

УДК 548.732

ПОНИЖЕННАЯ РОЛЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ПРОЦЕССЕ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ СОВЕРШЕННЫМИ МОНОКРИСТАЛЛАМИ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

М. А. НАВАСАРДЯН, Р. Ц. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 22 сентября 1997 г.)

На основе уже опубликованных работ и рассматривая вопрос о применимости квазиплоской волны, выдвинуто предположение, что в процессе рассеяния рентгеновских лучей совершенными монокристаллами при внешних воздействиях электроны не играют основной роли, так как кристаллы, состоящие из атомов с малым числом электронов, полностью рассеивают проходящее рентгеновское излучение в направлении дифракции (полная переброска). В процессе рассеяния решающая роль приписывается диполям или другим конфигурациям зарядовых систем, возникающим в кристалле при наличии внешних воздействий.

Общезвестно, что электронам в атоме приписывается главная, решающая роль при рассеянии рентгеновских лучей кристаллами (веществами) и с помощью совокупностей величин рассеянных интенсивностей дифрагированных на разных атомных плоскостях рентгеновских пучков определяются местонахождения атомов внутри элементарной ячейки данной структуры. На этом принципе основан метод рентген-структурного анализа.

Величина отражательной способности (интегральной интенсивности) данного семейства атомных плоскостей кристалла определяется в основном структурным фактором данного отражения F исследуемого кристалла, и эта способность дается выражением

$$\rho_k = \frac{E\omega}{J} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |F|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot \frac{N^2 \lambda^3}{2} \quad (1)$$

для идеально мозаичного кристалла (кинематический случай дифракции), а для совершенного кристалла (динамический случай дифракции) [1]

$$\rho_g = \frac{E\omega}{J} = \frac{8\pi N\lambda^2}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{e^2}{mc^2} |F| \frac{1 + |\cos 2\theta|}{2} \quad (2)$$

Структурный фактор определяется формулой

$$F = \sum_i f_i \cdot \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i). \quad (3)$$

Здесь e, m – заряд и масса электрона, c – скорость света, λ – длина волны падающего излучения, N – число рассеивающих единиц со структурным фактором F в единице объема, θ – угол Брэгга, f_i – атомный фактор рассеяния данного атома, h, k, l – индексы Миллера данного отражения, x_i, y_i, z_i – координаты атомов в элементарной ячейке.

Как видно из формул, основная, решающая роль в определении интенсивности данного отражения принадлежит структурному F и атомному f_i факторам рассеяния. При этом f_i не может превышать число электронов данного атома z_i , и по мере увеличения числа z_i увеличивается и f_i . f_i и F по определению являются отношениями амплитуд волн, рассеянных одним атомом и элементарной ячейкой, соответственно, к амплитуде рассеяния одним электроном.

Интенсивность отраженного пучка, когда расчеты производятся по кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей, как видно из формулы (1), определяется квадратом структурного фактора $|F|^2$, а в динамической теории, которая верна для совершенного монокристалла, – первой степенью (2). Из сказанного ясно, что интенсивности пучков, дифрагированных на разных кристаллических структурах, могут отличаться друг друга от нескольких до нескольких тысяч раз, в зависимости от атомных номеров составляющих решетку атомов и от совершенства кристаллов.

Однако эксперименты по вынужденному увеличению рассеянной энергии (в дифрагированном пучке) температурным градиентом или УЗ колебаниями у заведомо обладающих совершенной структурой монокристаллов, проведенные в тридцатых годах [2-5] и позже [6-13], с сегодняшней точки зрения требуют некоторого пересмотра существующих представлений относительно связи интенсивности дифрагированного пучка с числом электронов в элементарной ячейке.

Прежде всего рассмотрим внешнее проявление явления. Согласно старым трактовкам, увеличение интенсивности отраженного пучка при внешних воздействиях объяснялось увеличением угловой области дифрагированного пучка [5,10,14] – от нескольких угловых секунд (для совершенных кристаллов) до нескольких угловых минут. Такое увеличение происходит при переходе от динамического к кинематическому пределу рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. В эксперименте увеличение происходит при повышении уровня мозаичности монокристалла или же появлении градиента межплоскостного расстояния $\Delta d/\Delta x$. Кроме того, предполагалось, что при внешних воздействиях одновременно уменьшается первичная экстинкция [5,14], т.е. если речь шла бы о малой угловой области падающего пучка в несколько угловых секунд (плосковолновое приближение – угловая ширина падающего пучка равна или меньше угловой ширины дифрагированного пучка), то интенсивность отраженной волны уменьшалась бы, а интенсивность проходящего пучка увеличивалась бы при внешних воздействиях.

Однако в работах [12,13,15], выполненных несколько позже (фактически с применением квазиплоской волны, о которой в них не говорится), также наблюдается многократное увеличение интенсивности дифрагированного пучка. В этих работах сильно уменьшается проходящий поток, вплоть до полного его отсутствия (полная переброска).

В ранних экспериментах (до 1982г.) применялись широкие (сферические) пучки с непрерывным спектром и всегда измерялись интенсивности отраженных пучков и ни разу не было измерено и исследовано поведение проходящего пучка. Реальная картина поведения проходящего и отраженного пучков при использовании плоской и квазиплоской падающей волны при внешних воздействиях представлена на рис.1, заимствованном из работ [13,15]. Как видно из рис.1а, центральная часть проходящего K_α пучка отсутствует (сверху вниз), т.к. эта часть пучка переброшена в направление отражения, а проходящий K_β пучок с меньшей угловой шириной $\Delta\theta$ полностью переброшен в направление отражения. В последнем случае по направлению прохождения остались только те части лентообразного пучка, которые не пересекли кристаллический образец. Факт увеличения интенсивности отраженного пучка в плосковолновом приближении при нарушении кристаллической матрицы находится в резком противоречии с уже имеющимися представлениями, т.к. большая первичная экстинкция (большая интенсивность отраженного пучка) характерна только для совершенных монокристаллов.

В работах [13,15] в качестве квазиплоских волн применялись отраженные от поверхности кристалла SiO_2 пучки и аномально-проходящий пучок (АП) от германия с толщиной $t = 0,3$ мм при $\mu t > 10$ (μ — линейный коэффициент поглощения германия). Пучок от германия, проходя через второй кристалл из кварца, целиком — как по ширине, так и по длине, переходит в направление дифракции (см. рис.1б слева "О", где с правой стороны этого же рисунка "П" между верхним и нижними неизменяющимися концами лентообразного пучка виден только слабый след проходящего пучка). Поскольку угловая ширина падающего пучка (АП пучка) меньше, чем угловая ширина отражения кварца ($\mu t \sim 1$) без градиента температуры, то понятно, что градиент не может привести к захвату новых угловых областей у падающего пучка, так как таких пучков нет. Следовательно, интенсивность отраженного пучка увеличивается за счет проходящего пучка от той же малой (3") угловой области. Интенсивность дифрагированного пучка не может быть изменена также увеличением F , т.к. количество электронов в данном объеме существенно не меняется. Не меняются также координаты атомов, фигурирующие в функции косинуса в формуле (3), поскольку относительная деформация кристалла очень мала.

К вышеизложенному прибавляется и другое, очень существенное обстоятельство. Веществом кварца, состоящим из атомов с малым числом электронов (кремний и кислород), удается приложением температурного градиента полностью рассеивать (перебросить) квазиплоскую монохроматическую волну в направлении дифракции, т.е. формулы (1) и (2) лишаются своего обычного смысла (интенсивности больше не определяются числом электронов в элементарной ячейке кристалла). Иными словами, независимо от числа электронов в образце пучок может пол-

ностью рассеиваться в нем. Аналогичное поведение отраженного и проходящего пучков при градиенте наблюдается также и на свежих образцах АДП ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), КДП (KH_2PO_4), также состоящих из легких атомов, и на других кристаллах.

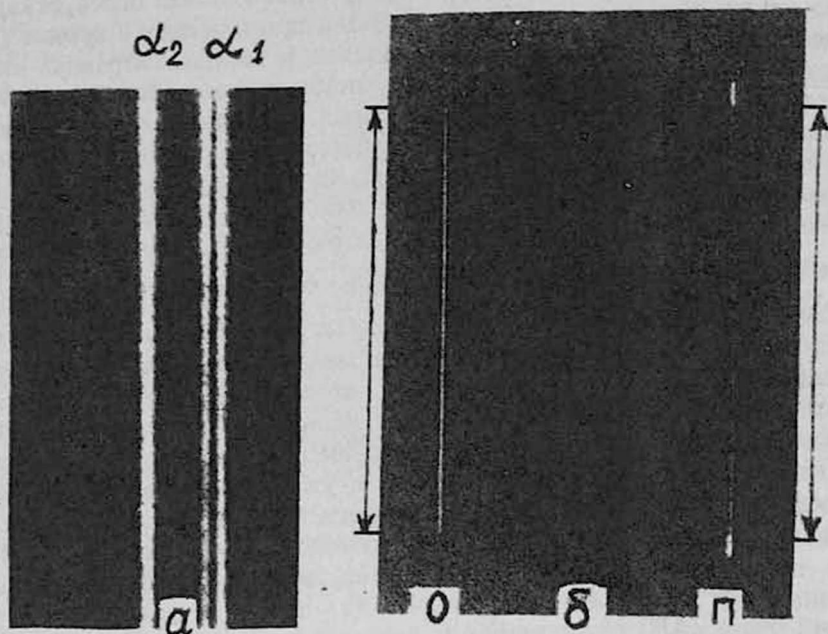


Рис.1. Поведение падающей квазиплоской волны при отражении и прохождении от исследуемого кристалла кварца в геометрии Лауэ при внешнем воздействии. а) K_{α_1} и K_{α_2} линии молибдена, отраженные от кристалла-монокроматора кварца и проходящие через исследуемую кварцевую пластинку ($t = 1\text{ мм}$) в геометрии Лауэ при наличии температурного градиента на образце. Отражение на монокроматоре и на исследуемом кристалле производилось от плоскостей $(10\bar{1}1)$, $(1, +1)$. На исследуемом кристалле отражение производилось от линии $\text{Mo } K_{\alpha}$, поэтому центральная область по вертикали только у этого пучка (справа) отсутствует (пучок переброшен в направление отражения). б) проходящий (п) и отраженный (о) $\text{Mo } K_{\beta}$ пучки. В качестве монокроматора служил Ge с толщиной $t = 0,3\text{ мм}$ ($\mu t > 10$). На проходящем пучке (п) видны только следы частей лентообразного пучка, которые не проходили через образец и, естественно, не отражались. Следы кристалла как на проходящем, так и на отраженном пучках, указаны стрелками одинаковой величины. На проходящем пучке виден косой след падающего пучка, обусловленного нестрогой вертикальной ориентацией атомных плоскостей отражающего кристалла кварца.

Вышеизложенные обстоятельства заставляют предположить, что внутри кристаллов происходят иные, ныне не полностью известные

процессы, и увеличение интенсивности отраженного пучка может происходить лишь тогда, когда интенсивность отражения определяется также и другими факторами – другими системами зарядов, скажем, диполями, моменты которых могут изменяться под воздействием внешних сил, приложенных к монокристаллу. Причем эти системы зарядов, по-видимому, могут изменяться, приобретая разнообразные конфигурации, и, следовательно, величины дипольных моментов могут изменяться в очень широких пределах, и, соответственно этому, рассеянная энергия может изменяться в широких пределах, что, собственно, и наблюдается в реальных экспериментах последних лет [12,13,15].

Если в случаях пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллов (кварц, КДП, АДП и др.) интенсивность рассеянного излучения изменяется очень легко – при меньших величинах деформации, то в случае кристаллов с центром симметрии эта реакция наблюдается при более высоких градиентах. Большие изменения интенсивностей дифрагированных пучков – до 7 раз и более (согласно результатам пока неопубликованных работ), наблюдались при градиенте также и на других кристаллах: сапфир (Al_2O_3), NaCl, KCl, LiF, кальцит ($CaCO_3$), кремний (Si) и т.д. Многократное увеличение интенсивности наблюдается также и при стыковке исследуемого непьезоэлектрического кристалла с пьезоэлектрическим резонатором, как это осуществлено в работе [16].

В случае пьезоколебания внутри кристалла трудно ожидать таких градиентов межплоскостных расстояний, какие возникают при градиенте температуры, или же появления существенной мозаичности. Такие эффекты (мозаичность, $\Delta d/\Delta x$), по-видимому, невозможно обнаружить также при приложении постоянного электрического поля на металлических обкладках, нанесенных на плоский образец кварца, как это было выполнено в работе [17]. Результаты этой работы показывают также, что отнесение увеличения интенсивности дифрагированного пучка за счет увеличения угловой области этого пучка необоснованно, а появление у такого образца дипольного момента молекул или других агрегатов очевидно, т.к. изолятор находится в сильном постоянном электрическом поле. Здесь также увеличение интенсивности отраженного пучка можно объяснить влиянием совокупности образующихся диполей в образце.

В динамической теории, развитой, в частности, Лауэ [1,18], предполагается, что под действием электромагнитной волны рентгеновского волнового поля в объеме кристалла происходит смещение отрицательных зарядов, и, следовательно, наблюдается некоторая поляризация и возникает возмущенная электронная плотность. Электромагнитное волновое поле в кристалле связано с распространением этого возмущения, и оно описывается законами электродинамики, т.е. с помощью уравнений Максвелла.

Поскольку динамическая теория, основанная на таком предположении, дает ответы на множество вопросов, то путем таких рассуждений и может быть достигнуто объяснение увеличения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения и полной переброски рентгеновских лучей при наличии внешних воздействий. При наличии градиента можно предположить, что до действия рентгеновского волнового

поля в объеме кристалла уже имелись сильносмещенные и регулируемые в широких пределах зарядовые системы в виде диполей или других форм распределения зарядов, под действием которых процесс рассеяния усиливается, и поэтому сильно увеличивается отражательная способность атомных плоскостей,

Поскольку интенсивность рассеяния диполей зависит от квадрата второй производной дипольного момента $J \sim f(P''^2)$, то естественно ожидать сильного и монотонного увеличения интенсивности дифрагированного пучка до его достижения величины интенсивности проходящего пучка. Насыщение отраженного пучка обусловлено отсутствием проходящего пучка при некоторых величинах внешних воздействий. Примерно такая же зависимость и получается при внешних воздействиях (см. рис.2 в работе [12]). Необходимо отметить еще одно существенное обстоятельство. Дело в том, что сильное рассеяние (отсутствие проходящего пучка) наблюдается при выполнении условия Брэгга. Несмотря на то, что и вне условия Брэгга действуют (рассеивают) те же атомы данного вещества (облученный объем не меняется), тем не менее градиент очень мало влияет на величину интенсивности проходящего пучка (наблюдается незначительное уменьшение). Последнее говорит о том, что процесс полного рассеяния (полной переброски) представляет собой сугубо дифракционный процесс, во время которого исключается рассеяние под другими углами наблюдения, даже по направлению прохождения, для которого условие Брэгга все еще продолжает сохраняться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1950.
2. G.W.Fox, P.H.Carr. Phys. Rev., 87, 1622 (1931).
3. J.Sakisaka, I.Sumoto. Proc. Math.-Phys. Soc. (Japan), 13, 211 (1931).
4. S.Nishikawa, J.Sakisaka, I.Sumoto. Phys. Rev., 38, 1078 (1931).
5. G.W.Fox, W.A.Frazer. Phys. Rev., 47, 899 (1931).
6. K.Haruta. J. Appl. Phys., 38, 3312 (1967).
7. М.А.Навасардян, Р.К.Караханян, П.А.Безирганян. Кристаллография, 15, 235 (1970).
8. М.А.Навасардян, П.А.Безирганян. Кристаллография, 17, 473 (1972).
9. М.А.Навасардян, П.А.Безирганян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, 8, 108 (1973).
10. A.G.Klein, P.Prager, H.Wagenfeld, P.J.Ellis, T.M.Sabina. Appl. Phys. Lett., 10, 293 (1967).
11. W.J.Spencer, G.T.Pearman. Advances in X-Ray Analysis, 13, 503 (1970).
12. А.Р.Мкртчян, М.А.Навасардян, В.К.Мирзоян. Письма в ЖТФ, 8, 677 (1982).
13. А.Р.Мкртчян, М.А.Навасардян, С.С.Галстян, В.К.Мирзоян, С.С.Тигранян, Р.Г.Габриелян. В кн. "Субструктуры упругих материалов и дифракционные методы исследований", Киев, 1985, с.232.
14. M.Kiryuata, T.Miyakawa. J. Appl. Phys., 40, 1967 (1969).
15. А.Р.Мкртчян, М.А.Навасардян, В.К.Мирзоян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, 21, 340 (1986).
16. М.А.Навасардян, П.А.Безирганян, К.Т.Айрапетян, С.С.Галстян. АС СССР №1642933, 1990.

17. Е.Г.Лапин, В.М.Самсонов, Г.П.Солодов, О.И.Сумбаев, А.В.Тюнис. ЖЭТФ, 73, 1016 (1977).
18. M.Laue. Röntgenstrahlinterferenzen. Frankfurt/M., Akademische Verlagsgesellschaft, 1960.

**ԿԱՏԱՐՅԱԼ ՄԻԱՔՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԱՐՏԱԶԻՆ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ՑՐՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ
ԴԵՐԻ ՆՎԱԶՈՒՄԸ**

Մ. Ա. ՆԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ, Ռ. Ց. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Նախկինում կատարված աշխատանքների վերլուծությունը և քվազիհարթ ալիքների կիրառման դեպքերի քննարկումը բերում է այն եզրակացության, ըստ որի, երբ բյուրեղների վրա կիրառվում են ջերմային գրադիենտի տիպի արտաքին ներգործություններ, ապա ցրված ճառագայթների ինտենսիվությունը չի որոշվում էլեկտրոնների թվով, քանի որ նույնիսկ փոքր կալիգաթիվ ունեցող ատոմներից կազմված բյուրեղը ի վիճակի է ցրել ընկնող փունջը (լրիվ վերամղում): Յրման գործում մեծ դեր է վերագրվում մասնավորապես դիպոլներին, որոնք կարող են առաջանալ բյուրեղի դեֆորմացիաների ժամանակ:

**REDUCED ROLE OF ELECTRONS IN THE PROCESS OF SCATTERING
OF X-RAYS BY PERFECT SINGLE CRYSTALS UNDER
THE EXTERNAL INFLUENCE**

M. A. NAVASARDIAN, R. Ts. GABRIELIAN

Based on what has already been published, and considering the applicability of quasi-plane waves, it is proposed that in the process of scattering of X-rays by externally affected perfect single crystals electrons do not play the basic role, since the crystals consisting of atoms with small number of electrons scatter the propagating X-radiation completely in the direction of diffraction (total transfer). The determining role in the scattering process is attributed to dipoles or other configurations of charge systems arising in externally affected crystals.