} .

Авторами работы [229] были исследованы локальные вариации параметров решётки в тетрагональном кристалле парателлурита TeO_2 и тригональном кристалле лантан-галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$. С помощью найденных пар рефлексов на лабораторном источнике рентгеновского излучения была определена вариация параметра решётки a вдоль поверхности этих кристаллов. Относительная точность измерения составляла 4×10^{-6} при пространственном разрешении, равном 140 мкм .

В работе [185] описан дифрактометр высокого разрешения для относительного определения межплоскостных расстояний с использованием СИ. Монолитный

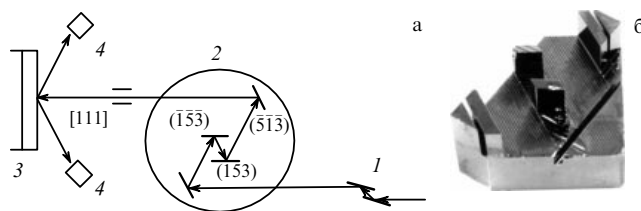


Рис. 20. (а) Схема дифрактометра для относительного определения межплоскостных расстояний с использованием СИ: 1 — предварительный монокроматор СИ, 2 — монолитный кремниевый монокроматор, 3 — образец, 4 — детекторы; (б) монолитный монокроматор 2 для длины волны $1,612607 \text{ \AA}$ [185] (см. текст).

кремниевый монокроматор, который использует отражения (513) , (153) , $(\bar{5}\bar{1}\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{5}\bar{3})$ в дисперсионной схеме $(+n, +n, -n, -n)$, формирует рентгеновский пучок с длиной волны $\lambda = 1,612607 \text{ \AA}$, угловой и спектральной расходимостью $0,1 \times 10^{-6}$ рад и $4,3 \times 10^{-6}$ соответственно. Эта длина волны удовлетворяет условию квазиодновременной дифракции Брэгга для рефлексов (513) и (153) исследуемого кристалла кремния с ориентацией поверхности (111) (рис. 20). Измеряемый угол Брэгга определяется формулой [180]

$$\theta = 90^\circ - \frac{\varphi_{1,2}}{2} - \frac{\Psi_0}{2}, \quad (33)$$

где $\varphi_{1,2}$ — угол между отражающими плоскостями (513) и (153) . Заметим, что выражение (33) эквивалентно формуле (32) при $\theta_1 = \theta_2 = \theta$.

Использование моноблочного кремниевого монокроматора для СИ с парами отражений (624) и (264) в антипараллельной схеме дифракции $(+n, -n, -n, +n)$ с $\lambda = 1,343819 \text{ \AA}$ (рис. 136) позволило авторам работы [180] достичь относительной точности измерения на кристалле кремния $\sim 10^{-8}$. За счёт использования больших брэгговских углов ($\theta = 82,03^\circ$) в кремниевом монокроматоре СИ с парами рефлексов (1002) и (1020) ($\lambda = 1,055 \text{ \AA}$) авторам работ [230–234] удалось довести относительную точность метода до $\delta a/a = 3 \times 10^{-9}$.

4.2. Метод Реннингера

Многоволновая (многолучевая) дифракция, в отличие от простого брэгговского (так называемого двухлучевого) отражения, имеет место, когда не одна, а несколько систем атомных плоскостей в кристалле одновременно находятся в положении, соответствующем дифракционному отражению падающего рентгеновского луча. На языке обратного пространства эффект возникает, когда две или более точек обратной решётки одновременно лежат на поверхности сферы Эвальда [235–237]. Геометрия эксперимента, впервые осуществлённого Реннингером [238], схематически показана на рис. 21. Кристалл устанавливается в положение, соответствующее брэгговскому двухлучевому отражению, например, симметричному S_1 от плоскостей $(h_1 k_1 l_1)$. Детектор с широко открытым окном на протяжении всего эксперимента остаётся неподвижным и настроенным на отражение S_1 . Затем кристалл вращается вокруг вектора дифракции отражения S_1 , не нарушая настройки на это отражение. При некотором азимутальном положении кристалла относительно падающего пучка кроме отражения от плоскостей $(h_1 k_1 l_1)$ возможно также отражение от другого семейства плоскостей $(h_2 k_2 l_2)$. Можно показать, что

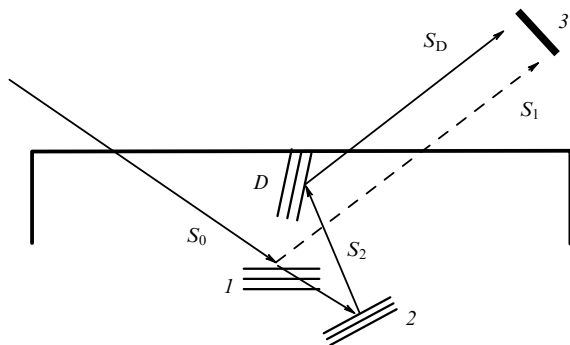


Рис. 21. Схема двойного отражения в монокристалле: 1, 2, D — отражающие плоскости $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_Dk_Dl_D)$ соответственно; S_0 , S_1 , S_2 и S_D — первичный пучок и лучи, отражённые от плоскостей $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_Dk_Dl_D)$; 3 — детектор (отражение S_1 соответствует запрещённому рефлексу $(h_1k_1l_1)$ и обозначено штриховой линией).

некоторое третье семейство плоскостей в кристалле $(h_Dk_Dl_D)$ оказывается в отражающем положении для отражённого луча S_2 , т.е. выполняется условие Брэгга для плоскостей $(h_Dk_Dl_D)$ (см. рис. 21). Другими словами, в этом случае наблюдается явление двойного отражения: пучок, сначала отражённый от плоскостей $(h_2k_2l_2)$ в направлении S_2 , затем отражается от плоскостей $(h_Dk_Dl_D)$ в направлении S_D . Таким образом, дважды отражённый пучок S_D распространяется в том же направлении, что и S_1 , испытавший обычное, однократное отражение, причём индексы отражений связаны друг с другом равенствами

$$h_1 = h_2 + h_D, \quad k_1 = k_2 + k_D, \quad l_1 = l_2 + l_D. \quad (34)$$

Реннингер назвал это явление "окольным возбуждением" (Umweganregung).

Обычно выбирают первичное отражение, интенсивность которого очень мала или которое запрещено пространственной группой кристалла. Его интенсивность определяет фоновую интенсивность дифракции, которая должна быть низкой. В результате азимутального вращения условия дифракции последовательно удовлетворяются для других плоскостей и типичная дифрак-

ционная картина состоит из системы многоволновых максимумов (отражений) (рис. 22). Она содержит информацию, получаемую от разных кристаллографических направлений, из которой можно определить параметры элементарной ячейки с хорошей точностью. В многоволновой дифракции участвуют три или более лучей, дифрагированных и перенаправленных разными наборами плоскостей внутри кристалла (по сравнению с двумя лучами при "нормальной" дифракции); условия для многоволновой дифракции более критичны, чем для дифракции Брэгга, дифракционные пики соответственно более узкие и в результате могут быть измерены с повышенной точностью.

Азимутальное положение многоволнового дифракционного пика φ является функцией длины волны излучения и параметров кристаллической решётки. Есть две азимутальные позиции, обычно называемые "вход-выход" и "выход-вход", в которых возбуждается то же вторичное отражение S_2 : $\varphi_1 = \alpha - \beta$ и $\varphi_2 = \alpha + \beta$ (α — угол между вектором \mathbf{p} и дифракционной плоскостью первичного отражения). Процедура точного определения параметров решётки основана на измерениях обеих позиций.

Для простоты в качестве векторов обратной решётки для первичного и вторичного отражений используются векторы \mathbf{g} и \mathbf{p} ; векторы \mathbf{p}_n и \mathbf{p}_p являются перпендикулярной и параллельной вектору \mathbf{g} компонентами вектора \mathbf{p} . Для данной длины волны модули векторов \mathbf{g} , \mathbf{p} , \mathbf{p}_n и \mathbf{p}_p — функции параметров решётки и миллеровских индексов. Для определения параметров решётки и индексирования дифрактограмм можно воспользоваться формулой [236, 239, 240]

$$\cos \beta = \frac{(p^2 - p_p g)^{1/2}}{2p_n [(1/\lambda)^2 - (g^2/4)]^{1/2}}. \quad (35)$$

Однако, прежде чем начать процедуру определения параметров решётки, многократная дифракционная картина должна быть проиндексирована. Принцип метода индексации известен как метод эталонного вектора [236, 239, 240]. Компьютерная программа UMWEG [241, 242] может быть очень полезна в довольно сложных вычислениях и в графическом представлении многоволновой

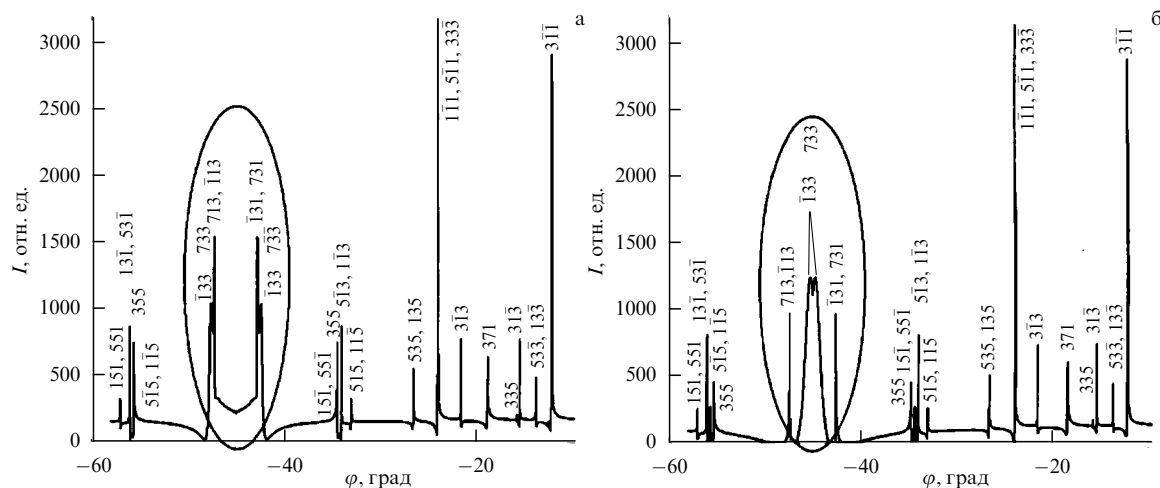


Рис. 22. Рассчитанная дифрактограмма для кристаллов $\text{Cd}_{0.96}\text{Hg}_{0.04}\text{Te}$ ($a = 6,4814 \text{ \AA}$) (а) и $\text{Cd}_{0.79}\text{Hg}_{0.21}\text{Te}$ ($a = 6,47802 \text{ \AA}$) (б) при $T = 20^\circ\text{C}$. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha_1$ [245] (см. текст).

дифракции. Другой аналитический метод индексирования многоволновых дифракционных картин был описан Кшевецким и др. [243].

Формула (35) справедлива для всех кристаллических сингоний. На практике, однако, она используется в основном для кубических кристаллов, и для адаптации метода к другим (прямоугольным) системам необходим особый подход [244]. Для кристаллов кубической сингонии

$$a = \frac{\lambda(p^2 - p_{pg})}{2p_n \cos \theta_G \cos \beta}, \quad (36)$$

где угол θ_G является углом Брэгга первичного отражения и a является параметром решётки.

Дифференцирование (36) приводит к выражению

$$\frac{\delta a}{a} = \tan \theta_G \Delta \theta_G + \tan \beta \Delta \beta. \quad (37)$$

Поскольку угол θ_G один и тот же для всех многократных дифракций, связанных с первичным отражением, отношение $\delta a/a$ зависит от наличия вторичного отражения через угол β . Поэтому многократная дифракция с малым β предпочтительнее для точного измерения a .

На рисунке 22 представлены участки дифрактограмм для соединения $Cd_{1-x}Hg_xTe$ с различным составом (x) [245]. Для качественного и количественного анализа дифрактограмм была использована программа UMWEG-98 [241]. Видно, что положение пары "зеркальных" (вход-выход и выход-вход) пиков $(\bar{1}33)/(733)$ и $(133)/(\bar{7}\bar{3}\bar{3})$ (выделены овалом) чувствительно к изменению параметра решётки.

Метод многоволновой дифракции Реннингера позволяет определять абсолютные величины параметров кристаллической решётки с относительной точностью $\delta a/a \sim 10^{-5} - 10^{-6}$. Например, в работе [246] были определены параметры решётки алмазной пластины и крупных легированных кристаллов кремния и германия. Получены средние значения, основанные на измерениях от восьми до двенадцати отражений и их стандартные отклонения для алмаза ($a = 3,566986 \text{ \AA}$, $\delta a/a = 2,6 \times 10^{-6}$), кремния ($a = 5,430941 \text{ \AA}$, $\delta a/a = 2 \times 10^{-6}$) и германия ($a = 5,657820 \text{ \AA}$, $\delta a/a = 1,6 \times 10^{-6}$).

Метод Реннингера с использованием СИ помог получить важную информацию о параметрах решётки для гетероэпитаксиальных слоёв $Al_{0,304}Ga_{0,172}In_{0,524}As$, выращенных на подложках InP [247], и деформации плёнки InAs на подложках GaAs [248, 249]. Авторы работы [250] исследовали деформацию в моноклинном кристалле MBANP ($C_{13}H_{13}N_3O_2$), вызванную электрическим полем, и смогли определить четыре пьезоэлектрических коэффициента.

5. Интерференционный метод определения межплоскостных расстояний

Рентгеновская интерферометрия — относительно новое направление в современной экспериментальной физике. Метод продемонстрировал поистине уникальные возможности в различных областях изучения конденсированных сред: измерения фундаментальных физических констант, оптических констант в области жёсткого ($E = 10 - 100 \text{ кэВ}$) рентгеновского излучения, прецизионном измерении параметра кристаллической решётки, изучении структурных дефектов в почти совершенных монокристаллах, а также в рентгеновской фазоконтрастной микроскопии [251 – 253].

Фундаментальные физические константы, такие как постоянная Авогадро, соотношения постоянной Планка и массы нейтрона, длины волн характеристических рентгеновских спектров атомов и гамма-квантов, могут быть определены с использованием совершенных кристаллов кремния. Но для этого необходимо точное знание его параметра решётки. Из-за связи между фундаментальными константами и другими чётко определёнными физическими константами относительная точность измерения параметра решётки Si должна быть не хуже чем 10^{-8} , а в некоторых случаях (например, для определения постоянной Авогадро [254]) — приближаться к 10^{-9} .

Харт [255] одним из первых показал, что трёхкристальный лауэвский рентгеновский LLL-интерферометр потенциально может использоваться для прецизионного определения межплоскостного расстояния кристаллической решётки. Он состоит из трёх пластин S, M и A, перпендикулярных общему основанию, изготовленных из монокристаллического блока кремния (рис. 23а). Пу-

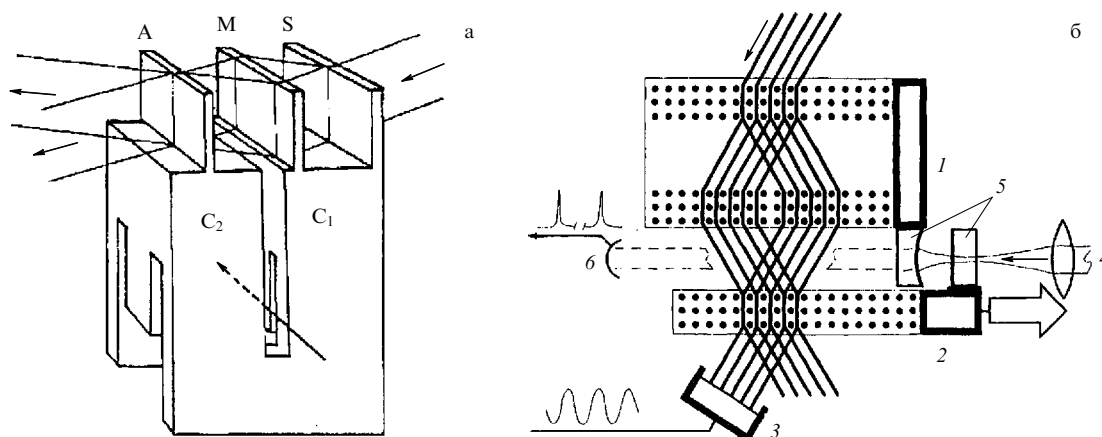


Рис. 23. (а) Схема сканирующего интерферометра Харта [251]: S, M — расщепитель и зеркало на неподвижной части C_1 интерферометра, A — анализатор на его подвижной части C_2 (стрелкой показано место приложения нагрузки). (б) Схема рентгенооптического интерферометра: 1, 2 — неподвижная и подвижная части интерферометра соответственно, 3 — детектор, 4 — лазерный пучок, 5 — зеркала, образующие оптический интерферометр Фабри – Перо, 6 — фотоэлектронный умножитель [260].

чок рентгеновских лучей падает на расщепитель S, после которого прошедший и дифрагированный пучки в результате дифракции на зеркале М соединяются на кристалле-анализаторе А. В результате их интерференции возникает рентгеновская стоячая волна с периодом, равным межплоскостному расстоянию d . Если интерферометр изготовлен из высокосовершенного монокристаллического блока, рентгеновское излучение испытает незначительное поглощение в кристалле-анализаторе. Если же кристалл-анализатор смещён относительно блоков S, М в направлении вектора дифракции на расстояние $d/2$, то пучности стоячей волны "попадут" на атомные плоскости анализатора, в результате чего излучение испытает сильное поглощение. При сканировании анализатора в направлении вектора дифракции детектор зафиксирует осциллирующее изменение интенсивности излучения с периодичностью, равной d .

Описываемый интерферометр является ахроматическим прибором, так как условия для минимума и максимума интенсивности не зависят от длины волны. Это обстоятельство легло в основу предположения о том, что параметр кристаллической решётки может быть измерен подсчётом числа полос трансляционного муара на единицу длины — в этом случае знания длины волны рентгеновского излучения не требуется.

В сканирующем интерферометре [255–257] картина трансляционного муара формируется перемещением анализатора относительно стоячей волны. Интерферометр использует упругость материала кремния, необходимую для обеспечения параллельного и прямолинейного движения одной кристаллической части интерферометра по отношению к неподвижной его части, и изготовлен так, что его анализатор связан с блоком кремния, несущим расщепитель и зеркало (рис. 23а), двумя переключками. Сканирующий интерферометр обеспечивает превосходную стабильность и отсутствие люфта при перемещении анализатора.

Точность абсолютного измерения может быть улучшена по сравнению с результатами, полученными традиционными методами, либо если длина волны излучения, используемого в эксперименте, известна с большей точностью, либо если выращен высококачественный стандартный монокристалл, межплоскостные расстояния которого были очень точно определены [258]. Эти две задачи могут быть решены с использованием комбинированной оптической и рентгеновской интерферометрии. Такая оригинальная концепция определения абсолютной величины межплоскостного расстояния кристаллической решётки непосредственно в единицах стандартной длины волны света была предложена и реализована в работах [259, 260].

В результате соединения рентгеновского и оптического интерферометров возможно одновременное измерение интенсивности рентгеновского и оптического пучков во время перемещения кристалла-анализатора. Одно из двух зеркал 5 оптического интерферометра Фабри–Перо (рис. 23б) прикреплено к неподвижному 1, а второе — к подвижному узлу 2 рентгеновского интерферометра. В качестве источника излучения обычно используется стабилизированный лазер 4, длина волны которого измерена с относительной точностью $\sim 10^{-10}$. Таким образом, смещение кристалла-анализатора измеряется в оптической и рентгеновской шкале, так что отношение $\lambda/2d$ выражается через отношение количе-

ства рентгеновских периодов n к количеству оптических периодов m , содержащихся в данном скане [261]:

$$d = \frac{m}{n} \frac{\lambda}{2} = \frac{(P + v)\lambda}{2}, \quad (38)$$

где P и v есть целая и дробная части отношения m/n .

Для того чтобы избежать подсчёта всех муаровых полос, достаточно определения дробной части v на заключительной стадии перемещения анализатора; увеличением длины перемещения (в работе [262] использовалась прогрессия 1, 10, 100, 1000, 5000 оптических периодов) достигается поэтапное повышение точности эксперимента. Вычисление дробной части может быть осуществлено с помощью методов фазовых шагов [263] или квадратурных сигналов [264].

Как следует из формулы (38), чем больше диапазон перемещения кристалла-анализатора, тем выше точность метода. Диапазон перемещения лимитируется плавностью и прямолинейностью перемещения в пределах нескольких нанометров. Кроме того, важно сохранять "тангаж" (поворот в плоскости поверхности анализатора) и "рысканье" (поворот в плоскости дифракции) в пределах нескольких нанорadian по всей длине сканирования. Также необходимо обеспечить хорошую видность картины муара, которая требует компромисса между противоположными требованиями максимального перемещения и жёсткости конструкции интерферометра. Жёсткость конструкции необходима для уменьшения ухудшающей видность вибрации до долей ангстрема.

Прогресс рентгеновской и оптической интерферометрии подразумевает постоянное развитие более мощных методов для более точного управления экспериментальными условиями, что приводит к увеличению диапазона смещения, уменьшению паразитных вращений и поперечных движений.

Увеличение диапазона сканирования, кроме увеличения точности измерений, даёт возможность исследовать большую область кристалла-анализатора, контролируя тем самым степень его совершенства, а также измеряя реальное среднее значение параметра решётки. Поэтому наиболее перспективным, по-видимому, является раздельный (двухблочный) рентгеновский интерферометр [265], используемый совместно с оптическим интерферометром [254, 266, 267]. Обеспечение его успешной работы является непростой задачей: неподвижные и подвижные его части должны быть съюстированы таким образом, чтобы вибрации и смещения не влияли на точность измерений.

В обзоре [253] предпринята попытка проследить последовательность усовершенствований метода, внесённых несколькими исследовательскими коллективами — участниками своеобразной научной эстафеты, — которые позволили подойти вплотную к решению важной проблемы метрологии — созданию нового стандарта длины.

В 2011 г. [268] и 2015 г. [269] были получены две величины межплоскостного расстояния кристалла кремния d_{220} при 20 °C: $d_{220} = 1,9201471267(67) \text{ \AA}$ и $d_{220} = 1,9201471198(34) \text{ \AA}$ с высокой степенью точности ($\delta a/a \approx 3,5 \times 10^{-9}$ и $\delta a/a \approx 1,75 \times 10^{-9}$ соответственно). Однако впоследствии было установлено [270], что для корректного определения постоянной Авогадро в эти величины необходимо ввести две поправки: на дифракцию лазерного луча [269] и на поверхностные напряжения

в кристалле-анализаторе (исследуемом образце) [254, 271, 272]. Тем не менее задачу определения параметра решётки кремния с неопределённостью $\sim 10^{-9}$, по-видимому, можно считать решённой.

6. Метод эталонов

Использование эталонного материала с известным параметром решётки для относительного определения параметра решётки кристаллов, безусловно, является привлекательным подходом, так как позволяет решить проблему неопределённости длины волны излучения. Бушер [273] впервые применил этот подход, нашедший в дальнейшем широкое распространение [2, 4, 274] благодаря наличию эталонных стандартов хорошего качества, например, кремния и германия.

Когда два кристалла имеют разные параметры решётки d_A и d_B , детекторы регистрируют двухкристалльную КДО кристалла-эталона и кристалла-образца при их различных угловых положениях (рис. 24). При этом угол поворота образца $\Delta\theta$ в два раза больше, чем разница в углах Брэгга двух кристаллов, так что если $\Delta d = d_A - d_B$ мало, то угловое разделение пиков $\Delta\theta$ определяется уравнением

$$\Delta\theta = 2 \tan \theta \frac{\Delta d}{d}. \quad (39)$$

Поскольку большинство сравнительных методов определяют разницу в углах дифракции $\Delta\theta$, точное значение длины волны является эффектом второго порядка по сравнению с разницей углов, если только она не станет большой [3].

В большинстве относительных методов используется брэгговская геометрия дифракции. Она имеет преимущества перед геометрией Лауэ, так как измерение может быть выполнено локально, т.е. параметры дифракции определяются состоянием решётки кристалла в очень малой области у поверхности кристалла в непосредственной близости от падающего пучка.

Возможны разнообразные варианты метода.

Метод двойного пучка позволяет реализовать схему тройного отражения для сравнения параметров решётки на основе двухосного дифрактометра [276, 277]. Устройство, предложенное авторами работы [276], состоит из

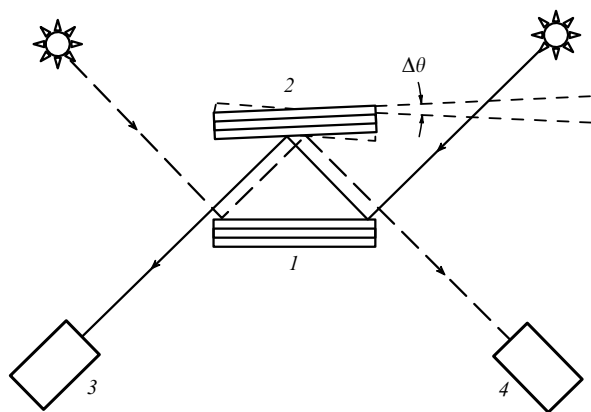


Рис. 24. Схема бездисперсионного дифрактометра с двумя источниками излучения и двумя детекторами: 1 — эталонный кристалл, 2 — исследуемый кристалл, 3 и 4 — детекторы [275].

образца и эталонного кристалла, расположенных в геометрии бездисперсионной дифракции и изготовленных из одного и того же материала, но отличающихся чистотой (или деформацией, стехиометрией, концентрацией точечных дефектов и т.п.). Разница в углах Брэгга образца и эталонного кристалла измеряется как угол между двукратно отражённым (эталон — образец) и трёхкратно дифрагированным пучком (эталон — образец — эталон). В работе [278] описан метод тройного отражения с использованием одного пучка.

Метод, который является модификацией трёхкристалльного метода, разработанного Бушером [273], использует асимметричное отражение первого кристалла для получения двух параллельных пучков, необходимых для осуществления одновременной бездисперсионной дифракции от эталонного и исследуемого кристаллов, размещённых на общей оси гониометра. Отражённые ими пучки дифрагируют на третьем кристалле (анализаторе) и регистрируются детекторами. По угловой разнице в положениях дифракционных пиков осуществляется относительное определение параметра решётки образца. Такое использование двух параллельных пучков обеспечивает высокую чувствительность ($\delta d/d \sim 3 \times 10^{-8}$), устраняет временную задержку измерений стандартных и неизвестных кристаллов и значительно уменьшает проблемы, связанные с температурным дрейфом и механической неустойчивостью. Метод был использован для изучения влияния концентрации изотопов на параметр решётки совершенных кристаллов германия [279]. Похожие конструкции дифрактометров описаны в работах [280–282].

В работе [275] представлен метод измерения разности параметров решётки неизвестного образца и стандартного эталонного кристалла с относительной точностью $\sim 10^{-9}$ с использованием двух источников излучения, освещающих одну область на исследуемом кристалле, и двух детекторов (см. рис. 24). Используемая экспериментальная установка требует нестандартного оборудования, тщательной многочасовой настройки и времени для достижения стабильных условий проведения измерений. Последние два обстоятельства, по-видимому, отпугнули потенциальных пользователей [4].

Метод определения параметра решётки с использованием двух рентгеновских пучков разной длины волны был предложен Кишино [283] и Поповичем [284]. В нём использовались характеристические линии $K\alpha_1$, $K\beta_1$ и два детектора. В работах [285–287] использовались линии дублета $CuK\alpha$. Благодаря этому изменению появилась возможность проводить исследования с одним детектором (рис. 25а). Параметр решётки определялся из

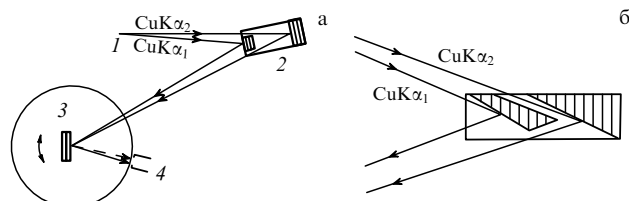


Рис. 25. (а) Схема эксперимента по относительному определению параметра решётки GaAs с использованием спектрального дублета $CuK\alpha$: 1 — источник излучения, 2 — германиевый монохроматор (эталон), 3 — образец GaAs [285]. (б) Усовершенствованная конструкция германиевого монохроматора [286].

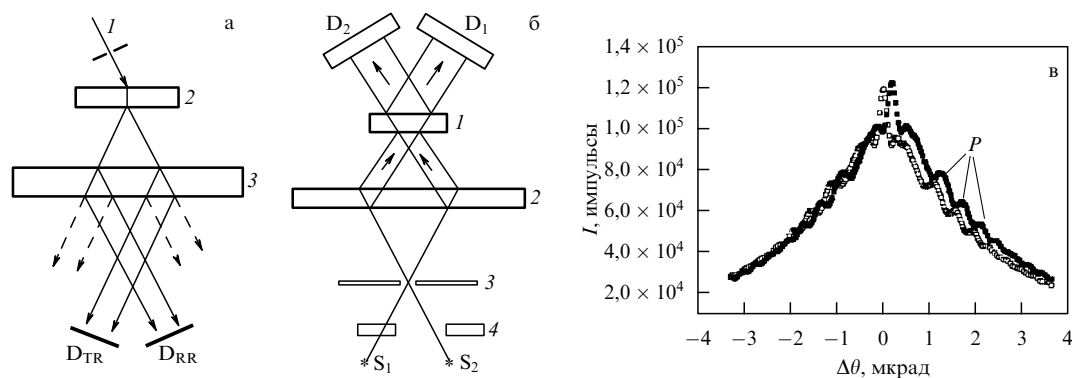


Рис. 26. Схемы двухкристалльных дифрактометров, использующих бездисперсионную симметричную дифракцию Лауэ. (а) 1 — монохроматический рентгеновский пучок, 2 — образец, 3 — эталон, D_{TR} и D_{RR} — детекторы, регистрирующие прошедший-дифрагированный и дважды дифрагированный пучки соответственно [290]; (б) S_1, S_2 — источники излучения, 1 — образец, 2 — эталон, D_1 и D_2 — детекторы, 3 — щель, 4 — затворы; (в) две КДО (рефлекс (440) кремния), зарегистрированные детекторами D_1 и D_2 (P — толщинные осцилляции) [295] (см. текст).

измерения углового расстояния между КДО образца и монохроматора, служившего эталоном.

Для относительного определения параметра кристалла GaAs в работе [286] использовался кристалл-монокроматор Ge, имеющий параметр решётки, близкий к параметру GaAs. Для того чтобы на выходе монохроматора получить пучки с малой угловой расходимостью, его рабочие поверхности были наклонены к дифракционной плоскости (444) так, чтобы угол скольжения первичного пучка был равен 5° (рис. 25б). Точность измерения параметра решётки составила $\delta a = 4 \times 10^{-5}$ Å, что соответствует $\delta a/a \sim 7 \times 10^{-6}$. Авторам работы [287] за счёт использования устройства точного позиционирования кристаллов и пропорционального позиционно-чувствительного детектора удалось улучшить точность и добиться величины $\delta a/a \sim 10^{-7}$.

Если распределение примесей в кристалле является неоднородным, то релаксация внутреннего напряжения возникает вблизи поверхности. Поэтому при использовании в экспериментах брэгговских схем дифракции деформации, связанные с поверхностными эффектами, должны быть хорошо известны. Полировка поверхности после резки подходящей пластины кремния должна быть проведена очень тщательно.

При использовании геометрии Лауэ влияние повреждений поверхности, которые невозможно полностью устранить травлением и полировкой, ничтожно мало, и межплоскостное расстояние, в отличие от геометрии Брэгга, в основном определяется не в приповерхностном слое кристалла, а в его объёме. Это объясняет появление большого количества работ по относительному определению параметра решётки, использующих бездисперсионные схемы дифракции в геометрии Лауэ [258, 274, 288–296].

В работе [290] сформированный монохроматором пучок 1 излучения $MoK\alpha_1$ (рис. 26а) направлялся на исследуемый кристалл 2. Прошедший и отражённый пучки дифрагируют на третьем (эталонном) кристалле 3, и интенсивности пучков TR (прошедшего и дифрагированного) и RR (дважды дифрагированного) измеряются двумя независимыми детекторами D_{TR} и D_{RR} . Во всех кристаллах используется симметричный рефлекс $Mo(220)$. Достигнута относительная точность 2×10^{-7} .

В 1994 г. была создана система относительного определения параметра решётки NIST (National Institute of

Standards and Technology, США) [291, 292, 294–296]. Конструкция компаратора NIST использует симметричную двухкристалльную бездисперсионную дифракцию в геометрии Лауэ, предложенную Хартом [274] и усовершенствованную авторами работ [258, 288, 289]. Компаратор NIST, схематично показанный на рис. 26б, имеет несколько особенностей, которые способствуют улучшению прецизионности относительного определения параметра решётки. Компаратор включает в себя два источника излучения (S_1, S_2), затворы 4 и два детектора D_1 и D_2 . Рентгеновские источники располагаются относительно первого (эталонного) кристалла 2 так, что кристалл отражает лучи, исходящие из обоих источников одновременно. При вращении второго кристалла (образца) 1 двухкристалльная кривая качания записывается поочередно первым и вторым детектором. Затворы позволяют записывать дважды дифрагированные КДО от одного источника без помех со стороны однократно дифрагированных лучей, излучаемых другим источником. Двухкристалльные КДО почти одинаковой толщины имеют тонкую структуру [297] (рис. 26в) — толщинные осцилляции (Pendellösung), — которую легко использовать для определения положения КДО с повышенной точностью. Типичная неопределённость относительного определения межплоскостного расстояния составляет $(5–10) \times 10^{-9}$, она включает статистический вклад $((3–9) \times 10^{-9})$ и три систематические компоненты: температуру кристаллов (от 3×10^{-9}), юстировку кристаллов (1×10^{-9}), локализацию кристаллов и траекторий рентгеновских лучей (3×10^{-9}) [296].

Компаратор NIST сыграл важную роль в международном проекте Avogadro [293, 298] и в определении абсолютной величины параметров решётки монокристаллического кремния, используемого для получения порошковых стандартных дифракционных материалов [293]. Также с его помощью была выявлена небольшая, но существенная чувствительность периода решётки к методу подготовки поверхности исследуемого кристалла, несмотря на то что измерения проводились в симметричной геометрии Лауэ [293].

7. Заключение

Из представленного обзора следует, что существует большое разнообразие методов, с помощью которых

параметры решётки кристаллических материалов могут быть измерены с использованием брэгговских отражений с очень высокой точностью. В большинстве случаев подходящий метод зависит от характера материала и конкретной цели исследования.

Наиболее широко используемым методом определения величины абсолютного параметра решётки монокристаллов является метод Бонда. Он оказался надёжным методом при определении абсолютных величин параметров решётки с относительной точностью 10^{-5} – 10^{-6} . Метод устраняет проблемы, связанные с неточной юстировкой образца и гониометра по отношению к падающему пучку, так как он требует измерения только относительных угловых положений образца. Поэтому ошибка в нулевом положении детектора не имеет значения. Плохо выполненная юстировка образца относительно оси гониометра приводит к сдвигу только положения дифрагированного пучка, но не угла, под которым пучок дифрагирует. Однако в этом случае существует проблема для неоднородных или деформированных образцов, потому что падающий пучок будет освещать разные области кристалла в двух его положениях, что приведёт к ошибке в определении параметра решётки. Кроме того, могут возникнуть проблемы с определением всех параметров решётки некубических кристаллов. В таких случаях требуется подготовка нескольких образцов или особый подход к решению проблемы.

Метод косселевских проекций является мощным инструментом для исследования структурных особенностей широкого класса кристаллических объектов. Это непревзойдённый метод рентгеновской микродифракции, сочетающий в себе хорошую локальность, прецизионность и информативность. По-видимому, методу можно приписать принцип "всё и сейчас", поскольку на дифрактограммах одновременно присутствует множество линий, соответствующих различным разрешённым рефлексам, удовлетворяющим геометрическим условиям эксперимента. Указанное обстоятельство выгодно отличает метод косселевских проекций от других известных рентгенодифракционных методов и открывает возможности проведения исследований различных анизотропных состояний кристаллической решётки в режиме реального времени (*in situ*-исследования).

При дальнейшем развитии экспериментальной техники (улучшении разрешения ПЗС-детекторов, совершенствовании рентгеновской оптики и т.д.) перед методом косселевских проекций открываются широкие перспективы использования для изучения быстропротекающих процессов, исследования нанобъектов и экспрессной характеристики кристаллов. Особенно интригующей возможностью является фокусировка интенсивного пучка СИ в микрометровое пятно, что, например, позволит точно определить деформацию в отдельных кристаллитах крупнозернистых материалов. Благодаря использованию современных синхротронных источников третьего и четвёртого поколения и цифровой обработке изображений метод косселевских проекций может вскоре пережить ренессанс высокоточного определения параметров решётки и исследования совершенства кристаллов.

Аналогично методу косселевских проекций при использовании метода Реннингера также можно измерить большое количество отражений. С его помощью могут

быть определены все параметры решётки, а не только один, как в методе Бонда. Метод Реннингера даёт возможность минимизировать ошибки, связанные с поглощением, смещением образца, неточностью в угловых положениях, измеренных детектором, и другие систематические ошибки, присущие большинству методов определения параметров решётки.

Метод Реннингера имеет "внутренний" критерий настройки образца, поскольку юстировка производится при азимутальном вращении монокристалла вокруг вектора дифракции первичного отражения. Очевидно, этот метод является одним из наиболее эффективных и информативных при определении деформации решётки и построении тензора деформации. Недостатком метода на сегодняшний день является сложная интерпретация (индексирование) многоволновых дифракционных картин, так что он менее популярен, чем метод Бонда.

Брэгговская дифракция с высоким спектральным разрешением при обратном рассеянии была успешно использована для измерения параметров решётки и длин волн рентгеновского излучения с высокой относительной точностью (10^{-6} – 10^{-8}). Из-за особенностей экспериментальной техники метод не получил широкого применения.

Для сравнительного прецизионного определения параметра решётки с относительной точностью 10^{-8} – 10^{-9} успешно использовались метод двух компланарных рефлексов и метод эталонов. Измерения, проведённые этими методами, позволяют характеризовать разброс параметра решётки коммерческого, почти идеального кремния зонной плавки как между отдельными слитками, так и внутри конкретного слитка. В частности, такие измерения необходимы для предварительной характеристики гомогенности материалов, используемых для создания эталонных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

Список литературы

- Schwarzenbach D et al. *Acta Cryst. A* **45** 63 (1989)
- Hart M J. *Cryst. Growth* **55** 409 (1981)
- Fewster P F J. *Mater. Sci. Mater. Electron.* **10** 175 (1999)
- Galdecka E, in *International Tables for Crystallography* Vol. C (New York: Wiley, 2006) p. 505
- Лисойван В И *Измерения параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре* (Новосибирск: Наука, 1982)
- Kossel W, Loeck V, Voges H Z. *Phys.* **94** 139 (1935)
- Kossel W Gött. *Nachr. Math. Naturwiss.* **1** 229 (1935)
- Kossel W, Voges H *Ann. Physik* **23** 677 (1935)
- Kossel W *Ann. Physik* **25** 512 (1936)
- Lonsdale K. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **240** 219 (1947)
- Yakowitz H J. *Appl. Phys.* **37** 4455 (1966)
- Tixier R, Waché C J. *Appl. Cryst.* **3** 466 (1970)
- Аристов В В, Шехтман В Ш, Шмытько И М *Кристаллография* **18** 706 (1973); Aristov V V, Shekhtman V Sh, Shmyt'ko I M *Sov. Phys. Crystallogr.* **18** 445 (1973)
- Пикарев А И, Чистяков Ю Д *Заводская лаборатория* **35** 1075 (1969)
- Dingley D J *Scanning* **1** 79 (1978)
- Langer E, Däbritz S *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **701** 2015 (2010)
- Лидер В В *Кристаллография* **56** 196 (2011); Lider V V *Crystallogr. Rep.* **56** 169 (2011)
- Borrmann G *Naturwissenschaften* **23** 591 (1935)
- Borrmann G *Ann. Physik* **27** 669 (1936)

20. Isherwood B J, Wallace C A *Nature* **212** 173 (1966)
21. Lamaze J P, Despujols J J. *Phys. E* **9** 41 (1976)
22. Castaing R, Ph.D. Thesis (Paris: Univ. de Paris, 1951)
23. Castaing R, Guinier A C. *R. Acad. Sci. Paris* **232** 1948 (1951)
24. Yakowitz H *The Divergent Beam (Kossel) X-Ray Method and Its Uses in Measuring Strain Contours in an Individual Grain of Fe-3 Weight Percent Si Transformer Sheet* (Washington, DC: National Bureau of Standards, 1973)
25. Frazer J Z, Keil K, Reid A M *Am. Mineral.* **54** 554 (1969)
26. Dingley D J, Ferran G *Micron* **8** 145 (1977)
27. Langer E et al. *Appl. Surf. Sci.* **179** 45 (2001)
28. Böhling M, Bauch J *Cryst. Res. Technol.* **42** 905 (2007)
29. Bouscaud D et al. *Ultramicroscopy* **115** 115 (2012)
30. Umeno M, Kawabe H, Shinoda G *Adv. X-Ray Anal.* **9** 23 (1966)
31. Mendelssohn M J, Milledge H J *Acta Cryst.* **A 55** 204 (1999)
32. Лидер В В, Рожанский В Н *ФТТ* **9** 3541 (1967)
33. Hejna J et al. *Scanning* **8** 177 (1986)
34. Ullrich H-J et al. *Mikrochim. Acta* **107** 283 (1992)
35. Däbritz S, Langer E, Hauffe W J. *Anal. At. Spectrom.* **14** 409 (1999)
36. Nikl M *Meas. Sci. Technol.* **17** R37 (2006)
37. Ullrich H *Mikrochim. Acta* **101** 19 (1990)
38. Berveiller S et al. *Mater. Sci. Forum* **490–491** 159 (2005)
39. Лидер В В, Чуховский Ф Н, Рожанский В Н *ФТТ* **19** 1231 (1977); Lider V V, Chukhovskii F N, Rozhanskii V N *Sov. Phys. Solid State* **19** 816 (1977)
40. Hanneman R E, Ogilvie R E, Modrzejewski A J. *Appl. Phys.* **33** 1429 (1962)
41. Kumakhov M A *X-Ray Spectrom.* **29** 343 (2000)
42. MacDonald C A *X-Ray Opt. Instrum.* **2010** 1 (2010)
43. Тернов И М, Михайлин В В *Синхротронное излучение. Теория и эксперимент* (М.: Энергоатомиздат, 1986)
44. Langer E et al. *Appl. Surf. Sci.* **252** 240 (2005)
45. Langer E, Haschke M, Däbritz S *Microchim. Acta* **161** 455 (2008)
46. Bortel G et al. *J. Synchrotron Rad.* **23** 214 (2016)
47. Ullrich H-J, Schlaubitz M, Friedel F *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **349** 269 (1994)
48. Bauch J et al. *Cryst. Res. Technol.* **34** 71 (1999)
49. Schetelich Ch, Brenner S, Geist V J. *Synchrotron Rad.* **5** 102 (1998)
50. Schetelich Ch et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **103** 236 (1995)
51. Glazer A M et al. *J. Synchrotron Radiat.* **11** 187 (2004)
52. Glazer A M *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **373** 20140232 (2015)
53. Bearden J A *Rev. Mod. Phys.* **39** 78 (1967)
54. Cohen E R, Taylor B N J. *Res. Natl. Bureau Stand.* **92** 85 (1987)
55. Ullrich H-J et al. *Krist. Tech.* **7** 1153 (1972)
56. Harris N J. *Mater. Sci.* **10** 279 (1975)
57. Weber S, Schetelich Ch, Geist V *Cryst. Res. Technol.* **29** 727 (1994)
58. Weber S J. *Appl. Cryst.* **30** 85 (1997)
59. Langer E, Kurt R, Däbritz S *Cryst. Res. Technol.* **34** 801 (1999)
60. Maurice C, Fortunier R J *Microscopy* **230** 520 (2008)
61. Gielen P et al. *J. Appl. Phys.* **36** 773 (1965)
62. Heise B H J. *Appl. Phys.* **33** 697 (1962)
63. Morris W G J. *Appl. Phys.* **39** 1813 (1968)
64. Harris N, Kirkham A J J. *Appl. Cryst.* **4** 232 (1971)
65. Biggin S, Dingley D J J. *Appl. Cryst.* **10** 376 (1977)
66. Brechbühl J, Bauch J, Ullrich H-J *Cryst. Res. Technol.* **34** 59 (1999)
67. Heise H J. *Appl. Phys.* **33** 938 (1962)
68. Lutts A, Gielen P J J. *Appl. Cryst.* **4** 242 (1971)
69. Spooner F J, Wilson C G J. *Appl. Cryst.* **6** 132 (1973)
70. Isherwood B J J. *Appl. Cryst.* **1** 299 (1968)
71. Isherwood B J, Wallace C A *Acta Cryst.* **A 27** 119 (1971)
72. Isherwood B J, Brown B R, Halliwell M A J. *Cryst. Growth* **54** 449 (1981)
73. Isherwood B J, Brown B R, Halliwell M A J. *Cryst. Growth* **60** 33 (1982)
74. Glass H L, Moudi L A J. *Appl. Cryst.* **7** 22 (1974)
75. Yakowitz H J. *Appl. Phys.* **43** 4793 (1972)
76. Morawiec A, Pesci R, Lecomte J S *Ceram. Trans.* **201** 163 (2008)
77. Morawiec A J. *Appl. Cryst.* **49** 322 (2016)
78. Bouscaud D et al. *J. Appl. Cryst.* **47** 1699 (2014)
79. Шехтман В Ш и др. *ДАН СССР* **205** 834 (1972)
80. Newman B A J. *Appl. Cryst.* **3** 191 (1970)
81. Imura T, Weissmann S, Slade J J (Jr.) *Acta Cryst.* **15** 786 (1962)
82. Berg H M, Hall E L *Adv. X-Ray Anal.* **18** 454 (1975)
83. Ellis T et al. *J. Appl. Phys.* **35** 3364 (1964)
84. Kalman Z H et al. *Metall. Trans. A* **19** 217 (1988)
85. Newman B A, Weissmann S J. *Appl. Cryst.* **1** 139 (1968)
86. Newman B A, Shrier A J. *Appl. Cryst.* **3** 280 (1970)
87. Koishi Y, Gillies D C *Am. Mineral.* **64** 211 (1979)
88. Aristov V V, Shmytko I M J. *Appl. Cryst.* **11** 662 (1978)
89. Lin A L, Donaghey L F J. *Electron. Mater.* **6** 383 (1977)
90. Лидер В В "Новые возможности применения дифракции широко расходящегося пучка рентгеновских лучей", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова, АН СССР, 1977)
91. Пинскер З Г *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах* (М.: Наука, 1974)
92. James R W *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays* (London: Bell, 1967); Пер. на русск. яз.: Джеймс Р *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей* (М.: ИЛ, 1950)
93. Lutts A J. *Appl. Cryst.* **6** 428 (1973)
94. Bond W L *Acta Cryst.* **13** 814 (1960)
95. Baker T W et al. *Adv. X-Ray Anal.* **11** 359 (1968)
96. Segmuller A *Adv. X-Ray Anal.* **13** 455 (1970)
97. Godwod K, Kowalczyk R, Szmíd Z *Phys. Status Solidi A* **21** 227 (1974)
98. Hubbard C R, Mauer F A J. *Appl. Cryst.* **9** 1 (1976)
99. Lukaszewicz K et al. *Krist. Tech.* **13** 561 (1978)
100. Bartels W J J. *Vac. Sci. Technol. B* **1** 338 (1983)
101. Grosswig S et al. *Cryst. Res. Technol.* **18** 501 (1983)
102. Schmidbauer M, Kwasniewski A, Schwarzkopf J *Acta Cryst.* **B 68** 8 (2012)
103. Shikata S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 111301 (2018)
104. Willoughby A F W, Driscoll C M H, Bellamy B A J. *Mater. Sci.* **6** 1389 (1971)
105. Nakajima M et al. *Appl. Phys. Lett.* **49** 1251 (1986)
106. Usuda K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L210 (1990)
107. Chen N F et al. *Rigaku J.* **13** 16 (1996)
108. Wokulska K et al. *Solid State Phenom.* **163** 264 (2010)
109. Paszkowski R et al. *Cryst. Res. Technol.* **48** 413 (2013)
110. Paszkowski R, Wokulska K, Dec J *Cryst. Res. Technol.* **52** 1600368 (2017)
111. Kucharczyk D, Niklewski T J. *Appl. Cryst.* **12** 370 (1979)
112. Ridou C, Rousseau M, Freund A J. *Phys. Lett.* **38** 359 (1977)
113. Horváth J, Kucharczyk D *Phys. Status Solidi A* **63** 687 (1981)
114. Pietraszko A et al. *Phase Transit.* **1** 99 (1979)
115. Pietraszko A, Tomaszewski P E, Lukaszewicz K *Phase Transit.* **2** 131 (1981)
116. Okada Y, Tokumaru Y J. *Appl. Phys.* **56** 314 (1984)
117. Бублик В Т, Коняева Е П, Смирнов И С *Заводская лаборатория* **42** 284 (1976)
118. Bublik V T, Wilke J, Pereversev A *Phys. Status Solidi A* **73** K271 (1982)
119. Ono F, Maeta H J. *Phys. Colloq.* **49** C8-63 (1988)
120. Haruna K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 2527 (1992)
121. Saotome T et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** 1267 (1998)
122. Giles C et al. *J. Synchrotron Rad.* **12** 349 (2005)
123. Ratuszna A et al. *Phys. Status Solidi A* **54** 739 (1979)
124. Kucharczyk D, Pietraszko A, Lukaszewicz K *Phys. Status Solidi A* **37** 287 (1976)
125. Åsbrink S, Wolcyrz M, Hong S-H *Phys. Status Solidi A* **87** 135 (1985)
126. Okada Y, Tokumaru Y, Kadota Y *Appl. Phys. Lett.* **48** 975 (1986)
127. Yasuami S et al. *J. Cryst. Growth* **100** 600 (1990)
128. Usuda K, Ando M J. *Appl. Phys.* **80** 1352 (1996)
129. Grosswig S, Härtwig J, Schellenberger U *Phys. Status Solidi A* **76** 241 (1983)
130. Dressler L, Griebner U, Kittner R *Cryst. Res. Technol.* **22** 1431 (1987)
131. Morozov A N, Bublik V T J. *Cryst. Growth* **75** 491 (1986)
132. Морозов А Н и др. *Кристаллография* **28** 776 (1983); Morozov A N et al. *Crystallogr. Rep.* **28** 458 (1983)
133. Morozov A N, Abaeva T V, Bublik V T *Cryst. Res. Technol.* **21** 613 (1986)
134. Бублик В Т и др. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **20** 364 (1984)

135. Бойко В М и др. *ФТП* **40** 769 (2006); Boiko V M et al. *Semiconductors* **40** 749 (2006)
136. Бублик В Ф и др. *Кристаллография* **18** 353 (1973); Bublik V F et al. *Sov. Phys. Crystallogr. Rep.* **18** 218 (1973)
137. Анастасьева Н А и др. *Кристаллография* **23** 314 (1978); Anastas'eva N A et al. *Crystallogr. Rep.* **23** 174 (1978)
138. Арефьев И С и др. *Кристаллография* **32** 460 (1987); Aref'ev I S et al. *Crystallogr. Rep.* **32** 267 (1987)
139. Pillukat A, Karsten K, Ehrhart P *Phys. Rev. B* **53** 7823 (1996)
140. Karsten K, Ehrhart P *Phys. Rev. B* **51** 10508 (1995)
141. Бойко В М и др. *ФТП* **40** 641 (2006); Boiko V M et al. *Semiconductors* **40** 621 (2006)
142. Бублик В Ф и др. *Кристаллография* **22** 1240 (1977); Bublik V F et al. *Crystallogr. Rep.* **22** 705 (1977)
143. Морозов А Н, Бублик В Ф, Ковальчук И А *Кристаллография* **31** 986 (1986); Morozov A N, Bublik V F, Kovalchuk I A *Crystallogr. Rep.* **31** 586 (1986)
144. Gaber A et al. *J. Appl. Phys.* **82** 5348 (1997)
145. Mullin J B et al. *J. Appl. Phys.* **47** 2584 (1976)
146. Гайдай Л И и др. *Электронная техника. Сер. 6* **2** 84 (1979)
147. Wilke J et al. *Cryst. Res. Technol.* **18** 787 (1983)
148. Бублик В Ф и др. *Кристаллография* **27** 1084 (1982); Bublik V F et al. *Crystallogr. Rep.* **27** 621 (1982)
149. Celotti G, Nobili D, Ostoja P *J. Mater. Sci.* **9** 821 (1974)
150. Wolcyrz M, Lukaszewicz K *J. Appl. Cryst.* **15** 406 (1982)
151. Kucytowski J, Wokulska K *Cryst. Res. Technol.* **40** 424 (2005)
152. Lefeld-Sosnowska M et al. *J. Phys. D* **34** A144 (2001)
153. Fewster P F, Willoughby A F W *J. Cryst. Growth* **50** 648 (1980)
154. Fujii K, Okada Y, Orito F *J. Appl. Phys.* **73** 88 (1993)
155. Kucytowski J, Wokulska K, Kazmierczak-Balata A *Thin Solid Films* **516** 8125 (2008)
156. Kazmierczak-Balata A et al. *J. Alloys Comp.* **481** 622 (2009)
157. Grosswig S et al. *Cryst. Res. Technol.* **18** K28 (1983)
158. Pihl C F, Bieber R L, Schwuttke G H *Phys. Status Solidi A* **17** 359 (1973)
159. Baker T W et al. *Nature* **210** 720 (1966)
160. Baker T W et al., AERE-R 5152, Atomic Energy Res. Establ., Harwell (Berkshire) (1969)
161. Burke J, Tomkeiff M V *Acta Cryst. A* **24** 683 (1968)
162. Burke J, Tomkeiff M V *J. Appl. Cryst.* **2** 247 (1969)
163. Gruber E E, Black R E *J. Appl. Cryst.* **3** 354 (1970)
164. Filscher G, Unangst D *Krist. Tech.* **15** 955 (1980)
165. Bradaczek H, Leps B, Uebach W Z. *Naturforsch. A* **37** 448 (1982)
166. Nemiroff M J. *J. Appl. Cryst.* **15** 375 (1982)
167. Berger H J. *J. Appl. Cryst.* **19** 34 (1986)
168. Grosswig S, Jäckel K-H, Kittner R *Cryst. Res. Technol.* **21** 133 (1986)
169. Hartwig J, Grosswig S *Phys. Status Solidi A* **115** 369 (1989)
170. Galdecka E *Acta Cryst. A* **49** 106 (1993)
171. Galdecka E *Acta Cryst. A* **49** 116 (1993)
172. Мильвидский А М *Методы исследования структур кристаллов. Фазовый анализ и прецизионные измерения параметра решетки. Лаб. практикум* (М.: Учеба МИСиС, 2005)
173. Härtwig J et al. *Phys. Status Solidi A* **125** 79 (1991)
174. Shvyd'ko Yu V et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 495 (2000)
175. Pacek P et al. *Solid State Phenom.* **130** 73 (2007)
176. Paszkowski R et al. *J. Cryst. Growth* **401** 327 (2014)
177. Bowen D K, Tanner B K *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography* (London: Taylor and Francis, 1998); Пер. на русск. яз.: Боуэн Д К, Таннер Б К *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* (СПб.: Наука, 2002)
178. Лидер В В *Заводская лаборатория* **74** 31 (2008)
179. Nakayama K et al. *Z. Naturforsch. A* **28** 632 (1973)
180. Zhang X et al. *J. Appl. Crystallogr.* **36** 188 (2003)
181. Блохин М А, Швейцер И Г *Рентгеноспектральный справочник* (М.: Наука, 1982)
182. Ando M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2410 (1989)
183. Usuda K et al. *J. Appl. Phys.* **69** 182 (1991)
184. Okada Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467–468** 1037 (2001)
185. Obaidur R M *J. Synchrotron Radiat.* **9** 28 (2002)
186. Berger H J. *J. Appl. Cryst.* **17** 451 (1984)
187. Solter W *Phys. Rev.* **24** 158 (1924)
188. Berger H, Christ B, Troschke J *Cryst. Res. Technol.* **17** 1233 (1982)
189. Härtwig J et al. *Phys. Status Solidi A* **142** 19 (1994)
190. Fewster P F *J. Appl. Cryst.* **22** 64 (1989)
191. Fewster P F, Andrew N L J. *J. Appl. Cryst.* **28** 451 (1995)
192. Fewster P F, Andrew N L J. *J. Phys. D* **28** A97 (1995)
193. Fatemi M *Acta Cryst. A* **61** 301 (2005)
194. Kohra K, Matsushita T Z. *Naturforsch. A* **27** 484 (1972)
195. Shvyd'ko Yu "X-ray resonators and other applications of Bragg backscattering", Report DESY-THESIS-2002-028 (Hamburg: DESY, 2002) <https://doi.org/10.3204/DESY-THESIS-2002-028>
196. Shvyd'ko Yu *X-Ray Optics. High-Energy-Resolution Applications* (Berlin: Springer, 2004)
197. Лидер В В *Кристаллография* **57** 705 (2012); Lider V V *Crystallogr. Rep.* **57** 628 (2012)
198. Sykora B, Peisl H Z. *Angew. Phys.* **30** 320 (1970)
199. Bottom V E, Carvalho R A *Rev. Sci. Instrum.* **42** 196 (1971)
200. Freund A, Schneider J J. *Cryst. Growth* **13–14** 247 (1972)
201. Okazaki A, Kawaminami M *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** 783 (1973)
202. Okazaki A, Ohama N J. *J. Appl. Cryst.* **12** 450 (1979)
203. Ohama N, Sakashita H, Okazaki A J. *J. Appl. Cryst.* **12** 455 (1979)
204. Okazaki A, Soejima Y *Acta Cryst. A* **57** 708 (2001)
205. Munakata K, Okazaki A *Acta Cryst. A* **60** 33 (2004)
206. Sakashita H, Ohama N, Okazaki A J. *Phys. Soc. Jpn.* **50** 4013 (1981)
207. Ohama N, Sakashita H, Okazaki A *Phase Transit.* **4** 81 (1984)
208. Sato M et al. *Phase Transit.* **5** 207 (1985)
209. Soejima Y et al. *Z. Kristallogr.* **195** 161 (1991)
210. Tomonaga N, Soejima Y, Okazaki A *Phase Transit.* **28** 51 (1990)
211. Onitsuka H et al. *Phase Transit.* **47** 93 (1994)
212. Kohno A et al. *Nuovo Cimento D* **19** 293 (1997)
213. Стецко Ю П, Кшевецкий С А, Михайлюк И П *Письма в ЖТФ* **14** 29 (1988); Stetsko Yu P, Kshevetskii S A, Mikhailiuk I P *Sov. Tech. Phys. Lett.* **14** 13 (1988)
214. Shvyd'ko Yu V et al. *J. Synchrotron Radiat.* **9** 17 (2002)
215. Lucht M et al. *J. Appl. Cryst.* **36** 1075 (2003)
216. Hastings J B et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 770 (1991)
217. Швыдько Ю В и др. *Письма в ЖЭТФ* **53** 69 (1991); Shvyd'ko Yu V et al. *JETP Lett.* **53** 69 (1991)
218. Baron A Q R *Hyperfine Interact.* **125** 29 (2000)
219. Wille H-C et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 285901 (2002)
220. Hu M Y et al. *Phys. Rev. B* **67** 113306 (2003)
221. Stoupin S, Shvyd'ko Yu V *Phys. Rev. Lett.* **104** 085901 (2010)
222. Stoupin S, Shvyd'ko Yu V *Phys. Rev. B* **83** 104102 (2011)
223. Mohr P J, Taylor B N *Rev. Mod. Phys.* **72** 351 (2000)
224. Toellner T S *Hyperfine Interact.* **125** 3 (2000)
225. Toellner T S, Alatas A, Said A H J. *Synchrotron Radiat.* **18** 605 (2011)
226. Isomae S et al. *J. Appl. Cryst.* **9** 342 (1976)
227. Лидер В В *Кристаллография* **39** 406 (1994); Lider V V *Crystallogr. Rep.* **39** 352 (1994)
228. Зозуля А В, Лидер В В, Ковальчук М В *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед.* (12) 28 (2002)
229. Благов А Е и др. *Кристаллография* **55** 1133 (2010); Blagov A E et al. *Crystallogr. Rep.* **55** 1074 (2010)
230. Zhang X et al. *AIP Conf. Proc.* **1234** 895 (2010)
231. Fujimoto H, Waseda A, Zhang X W *Metrologia* **48** S55 (2011)
232. Waseda A et al. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **64** 1692 (2015)
233. Waseda A et al. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **66** 1304 (2017)
234. Yang J et al. *AIP Conf. Proc.* **2054** 060016 (2019)
235. Терминасов Ю С, Тузов Л В *УФН* **83** 223 (1964); Terminusov Yu S, Tuzov L V *Sov. Phys. Usp.* **7** 434 (1964)
236. Chang S-L *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals* (Berlin: Springer-Verlag, 1984); Пер. на русск. яз.: Чжан Ш *Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах* (М.: Мир, 1987)
237. Yang C-Z, Hao J-M, Pei G-W *Rigaku J.* **17** 46 (2000)
238. Renninger M Z. *Phys.* **106** 141 (1937)
239. Cole H, Chambers F H, Dunn H M *Acta Cryst.* **15** 138 (1962)
240. Post B J. *J. Appl. Cryst.* **8** 452 (1975)
241. Rossmanith E J. *J. Appl. Cryst.* **32** 355 (1999)
242. Rossmanith E J. *J. Appl. Cryst.* **36** 1467 (2003)
243. Кшевецкий С А и др. *Укр. физ. журн.* **24** 1480 (1979)
244. Кшевецкий С А и др. *Укр. физ. журн.* **30** 1843 (1985)
245. Borchia M et al. *Proc. SPIE* **7008** 700819 (2008)

246. Hom T, Kiszenik W, Post B *J. Appl. Cryst.* **8** 457 (1975)
247. Sasaki J M et al. *J. Cryst. Growth* **172** 284 (1997)
248. Morelhão S L et al. *Microelectron. J.* **36** 219 (2005)
249. Freitas R O et al. *Phys. Status Solidi A* **204** 2548 (2007)
250. Avanci L H et al. *Phys. Rev. B* **61** 6507 (2000)
251. Hart M *Proc. R. Soc. Lond. A* **346** 1 (1975)
252. Siddons D P *AIP Conf. Proc.* **75** 236 (1981)
253. Лидер В В *УФН* **184** 1217 (2014); Lider V V *Phys. Usp.* **57** 1099 (2014)
254. Cavagnero G et al. *Metrologia* **41** 56 (2004)
255. Hart M *Brit. J. Appl. Phys.* **1** 1405 (1968)
256. Hart M, Siddons D P *Proc. R. Soc. Lond. A* **376** 465 (1980)
257. Bonse U, Lotsch H, Henning A J. *X-Ray Sci. Technol.* **1** 107 (1989)
258. Baker J F C, Hart M *Acta Cryst. A* **31** 364 (1975)
259. Deslattes R D *Appl. Phys. Lett.* **15** 386 (1969)
260. Deslattes R D, Henins A *Phys. Rev. Lett.* **31** 972 (1973)
261. Basile G et al. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **38** 210 (1989)
262. Bergamin A et al. *Eur. Phys. J. B* **9** 225 (1999)
263. Schwarzenberger D R, Chetwynd D G, Bowen D K *J. X-Ray Sci. Technol.* **1** 134 (1989)
264. Yacoot A, Kuetsgens U *Meas. Sci. Technol.* **23** 074003 (2012)
265. Bonse U, te Kaat E Z. *Phys.* **214** 16 (1968)
266. Becker P, Mana G *Metrologia* **31** 203 (1994)
267. Ferroglio L, Mana G, Massa E *Opt. Express* **16** 16877 (2008)
268. Massa E et al. *Metrologia* **48** S37 (2011)
269. Massa E et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44** 031208 (2015)
270. Fujii K et al. *Metrologia* **55** L1 (2018)
271. Quagliotti D et al. *Metrologia* **50** 243 (2013)
272. Melis C et al. *Metrologia* **53** 1339 (2016)
273. Buschert R C *Bull. Am. Phys. Soc.* **10** 125 (1965)
274. Hart M *Proc. R. Soc. Lond. A* **309** 281 (1969)
275. Buschert R C et al. *J. Appl. Cryst.* **16** 599 (1983)
276. Ando M, Bailey D, Hart M *Acta Cryst. A* **34** 484 (1978)
277. Häusermann D, Hart M *J. Appl. Cryst.* **23** 63 (1990)
278. Ковальчук М В, Ковьев Э К, Пинскер З Г *Кристаллография* **20** 142 (1975); Koval'chuk M V, Kov'ev E K, Pinsker Z G *Sov. Phys. Crystallogr.* **20** 81 (1975)
279. Buschert R C et al. *Phys. Rev. B* **38** 5219 (1988)
280. Larson B C *J. Appl. Phys.* **45** 514 (1974)
281. Baker J F C et al. *Solid-State Electron.* **19** 331 (1976)
282. Cembali F et al. *J. Appl. Cryst.* **25** 424 (1992)
283. Kishino S *Adv. X-Ray Anal.* **16** 367 (1973)
284. Popovic S J. *J. Appl. Cryst.* **4** 240 (1971)
285. Fukumori T, Futagami K, Matsunaga K *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** 1525 (1982)
286. Fukumori T, Futagami K *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 442 (1988)
287. Fukumori T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1976 (1997)
288. Becker P, Scyfried P, Siegert H Z. *Phys. B* **48** 17 (1982)
289. Siegert H, Becker P, Seyfried P Z. *Phys. B* **56** 273 (1984)
290. Kubena J, Holý V J. *J. Appl. Cryst.* **21** 245 (1988)
291. Kessler E G et al. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **99** 1 (1994)
292. Martin J et al. *Metrologia* **35** 811 (1998)
293. Kessler E G et al. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **48** 221 (1999)
294. Mana G, Palmisano C, Zosi G J. *J. Appl. Cryst.* **37** 773 (2004)
295. Hanke M, Kessler E G *J. Phys. D* **38** A117 (2005)
296. Kessler E G et al. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **122** 1 (2017)
297. Bonse U et al. *Phys. Status Solidi A* **43** 487 (1977)
298. Massa E et al. *Metrologia* **48** S44 (2011)

Precise determination of crystal lattice parameters

V.V. Lider

Federal Scientific Research Center Crystallography and Photonics,
Shubnikov Institute for Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
E-mail: lider@ns.crys.ras.ru, vallider@yandex.ru

Precision X-ray methods for absolute and relative determination of crystal lattice parameters (interplanar distances) are described and compared, including the X-ray divergent-beam (Kossel) technique, the Bond method, the Renninger method, the back reflection method, the interference method, and the method of standards. It is shown that for most of the considered methods, a relative accuracy of $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ for determining the lattice parameters is usually achievable, with the last two methods giving a much greater accuracy, at the level of $\sim 10^{-8} - 10^{-9}$.

Keywords: X-ray radiation, diffraction, Bragg angle, crystal lattice parameter, interplane distance

PACS numbers: 06.20.Jr, **07.85. – m**, 61.05.cp, **61.50. – f**

Bibliography — 298 references

Received 14 May 2019, revised 1 July 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (9) 971 – 994 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (9) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038599>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038599>