# О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДАЛЬНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ (EXAFS) В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО РАДИАЦИОННОЙ ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

### Г. Н. ЕРИЦЯН

Рассматривается возможность применения в радиационной физике твердого тела методики дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) для изучения локальных радиационных нарушений.

В радиационной физике твердого тела применяются известные методы измерений свойств твердых тел, такие как температурная зависимость эффекта Холла и электропроводности, оптическое поглощение в различных диапазонах спектра, электронный парамагнитный резонанс, теплопроводность, температурная зависимость времени жизни неосновных носителей тока и т. д. Эти методы позволяют в основном характеризовать электрофизические, оптические и рекомбинационные параметры твердых тел в результате их облучения и делать предположения о физической природе тех или иных радиационных дефектов по данным, носящим посредственный, непрямой характер.

Существующие «прямые» методы наблюдения радиационных изменений кристаллической структуры, такие как электронномикроскопический и рентгеноструктурный методы, малоэффективны для получения однозначных данных из-за различных ограничений размерного, ориентационного и другого хараятеров.

Поэтому важное значение имеет непосредственное наблюдение и измерение областей радиационных нарушений в кристаллах, облученных высокоэнергетичными частицами, поскольку эти области обладают весьма разными в различных своих частях свойствами, которые в литературе интерпретируются неоднозначным образом.

Даже самые простые радиационные дефекты в твердых атомарных телах, структура точечных дефектов, их формирование, кинетика накопления, отжиг и т. д. требуют более детального, непосредственного измерения и объяснения. Поэтому, по нашему мнению, необходимо привлечение более «прямой» методики измерения и интерпретации радиационных изменений в твердых телах, на основе которой можно с большой точностью определять размеры, форму, энергетическую структуру, концентрацию и другие важные параметры радиационных дефектов кристаллической решетки.

В настоящей работе предлагается в качестве такой методики применять EXAFS-измерение, успешно используемое в области рентгеновской спектроскопии твердых тел. Суть этой методики заключается в том, что рентгеновское поглощение далеко от основного края в коротковолновой части претерпевает определенные осцилляции, которые интерпретируются как тонкая структура поглощения.

В первых теоретических работах [1—4] с привлечением теорий ближнего и дальнего порядков показано, что эта тонкая структура появляется из-за суперпозиции фотоэлектронных волн, возникающих при поглощении рентгеновского излучения некоторым центральным поглощающим атомом и обратно рассеянных от близко расположенных окружающих его атомов, находящихся на ближайшей координационной сфере.

Дальнейшее развитие теории EXAFS [5] и экспериментов с использованием СИ показало, что из анализа полученных спектров с очень большой точностью можно определять локальную структуру вокруг поглощающего атома, например, расстояние между поглощающим и рассеивающим атомами ( $R_{AS}$ , с точностью до 1 пм), среднее отклонение от положения равновесия атомов S (с точностью до 0,5 пм), число (с точностью 15%), природу, распределение этих атомов и их температурную зависимость, а также судить о возможных источниках ошибок при применении указанной методики. В работах [6—8] показано, что точность методики обратно пропорциональна числу различных типов рассеивающих атомов.

Основные положения методики можно продемонстрировать, если представить осциллирующую часть коэффициента рентгеновского поглощения после ряда аппроксимаций через определяемые параметры [9]:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{1}{k} \sum_{S} N_S \frac{|f_S(\pi, k)|}{R_{AS}^2} \sin[2 k R_{AS} + \alpha_{AS}(k)] \exp(-\sigma_{AS}^2 k^2), \quad (1)$$

где  $\mu$ ,  $\mu_0$  — соответственно наблюдаемые коэффициенты поглощения при наличии рассеивающих атомов и без них,  $N_S$  — число рассеивающих атомов, находящихся на расстоянии  $R_{AS}$  от поглощающего атома,  $f_S$  амплитудная функция обратно рассеянных от рассеивающих атомов фотоэлектронных волн,  $\alpha_{AS}$  — их общее фазовое смещение,  $\sigma_{AS}^2$  — среднеквадратичное отклонение  $R_{AS}$ , k — фотоэлектронный волновой вектор, определяемый формулой

$$k = \left[\frac{2}{h^2} (E - E_0)\right]^{1/2} = \sqrt{0.26 (E - E_0)}.$$
 (2)

Необходимо отметить, что несмотря на теоретические трудности при вычислении этих величин, EXAFS можно достаточно детально описать с помощью эмпирических параметров фазового смещения и амплитудной функции. Такая методика анализа основывается на предположении, что тонкая структура сложной системы может быть представлена в виде суммы отдельных взаимодействий системы поглощающий атом—рассеивающий атом, а эти взаимодействия, в свою очередь, могут быть разложены на фазовые смещения и амплитудные функции. Указанные величины определяются с помощью преобразования Фурье или методом подгонки кривых, откуда вычисляются также длины связи и число рассеивающих атомов на ближайшей координационной сфере с идентификацией элементов, дающих вклад в EXAFS.

В работе [5] приводится процедура определения µ по экстраполяции кривой поглощения путем нормирования края поглощения (от низа края в сторону высоких энергий чуть дальше от края) на единицу. Таким образом, EXAFS можно прокалибровать по известному спаду коэффициента поглощения. В этом случае отпадает необходимость деления на µ<sub>6</sub>, при определении EXAFS.

Вычитание  $\mu_0$  из  $\mu$  (обычно называемое «фоновым вычитанием») вообще выполняется по разработанным правилам. Спектр поглощения выше края делится на несколько участков, каждый из которых подгоняется к полиному определенного порядка,  $k^2$  или  $k^3$ . Отдельные полиномы разграничиваются таким образом, чтобы они примыкали друг к другу в местах равного наклона в точках сшивания и при их комбинировании получалась бы кривая для  $\mu$ .

Другая неоднозначность при вычислении EXAFS-спектров связана с выбором  $E_0$  — энергии рентгеновского излучения, соответствующей нулевой энергии фотоэлектронов, который также действует на фазу анализируемых осцилляций. Однако неточность в выборе  $E_0$  мало влияет на общие результаты.

Наиболее важными величинами в уравнении (1), которые могут определяться с помощью фурье-преобразования, являются: 1) эффективное фазовое смещение ( $\alpha_{F,T}$ ) и 2) эффективная величина поглощения на единичный атом ( $M_{F,T}$ , наблюдаемая высота пика, умноженная на  $R^2_{AS}/N^2_S$ ). Разумным выбором составляющих можно найти соответствующее преобразование, при котором хорошо изолированные отдельные пики могут быть однозначно приписаны определенному типу атомов. В таком преобразовании а<sub>F. T.</sub> есть смещение положения Robs наблюдаемого пика от известного расстояния R<sub>45</sub> - «поглощающий атом-рассеивающий атом». Если один раз установить точно этот параметр, то его можно использовать для предсказания расстояний в неизвестных структурах. Аналогичным образом можно использовать трансформацию пика M obs, соответствующего N s идентичным рассеивающим атомам, при R 15 в известной модели для. предсказания числа атомов в неизвестных случаях. Для новой структуры число атомов N' может быть найдено из новой трансформации высоты пика M obs следующим образом:

$$N' = \frac{M_{obs}}{M_{obs}} \frac{R_{AS}^{\prime 2}}{R_{AS}^{2}} N.$$
(3)

Фактор

$$M_{F.\ T.} = \left(\frac{M_{obs} R_{AS}^2}{N}\right) \tag{4}$$

(вффективная величина на единичный атом) является вторым параметром, найденным по известной модели, который может использоваться для. предсказания неизвестной структуры с помощью фурье-трансформации. Таким образом, если выполнить EXAFS-измерения определенного вещества до и после облучения, то можно с высокой точностью определять  $\sigma_{AS}$  и  $R'_{AS}$ , т. е. изменение межатомного расстояния при смещении в результате облучения атомов из узла в междоузлие.

На рис. 1 и 2 приведены измеренные нами на источнике синхротронного излучения результаты EXAFS до и после облучения электронами





Рис. 1. Спектры EXAFS Ga и As в соединении  $GaAs_x P_{1-x}$  при x = 32%. Резкие подъемы соответствуют К-краям Ga и As (слева направо), а заметный пик в середине — К-краю германия, из которого изготовлен монохроматор.



с энергией 50 МэВ полупроводникового соединения  $GaAs_x P_{1-x}$  (x=32%) в диапазоне краев поглощения Ga и As, т. е. от 10 до 12 кэВ. Сравнение спектров на этих рисунках показывает, что в результате облучения спектры резко изменились как около K-краев, так и далеко от краев рентгеновского поглощения.

Соответствующая разработка данной методики измерений для задач радиационной физики твердого тела, которая уже начата в Ереванском физическом институте, позволит фактически выяснить структуру и физическую природу радиационных дефектов в кристаллических и аморфных твердых телах, независимо от рода материалов (металл, диэлектрик или полупроводник) и их композиционного состава (двойное, тройное, четверное и т. д. соединения). Необходимо только для каждого элемента подобрать соответствующий монохроматор для измерения данного *K*-края и его спектра EXAFS с учетом возможного смещения края в определенных соединениях. Универсальность и удобство этой методики очевидны хотя бы по сравнению с ЭПР-методикой, которая хорошо зарекомендовала себя при идентификации радиационных дефектов лишь в кремнии.

Набором достаточной статистики можно описать геометрическую структуру разупорядоченной радиацией области в веществе. При соответствующей отладке программ EXAFS по фазовому смещению фотоэлектронов можно выделить из спектров также скопления вакансий и дивакансий, что очень важно для разделения точечных, сложных дефектов и разупорядоченных областей с целью создания физической модели кластерных образований, учитывающей распределение простых дефектов и примесей.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. Ц. Аматуни и Р. М. Мурадяну за ценные указания, а также Ю. Р. Назаряну за помощь при измерении спектров.

Ереванский физический институт

Поступила 24.111. 1980-

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. de L. Kronig. Z. Phys., 75, 191 (1932).

2. А. И. Костарев. ЖЭТФ, 11, 60 (1941).

3. А. И. Козленков. Изв. АН СССР, Физика, 25, 957 (1961).

4. T. Shiraiwa et al. J. Phys. Soc. Japan, 12, 788 (1957).

5. F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern. Phys. Rev., B11, 4825 (1975).

6. S. P. Cramer et al. J. Am. Chem. Soc., 98, 8059 (1976).

7. P. A. Lee, G. Beni. Phys. Rev., B15, 2862 (1977).

8. J. B. Pendry. Phys. Rev., B11, 2795 (1975).

9. S. P. Cramer, K. O. Hodgson. SSRP Report No 77/07, July, 1977.

## ቡԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԿԼԱՆՄԱՆ ԵԶՐԻՑ ՀԵՌՈՒ ՆՈՒՐՔ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՄԵԹՈԴԻ (EXAFS) ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ ՊԻՆԴ ՄԱՐՄՆԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ՖԻԶԻԿԱՅՈՒՄ

#### 2. 1. 661-8841

Բերվում է ռենտգենյան կլանման եզրից հեռու նուրը ստրուկտուրայի չափման մեթոդի վերլուծությունը և հիմնավորվում է նրա կիրառման հնարավորությունը պինդ մարմնի ճառագայթային ֆիզիկայի ընագավառի հետազոտություններում, հատկապես, մեծ տարածը ունեցող ճառագայթային խանգարումների ուսումնասիրության համար։

## ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF EXAFS METHOD TO THE STUDY OF SOLID STATE RADIATION PHYSICS

#### G. N. ERITSYAN

An analysis of the EXAFS method has been carried out and the possibility of the application of its principles to the investigation of solid state radiation physicshas been discussed with the view of studying the physical nature of simple and complicated radiation defects and particularly of radiation clusters.