

УДК 548.732

УПРАВЛЯЕМАЯ ЧАСТИЧНАЯ И ПОЛНАЯ ПЕРЕБРОСКА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КАК СЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

М.А. НАВАСАРДЯН, Р.Ц. ГАБРИЕЛЯН, К.Т. АЙРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 14 июня 2000 г.)

Обсужден вопрос об увеличении интенсивности рентгеновских пучков, дифрагированных в монокристаллах, вплоть до полной переброски проходящего излучения в направление дифракции при внешних воздействиях. На примере ряда кристаллов показано, что увеличение интенсивности дифрагированного пучка не определяется общим числом электронов в атомах или в элементарной ячейке. Поскольку оно проявляется и при не очень больших внутренних напряжениях, то является результатом деформации электронных оболочек соприкасающихся атомов, которая возникает под действием неоднородных механических и температурно-градиентных напряжений. При этом особую роль при рассеянии играет легкодеформируемая часть атомов или их системы.

Известно, что при приложении к совершенным монокристаллам, находящимся в отражающем положении для данной атомной плоскости, температурного градиента, УЗ колебаний или неоднородного механического напряжения проходящее через монокристалл монохроматическое рентгеновское излучение частично или полностью переходит в направление дифракции в геометрии Лауэ при условии $\mu \leq 1$ (μ – линейный коэффициент поглощения, t – толщина образца) [1]. При этом многократно (до 10 раз и более) увеличивается интенсивность дифрагированного пучка. Такое увеличение интенсивности наблюдалось еще в тридцатых годах [2-4], однако в этих работах авторы не исследовали особенности проходящего пучка.

Поведение как отраженного, так и проходящего пучков впервые изучалось в работе [1], где и наблюдалась полная переброска проходящего излучения в направление отражения при определенной величине температурного градиента (160 град/см). Это явление было отчетливо и наглядно продемонстрировано также в работе [5].

В настоящее время уже вполне понятно, что увеличение интегральной интенсивности невозможно объяснить уменьшением первичной экстинкции с одновременным уширением области отражения крис-

талла (такое объяснение было принято начиная с 1935г. [3]). Это ясно показано в работе [6], где впервые предложен новый подход относительно увеличения интенсивностей дифрагированных пучков, а именно, о возникновении систем диполей или других зарядовых систем в кристалле, которые могут образоваться под воздействием внешних сил и определять интенсивность дифрагированных пучков.

В выполненных до сих пор теоретических работах (кинематическая и динамическая теории) не рассматривался вопрос об изменении состава, структуры и свойств рассеивающих атомов или атомных систем с их сложным строением, в то время как известно, что сильное неоднородное (сжатие в точке) и однородное напряженное состояние существенно меняют физические свойства кристаллических веществ. Так, например, полупроводники или изоляторы под влиянием высокого однородного давления могут превращаться в металлы [7,8]. В работе [8] показано, что при наличии у полупроводника областей с локальным сжатием, в точке приложения силы и вокруг нее полупроводник приобретает свойства металла (на несколько порядков уменьшается удельное электросопротивление кристалла). В работе [9] показано, что такая система очень чувствительна к малейшим внешним звуковым колебаниям в воздухе.

В [10] приведен обширный материал, посвященный влиянию локальных градиентов межплоскостного расстояния на ширину запрещенной зоны полупроводников (градиент приводит к плавному изменению ширины запрещенной зоны) и, следовательно, к влиянию на электрические, оптические и другие свойства этих кристаллов. В некоторых случаях гидростатическое давление переводит вещество в сверхпроводящее состояние или меняет температуру перехода в такое состояние [7]. Поэтому возникает естественный вопрос: может ли неоднородное напряжение, изменяя электронное состояние веществ и сильно влияя на другие физические свойства кристаллов, влиять также на рассеяние рентгеновского пучка?

В настоящее время довольно очевидно, что неоднородные внешние силы, искажая трехмерное плотное расположение атомов в решетке кристалла, деформируют их электронную структуру, из-за изменения межатомных расстояний, в различной степени в разных точках и в разных направлениях в кристалле. Деформация, особенно внешних электронных оболочек атомов, может существенно менять соотношение интенсивностей проходящего и дифрагированного пучков.

Целью настоящей статьи является анализ уже опубликованных нами и другими авторами экспериментальных данных с добавлением новых фактов, относящихся к влиянию неоднородных деформаций на физические свойства монокристаллов, для более ясного понимания физической сущности явления полной переборки.

Если учитывать только образование градиента межплоскостного расстояния $\Delta d/\Delta x$ (ось x направлена вдоль дифракционного вектора), который, естественно, образуется под воздействием внешней силы, и если атомы рассматривать как несжимаемые шары, то градиент может привести лишь к фокусировке (или дефокусировке) отраженного пучка, т.е. к схождению (или расхождению) имеющегося дифрагированного пучка в какой-то точке или линии, что и наблюдается в эксперименте [11]. Однако $\Delta d/\Delta x$ не может увеличивать общую интенсивность дифрагированного пучка. Причем, из-за наличия области напряжения и фокусировки в эксперименте, как уже говорилось выше, многократно увеличивается и интенсивность дифрагированного пучка [1-5] при одновременном и эквивалентном убывании интенсивности проходящего пучка в сильно ограниченной угловой области при квазиплоской волне (порядка секунды) [1,6]. Все вышеуказанное говорит о том, что электронное облако (особенно, обусловленное внешними электронами) деформируется, и, следовательно, атомы в данной задаче не следует рассматривать как твердые и несжимаемые шары. Последнее представление является идеализацией, не отвечающей действительности, что подтверждается также в работе [7] на основе очевидных экспериментальных фактов, когда под воздействием высоких давлений атомы с разными атомными номерами деформируются до одинаково малых размеров. При этом нередко электроны с одного энергетического уровня перескакивают на другой (например, с уровня $5f$ на уровень $4d$ у Rb при давлении 200 кбар).

Все приведенные выше обстоятельства говорят о том, что выражения кинематической и динамической теорий (см., в частности, [12-14], в которых не учтена деформируемость атомов, ионов, атомных систем или зонных структур кристаллов, не могут описать поведение волновых полей внутри кристаллов, подвергнутых локальному сжатию, приводящему к изменению формы и распределения электронных оболочек. Подобным образом и формулы, относящиеся к периодическим повторяющимся системам плоскостей, когда расстояние между соседними плоскостями d и длина волны излучения λ на несколько порядков больше межатомных расстояний a и размеров самих атомов $2r$ в данной плоскости (т.е. к волновым процессам в макроскопических масштабах), также невозможно распространить на случай взаимодействия кристаллов с рентгеновским излучением, когда все эти четыре величины (d, a, r, λ) почти равны между собой (конечно, при сохранении условия $\lambda \leq 2d$). В этом случае изменение координат атомов может коренным образом изменить распределение зарядов между взаимодействующими атомами, и величина смещений (деформаций) самих электронных оболочек (особенно, внешних) может быть сравнима с размером атомов.

Деформация систем плоскостей (в макроскопических масштабах)

под воздействием внешних сил при условии $d = \lambda \gg r, r \sim a$ не может существенно влиять на общий характер взаимодействий, и интенсивность дифрагированного пучка в таких обстоятельствах может претерпевать только небольшие изменения, так как изменение фаз волн в этом случае очень мало, а фокусировка отраженного пучка происходит. При условии

$$d \approx \lambda \approx r \approx a \quad (1)$$

при приложении силы любого направления интенсивность может меняться у большинства атомных плоскостей, имеющих разнообразные ориентации, т.к. в этом случае все близлежащие к точке приложения силы атомные плоскости и, следовательно, электронные оболочки атомов будут деформироваться. В этих обстоятельствах фаза волн может сильно изменяться при условии (1), т.к. изменение размера самого атома может принимать значение, близкое к λ . При определенной величине градиента температуры это и наблюдается в лауэграммах, где можно одновременно проследить за поведением многочисленных атомных плоскостей, имеющих разные ориентации [2-4,15].

При меньших степенях деформации изменяются интенсивности только от тех плоскостей (от тех рефлексов), у которых вектор градиента и вектор дифракции параллельны или антипараллельны друг другу. Очевидно, что в этом случае действует координата смещения зарядов, которая направлена по нормали к атомным плоскостям.

Следует отметить, что степень механических или температурно-градиентных напряжений в этих случаях достигает высокого значения, а именно, от нескольких сот бар до нескольких килобар [7]. При таких внутренних напряжениях деформация электронных оболочек атомов, как уже говорилось выше, может стать одного порядка с длиной волны падающего излучения (при сохранении условия (1)). Понятно, что деформация имеет асимметричный характер, и электроны внешних орбиталей совершают колебания в асимметрично-деформированном поле зарядов атомов. Отметим, что приложенная сила превалирует над силами, действующими между атомами как в ионных кристаллах (NaCl , KCl , LiF), так и в кристаллах с ковалентной связью (Si), так как в обоих случаях наблюдается большое увеличение интенсивности дифрагированных пучков при градиенте в этих кристаллах.

В пользу влияния деформации внешних электронных оболочек атомов или других фрагментов атомов на интенсивность отраженного рентгеновского пучка говорят следующие обстоятельства.

1) Фактически, кристалл, состоящий из легких атомов (атомов с ограниченным числом электронов – кварц – SiO_2 , АДП – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, КДП – KH_2PO_4 и т.д.) может полностью отразить проходящий через него рентгеновский пучок (полная переброска). Из этого следует, что увеличение числа электронов в атомах, составляющих структуру исследуемого

кристалла, не приведет к дальнейшему увеличению интенсивности дифрагированного пучка. Следовательно, не все электроны одинаково участвуют в процессе рассеяния. Кроме того, при градиенте сравнительно легко изменяется интенсивность дифрагированного пучка. Отсюда ясно, что в процессе рассеяния могут участвовать слабо-связанные электроны, т.е. электроны внешних энергетических орбиталей, т.к. именно они могут претерпевать изменения при внешних воздействиях. Обобщая, можно констатировать: интенсивность дифрагированного пучка при внешних воздействиях не определяется общим числом электронов в атоме или в элементарной ячейке, и поведение интенсивности дифрагированного пучка в основном связано с поведением внешних электронных оболочек атомов, а внутренние электроны особой роли не играют.

2) Кристаллы без центра симметрии – например, кристаллы сегнетоэлектриков (АДП, КДП и т.д., у которых структурные единицы атомного порядка обладают некоторыми дипольными моментами, которые и составляют домены) и пьезоэлектрики (кварц) легко деформируются [16] и интенсивность отраженных рентгеновских пучков у них меняется при очень малом значении градиента температуры (2–3 град/см). И наоборот, кристаллы с центром симметрии (кремний, рубин, сапфир и другие) трудно деформируются, и у них большие изменения интенсивностей дифрагированных пучков происходят при величинах градиента 300–400 град/см и более.

3) Щелочно-галогенидные кристаллы (LiF, NaCl, KCl и т.д.) в обычных условиях без внешних воздействий имеют большую отражательную способность. Такую повышенную способность обычно связывают с их мозаичностью, которая действительно у них имеется. Однако это, по нашему мнению, связано с другими обстоятельствами. Дело в том, что металлы Li, Na, K, Rb, Cs имеют очень высокую степень сжимаемости (на один порядок и выше, чем другие вещества) а также большие атомные радиусы и малые плотности [17–18] (см. таблицу). Сжимаемость металлов в целом обусловлена сжимаемостью (деформируемостью) отдельных атомов, атомных групп или элементарной ячейки, и, в конечном счете, деформируемостью внешних электронных оболочек атомов. У этих атомов есть закрытая внутренняя оболочка инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, соответственно) и один слабосвязанный внешний электрон. Кроме того, вышеперечисленные кристаллы являются ионными, а их молекулы полярны. Под воздействием заряженных ионов в ионных кристаллах может происходить деформация электронных оболочек, т.е. у них заранее имеются деформированные состояния (дипольный момент у этих кристаллов меняется от 6 до 12 дебай) [17,18]. Именно это, по нашему мнению, является основной причиной увеличения их отража-

тельных способностей. Не исключено и некоторое влияние мозаичной структуры на интегральную интенсивность дифрагированного пучка.

Таблица

металл	атомные (ионные) радиусы, Å	плотность твердой фазы, 10^3 кг/м^3	сжимаемость $1/v \cdot \partial v / \partial p$
Li	1,55 (0,60)	0,53	9,1
Na	1,55 (0,60)	0,97	16
K	2,36 (1,33)	0,85	32,4
Rb	2,48 (1,49)	1,53	40
Cs	2,68 (1,65)	1,87	63

К сожалению, в старых экспериментах при высоком давлении, в частности, в классических работах Бриджмена [19], не затронут вопрос о влиянии высоких давлений на атомную структуру кристаллов, а в рентгеноструктурных исследованиях при высоком давлении Верещагина и Кабалкиной [20] изучалось только изменение межплоскостных расстояний, но вопрос об изменении интенсивностей дифрагированных пучков вообще не затронут. Нам кажется, такие исследования коренным образом изменили бы принципы расчета интенсивностей дифрагированных рентгеновских пучков.

Таким образом, вышеописанные экспериментальные факты по рассеянию рентгеновских лучей, в частности, факт полной переброски дают основания полагать, что:

1) при внешних воздействиях атомные электроны не в одинаковой мере участвуют в процессе рассеяния рентгеновских лучей кристаллами, и решающая роль в процессе рассеяния принадлежит внешним электронам;

2) из-за большой деформируемости внешних электронных оболочек именно их состояния могут претерпевать существенные изменения при таких деформациях образца, которые возникают при создании в образце температурного градиента, УЗ колебаний или других асимметричных воздействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р.Мкртчян, М.А.Навасардян, В.К.Мирзоян. Письма в ЖТФ, 8, 677 (1982).
2. J.Sakisaka, I.Sumoto. Proc. Math.-Phys. Soc. (Japan), 13, 211 (1931).
3. G.W.Fox, W.A.Frazer. Phys. Rev., 47, 899 (1935).
4. G.W.Fox, J.M.Cork. Phys. Rev., 38, 1420 (1931).
5. А.Р.Мкртчян, М.А.Навасардян, В.К.Мирзоян. Изв. АН Арм.ССР, Физика, 21, 340 (1986).
6. М.А.Навасардян, Р.Ц.Габриелян. Изв. НАН Армении, Физика, 34, 119 (1999).

7. Л.Ф.Верещагин. Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях. М., Наука, 1981.
8. S.Minomura, R.Drikamer. Phys. Chem. Sol., 23, 451 (1962).
9. Э.Г.Меликян. Радиотехника и электроника, 12, 8 (1967). Физика и техника полупроводников, 5, 152 (1971).
10. Г.П.Пека, В.Ф.Коваленко, А.Н. Смоляр. Варизонные полупроводники. Киев, Высшая школа, 1989.
11. A.R.Mkrtchyan, M.A.Navasardyan, R.G.Gabrielyan. Phys. Lett. A, 116, 444 (1986).
12. R.W.James. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. Cornell University Press, New York, 1965.
13. З.Г.Пинскер. Рентгеновская кристаллооптика. М., Наука, 1982.
14. A.Authier and C.Malgrange. Acta Cryst., A54, 806 (1998).
15. М.А. Навасардян, П.А.Безирганян. Кристаллография, 17, 473 (1972).
16. Акустические кристаллы, под. ред. М.А.Шаскольской. М., Наука, 1982.
17. М.Х.Карпетян, С.И.Дракин. Строение вещества. М., Выс. школа, 1978.
18. Таблицы физических величин. Справочник. М., Атомиздат, 1976.
19. П.В.Бриджмен. Исследования больших пластических деформаций и разрывов. М., ИЛ, 1955.
20. Л.Ф.Верещагин, С.С.Кабалкина. Избранные труды. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М., Наука, 1979.

**ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԴԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԱՎԱՐԵԼԻ
ՄԱՍՆԱԿԻ ԵՎ ԼՐԻՎ ՎԵՐԱՄՂՈՒՄԸ ՄԻԱԲՅՈՒՐՆԵՐՈՒՄ
ՈՐՊԵՍ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔ**

Մ.Ա. ՆԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ, Ռ.Յ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Կ.Տ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Զննարկելով միաբյուրեղներում դիֆրակցված ռենտգենյան ճառագայթների ինտենսիվության մեծացման հարցը ընդհուպ անցնող փնջի լրիվ վերամղումը դեպի դիֆրակցիոն ուղղություն արտաքին ներգործությունների պարագայում, որոշ բյուրեղների օրինակների վրա ապացուցված է, որ դիֆրակցված փնջի ինտենսիվության մեծացումը չի որոշվում ատոմների կամ տարրական փնջի էլեկտրոնների ընդհանուր քանակով: Զանի որ ինտենսիվության մեծացումը ի հայտ է գալիս ոչ շատ մեծ լարումների ժամանակ, հետևաբար այն համընկնում է իրար հավոլ ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների դիֆրակցիայի արդյունք: Ընդ որում ցրման գործում մեծ դեր է պատկանում ատոմների կամ նրանց համակարգի հեշտ դեֆորմացվող ֆրագմենտներին:

**CONTROLLABLE PARTIAL AND COMPLETE TRANSFER
OF X-RADIATION IN SINGLE CRYSTALS
AS A CONSEQUENCE OF INTERACTION OF ATOMS**

M.A. NAVASARDYAN, R.Ts. GABRIELIAN, K.T. HAYRAPETIAN

Problem of increase in the intensity of X-beams diffracted in single crystals, up to the complete transfer of incident radiation into the direction of diffraction, under external influence is discussed. On the example of a number of crystals we show that the increase in the intensity of a diffracted beam is not determined by the total number of electrons in atoms or on a unit cell. Since this increase is displayed also at not very strong internal stresses, it is a result of deformation of electronic shells of contacting atoms which occurs under action of non-uniform mechanical and temperature-gradient stresses. A specific role in such a scattering plays the easily deformable part of atoms or atomic systems.