

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-41-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ОБРАЗЦОМ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© Михаил Викторович Кудряшов*, Николай Викторович Сомов

Университет Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23;

*e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru

*Статья поступила 24 мая 2022 г. Поступила после доработки 10 июня 2022 г.
Принята к публикации 9 августа 2022 г.*

При исследовании поглощения рентгеновского излучения, как правило, предполагают, что линейный коэффициент поглощения постоянен во всем объеме исследуемого образца. Однако он может меняться в различных частях кристалла, например, вследствие дефектов, неоднородного вхождения примесных и допирующих элементов. В работе представлены результаты исследования особенностей поглощения рентгеновского излучения кристаллическим образцом сферической формы в предположении, что коэффициент поглощения описывается некоей функцией координат. Предложены методы коррекции дифракционных данных для подобных кристаллов и численного расчета поправок на поглощение для интенсивностей рефлексов. Показано, что неоднородность поглощения в сферическом образце может оказывать существенное влияние на интенсивность рефлексов, регистрируемых при проведении дифракционного эксперимента в рамках рентгеноструктурного анализа (РСА). Установлено, что коэффициент ослабления дифрагированного пучка зависит от направления градиента коэффициента поглощения. Полученные результаты могут быть использованы при проведении прецизионного РСА кристаллов некоторых твердых растворов. Результаты моделирования поглощения рентгеновского излучения образцами с разными законами изменения могут применяться при выявлении образцов с неоднородным составом.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ монокристаллов; неоднородное поглощение рентгеновского излучения; поправка на поглощение.

STUDY OF THE INHOMOGENEOUS ABSORPTION OF X-RAY RADIATION BY A SPHERICAL CRYSTAL SAMPLE

© Mikhail V. Kudryashov*, Nikolay V. Somov

Lobachevsky University, 23, pr. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603022, Russia; *e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru

Received May 24, 2022. Revised June 10, 2022. Accepted August 9, 2022.

When studying the absorption of X-rays, that the linear absorption coefficient is usually assumed constant throughout the entire volume of the sample under study. However, it can vary in different parts of the crystal, e.g., due to defects present or inhomogeneous inclusion of impurity and doping elements. The results of studying the features of X-ray absorption by a spherical crystalline sample under an assumption that the absorption coefficient is described by a certain function of coordinates are presented. Methods for correcting the diffraction data for such crystals, as well as numerical calculations of the absorption corrections for reflection intensities are proposed. It is shown that the inhomogeneity of absorption in a spherical sample can have a significant effect on the intensity of reflections recorded during a diffraction experiment in the framework of X-ray diffraction analysis (XRD). It is revealed that the attenuation coefficient of a diffracted beam depends on the direction of the absorption coefficient gradient. The results obtained can be used in precision X-ray diffraction analysis of the crystals of some solid solutions. The results of modeling the absorption of X-ray radiation by the samples with different laws of change in the absorption coefficient can be used to identify samples with an inhomogeneous composition.

Keywords: X-ray diffraction analysis of single crystals; inhomogeneous X-ray radiation absorption; correction for absorption.

Введение

Регистрируемая в ходе рентгеноструктурного испытания интенсивность дифракционного мак-

симула зависит от такого фактора, как поглощение веществом рентгеновского излучения. Наиболее применяемые в настоящее время методы

исследования поглощения рентгеновского излучения предполагают, что линейный коэффициент поглощения μ постоянен во всем объеме образца. Уменьшение интенсивности рентгеновского луча в таком случае будет определяться фактором ослабления [1]

$$A = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(r_1 + r_2)) dV, \quad (1)$$

где r_1 , r_2 — пути, пройденные падающим и дифрагированным лучами; V — облучаемый объем кристалла.

Методы учета поглощения излучения отличаются главным образом подходами к вычислению интеграла и условно разделяются на три основных группы [1 – 7]:

1. Аналитические (для ограниченных кристаллов проводится разбиение облучаемого объема на многогранники; для каждой вершины многогранника вычисляется сумма длин путей до каждой грани и умножается на коэффициент поглощения μ).

2. Численные (основу этих методов составляют численные методы вычисления интегралов: методы Гаусса, Монте-Карло и др.).

3. Эмпирические и полумэмпирические (данные методы предполагают определение фактора поглощения на основе результатов сканирования каждого рефлекса с различных азимутальных направлений).

Однако коэффициент μ может меняться в различных частях реального кристалла. Это может быть обусловлено дефектами, неоднородным вхождением примесных и допирующих элементов, а также другими факторами, создающими неоднородность поглощения в процессе роста.

Зачастую неоднородное вхождение примеси наблюдается в кристаллах твердых растворов, которые находят широкое практическое применение, например, в оптике как лазерные, нелинейно-оптические материалы, в ИК-оптике, в микро-, нано- и оптоэлектронике, при создании гетероструктур [8 – 12].

Поэтому рентгеноструктурный анализ (РСА) таких материалов может быть осложнен некорректным учетом неоднородного поглощения исследуемого образца.

Цель работы — исследование влияния неоднородного поглощения на данные рентгеновской дифракции и разработка методов учета поглощения рентгеновского излучения неоднородным кристаллическим образцом.

Расчет поправки на поглощение для неоднородно поглощающего образца сферической формы

Рассмотрим кристаллический образец сферической формы с коэффициентом поглощения, функционально зависящим от координат $\mu(r)$. Выражение (1) в этом случае примет вид

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp \left[-\int_{r_1} \mu(r) dr - \int_{r_2} \mu(r) dr \right] dV, \quad (2)$$

где r_1 , r_2 — пути, пройденные лучом до и после отражения.

Для численного вычисления интеграла (2) разобьем пространство кристалла регулярной сеткой с шагом Δr (рис. 1). Направления линий сетки совпадают с направлениями падающего и дифрагированного лучей, заданных единичными векторами s_0 и s_1 соответственно.

Каждый узел сетки с координатами r_i — точка отражения и центр в элементарном объеме ΔV , в котором коэффициент поглощения считается постоянным и задается значением функции $\mu(r)$.

Потери интенсивности луча до отражения i -м элементарным объемом (ΔA_{1i}) и после отражения (ΔA_{2i}) будут определяться как

$$\Delta A_{1i} = \exp \left[-\int_{r_{1i}} \mu(r) dr \right], \quad (3)$$

$$\Delta A_{2i} = \exp \left[-\int_{r_{2i}} \mu(r) dr \right]. \quad (4)$$

Интегралы в выражениях (3) и (4) удобно вычислять численно, например, методом Симпсона [13], по узлам, через которые проходит луч.

Учитывая (3) и (4), приближенное значение фактора поглощения A может быть вычислено следующим образом:

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta A_{1i} \Delta A_{2i}, \quad (5)$$

(суммирование ведется по n узлам сетки, принадлежащим объему образца).

На практике для коррекции данных рентгенодифракционного эксперимента принято использовать величину поправки на поглощение A^* , численно равную обратному значению фактора поглощения

$$A^* = 1/A. \quad (6)$$

Величину A^* вычисляют для каждого измеренного рефлекса.

Обсуждение результатов моделирования

Коэффициент поглощения μ в кристалле может существенно меняться в зависимости от локального химического состава образца. Так, для системы KCl – KBr он может меняться в пределах от 4 до 16 мм^{-1} (MoK α -излучение, $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) [14, 15].

Рассмотрим модельный образец сферической формы, в объеме которого коэффициент поглощения линейно меняется в определенном направлении. На практике такая ситуация может возникнуть при послойном росте кристалла из раствора или расплава. В рассматриваемой модели луч падает под углом θ к оси z (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты расчетов поправок на поглощение A^* , полученных для сферических образцов с линейным и квадратичным законами изменения коэффициента поглощения. Расчеты выполняли для сферического образца (радиус $R = 0,2 \text{ мм}$, шаг разбиения сетки $\Delta r = 5 \text{ мкм}$) по 512 000 узлам сетки в объеме кристалла. Коэффициент поглощения в образце линейно менялся в пределах от 4 до 16 мм^{-1} .

Зависимости $A_x^*(\theta)$, $A_y^*(\theta)$, $A_z^*(\theta)$ соответствуют направлениям градиента $\mu(r)$ вдоль осей x , y , z соответственно (см. рис. 1). Зависимость $A_{\text{mean}}^*(\theta)$ построена для однородного образца с $\mu_{\text{mean}} = 10 \text{ мм}^{-1}$, что примерно соответствует коэффициенту поглощения для кристалла KJ (MoK α -излучение) [14, 15]. В случае квадратичного закона изменения величина μ менялась вдоль выбранного направления с минимумом в центре образца.

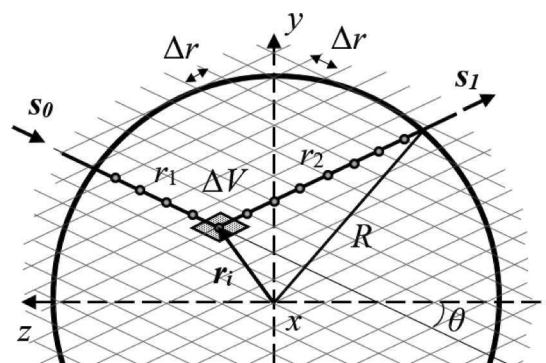


Рис. 1. Схема разбиения объема сферического образца регулярной сеткой

Fig. 1. Scheme of segmentation of the volume of a spherical sample by a regular grid

Видно, что для всех направлений градиента $\mu(r)$ величина поправки на поглощение монотонно уменьшается с ростом θ .

При линейном законе зависимости $A_z^*(\theta)$ при малых θ практически совпадает с $A_{\text{сред}}^*(\theta)$, а при больших θ — с $A_x^*(\theta)$. Кривая $A_y^*(\theta)$ проходит ниже кривой, построенной для однородного образца. Вследствие этого значения структурного фактора при обработке данных дифракционного эксперимента стандартными программами учета поглощения для сферического образца будут завышены [1].

При квадратичном законе зависимости $A_x^*(\theta)$ и $A_z^*(\theta)$ практически совпадают. Кривая $A_y^*(\theta)$ в отличие от случая образца с линейным законом располагается выше кривых $A_x^*(\theta)$ и $A_z^*(\theta)$ в диапазоне углов $15 - 90^\circ$ и имеет отличительную выпуклость вверх.

Относительное отклонение поправки на поглощение A^* для неоднородного образца от ана-

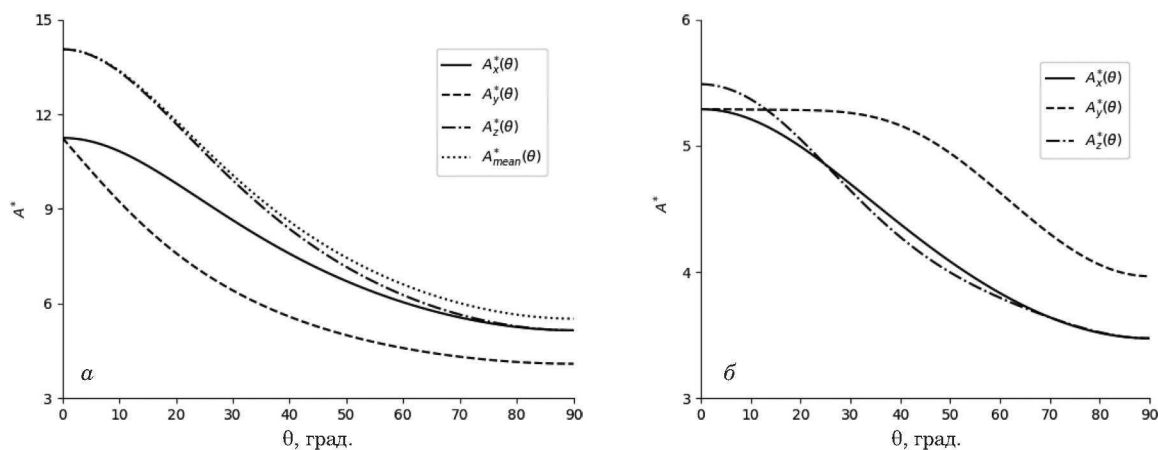


Рис. 2. Зависимости поправки на поглощение A^* от угла θ для сферических образцов с линейным (а) и квадратичным (б) законами изменения коэффициента поглощения μ

Fig. 2. Dependences of the absorption correction A^* on the angle θ for spherical samples with a linear (a) and quadratic (b) law of change in the absorption coefficient μ

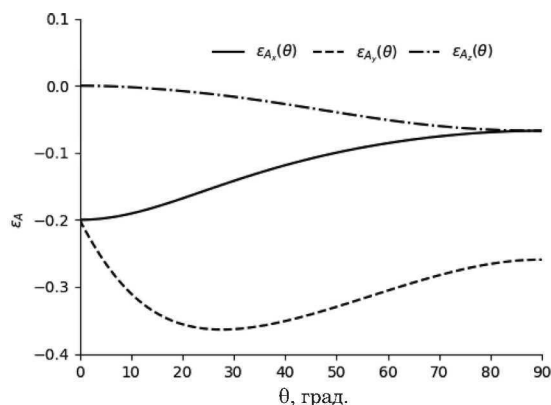


Рис. 3. Относительное отклонение ε_A поправки на поглощение для образцов с линейным законом изменения коэффициента поглощения и различным направлением градиента $\mu(\mathbf{r})$

Fig. 3. Relative deviation ε_A of the absorption correction for samples with a linear law of change in the absorption coefficient and a different direction of the gradient $\mu(\mathbf{r})$

логичной величины A_{mean}^* , рассчитанной стандартными методами, составит

$$\varepsilon_A = \frac{A^* - A_{\text{mean}}^*}{A_{\text{mean}}^*}. \quad (7)$$

Величина ε_A принимает нулевое значение в случае, если стандартная методика учета поглощения дает верный результат. Значимо отличные от нуля значения ε_A свидетельствуют о некорректном учете поглощения по стандартным методикам.

На рис. 3 приведены зависимости ε_A , построенные для образцов с линейным законом изменения коэффициента поглощения и различными направлениями градиента $\mu(\mathbf{r})$.

Видно, что для всех образцов величина ε_A отрицательная. Это показывает, что при коррекции интенсивности рефлексов стандартными методами величины структурных факторов для данных образцов будут существенно завышены. Так, например, для градиента, направленного по оси u , отклонение величины структурного фактора будет составлять до 37 % от истинного значения.

Рассмотрим численный метод учета поглощения рентгеновского излучения неоднородным образцом сферической формы. Отметим, что для проведения коррекции на поглощение все рефлексы, полученные в ходе эксперимента, сортировались по группам симметрично эквивалентных.

Допустим, что коэффициент поглощения в объеме образца описывается функцией $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, где $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, p_3, \dots, p_l\}$ — вектор уточняемых параметров. Тогда функция для поиска опти-

мальных параметров при использовании нелинейного метода наименьших квадратов

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} \left[A_{ij}^* - \frac{\langle |F|_{ij}^2 \rangle_i}{|F|_{ij}^2} \right]^2, \quad (8)$$

где $A_{ij}^* = A_{ij}^*(\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r}), s_0, s_1)$ — расчетная поправка на поглощение для j -го рефлекса i -й группы симметрично эквивалентных рефлексов; s_0, s_1 — векторы падающего и отраженного пучков.

Заметим, что оптимизация (8) необходима для различных видов функций $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$: линейной, квадратичной и др.

На основе анализа параметров модели и статистических характеристик можно будет сделать вывод о законе неоднородного поглощения в образце и провести необходимую корректировку экспериментальных данных.

Заключение

Проведенные исследования показали, что неоднородное распределение поглощающей способности в объеме кристалла может существенно влиять на интенсивность рентгеновского излучения, регистрируемого при РСА. По полученным расчетным зависимостям $A^*(\theta)$ можно определить вид функции $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ исследуемого образца.

Отметим, что предлагаемый алгоритм обработки требует апробации на дифракционных данных, полученных на образцах с известным законом изменения линейного коэффициента поглощения.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания № 0729-2020-0058.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maslen E. N. X-ray absorption / International Tables for Crystallography. 2004. Vol. C. Sect. 6.3. P. 599 – 608. DOI: 10.1107/97809553602060000103
2. Hu H.-C., Yang C., Zhao K. Absorption correction A^* for cylindrical and spherical samples with extended range and high accuracy calculated by the Thorkildsen and Larsen analytical method / Acta Cryst. 2012. Vol. A68. P. 778 – 779. DOI: 10.1107/S0108767312039505
3. Дудка А. П. Структурный анализ по редуцированным данным. VI. Новый метод уточнения параметров модели, описывающей поглощение излучения монокристаллическим образцом / Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 1148 – 1152.
4. Blessing R. H. An Empirical correction for absorption anisotropy / Acta Cryst. 1995. Vol. A51 P. 33 – 38. DOI: 10.1107/S0108767394005726
5. Schutt C. E., Evans P. R. Relative absorption correction for rotation film data / Acta Cryst. 1985. Vol. A41 P. 568 – 570. DOI: 10.1107/S0108767385001234
6. Parkin S., Moezzi B., Hope H. XABS2: an empirical absorption correction program / Journal of Applied Crystallography. 1995. Vol. 28. P. 53 – 56. DOI: 10.1107/S0021889894009428

7. **Leal R., Teixeira S., Rey V., et al.** Absorption correction based on a three-dimensional model reconstruction from visual images / *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41. P. 729 – 737. DOI: 10.1107/S0021889808011898
8. **Бабичев А. В., Гладышев А. Г., Дюделев В. В. и др.** Гетероструктуры квантово-каскадных лазеров спектрального диапазона 4,6 μm для реализации непрерывного режима генерации / *Письма в журнал технической физики*. 2020. Т. 46. № 9. С. 35 – 38. DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49371.18243
9. **Базовкин В. М., Дворецкий С. А., Зверев А. В. и др.** Кремниевые интегральные микросхемы считывания для ИК-фотоприемных устройств на основе твердых растворов кадмий-ртуть-теллур / *Техника радиосвязи*. 2019. № 1. С. 88 – 102. DOI: 10.33286/2075-8693-2019-40-88-102
10. **Кировская И. А., Черноус Н. В., Миронова Е. В., Эккерт А. О.** Твердые растворы гетеросистемы $\text{InSb} - \text{ZnS}$ — первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров / *Омский научный вестник*. 2021. № 5. С. 68 – 73. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-179-68-73
11. **Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., Львов А. Е. и др.** Кристаллы системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ для изготовления инфракрасных световодов / *Фотон-экспресс*. 2021. № 6. С. 79 – 80. DOI: 10.24412/2308-6920-2021-6-78-79
12. **Айдаралиев М., Зотова Н., Карандашев С. и др.** Изопериодные структуры GaInPAsSb/InAs для приборов инфракрасной оптоэлектроники / *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36. № 8. С. 1010 – 1015.
13. **Карпов М. Г., Шарейко В. В.** Использование метода Симпсона для вычисления определенного интеграла / *Некоторые вопросы анализа, алгебры, геометрии и математического образования*. 2020. № 10. С. 89 – 90.
14. **Creagh D. C., Hubbell J. H.** X-ray absorption (or attenuation) coefficients / *International Tables for Crystallography*. 2004. Vol. C. Sect. 4. 2. 4. P. 220 – 229. DOI: 10.1107/97809553602060000103
15. **Hari Babu V., Subba Rao U. V.** Growth and characterization of alkali halide mixed crystals / *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1984. Vol. 8. N 3. P. 189 – 260. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90002-9
- absorption of radiation by a single-crystal specimen / *Crystallography Reports*. 2005. Vol. 50. N 6. P. 1068 – 1072. DOI: 10.1134/1.2132419
4. **Blessing R. H.** An Empirical correction for absorption anisotropy / *Acta Cryst.* 1995. Vol. A51 P. 33 – 38. DOI: 10.1107/S0108767394005726
5. **Schutt C. E., Evans P. R.** Relative absorption correction for rotation film data / *Acta Cryst.* 1985. Vol. A41 P. 568 – 570. DOI: 10.1107/S0108767385001234
6. **Parkin S., Moezzi B., Hope H.** XABS2: an empirical absorption correction program / *Journal of Applied Crystallography*. 1995. Vol. 28. P. 53 – 56. DOI: 10.1107/S0021889894009428
7. **Leal R., Teixeira S., Rey V., et al.** Absorption correction based on a three-dimensional model reconstruction from visual images / *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41. P. 729 – 737. DOI: 10.1107/S0021889808011898
8. **Babichev A. V., Gladyshev A. G., Dyudelev V. V., et al.** Heterostructures of quantum-cascade lasers in the 4.6 μm spectral range for realizing cw generation / *Letters to the Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz.* 2020. Vol. 46. N 9. P. 35 – 38 [in Russian]. DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49371.18243
9. **Bazovkin V. M., Dvoretzky S. A., Zverev A. V., et al.** Silicon readout integrated circuits for IR photodetectors based on cadmium-mercury-tellurium solid solutions / *Tekhn. Radiosvyazi*. 2019. N 1. P. 88 – 102 [in Russian]. DOI: 10.33286/2075-8693-2019-40-88-102
10. **Kirovskaya I. A., Chernous N. V., Mironova E. V., Ékkert A. O.** Solid solutions of the $\text{InSb} - \text{ZnS}$ heterosystem as primary converters of semiconductor sensors / *Omsk. Nauch. Vestn.* 2021. N 5. P. 68 – 73 [in Russian]. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-179-68-73
11. **Salimgareev D. D., Yuzhakova A. A., Lvov A. E., et al.** Crystals of the $\text{AgBr} - \text{AgI}$ system for the manufacture of infrared light guides / *Foton-ékspress*. 2021. N 6. P. 79 – 80 [in Russian]. DOI: 10.24412/2308-6920-2021-6-78-79
12. **Aidaraliev M., Zotova N., Karandashev S., et al.** GaInPAsSb/InAs isoperiodic structures for infrared optoelectronic devices / *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov*. 2002. Vol. 36. N 8. P. 1010 – 1015 [in Russian].
13. **Karpov M. G., Shareiko V. V.** Using the Simpson method to calculate a definite integral / *Some question of analysis, algebra, geometry and mathematical education*. 2020. N 10. P. 89 – 90 [in Russian].
14. **Creagh D. C., Hubbell J. H.** X-ray absorption (or attenuation) coefficients / *International Tables for Crystallography*. 2004. Vol. C. Sect. 4. 2. 4. P. 220 – 229. DOI: 10.1107/97809553602060000103
15. **Hari Babu V., Subba Rao U. V.** Growth and characterization of alkali halide mixed crystals / *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1984. Vol. 8. N 3. P. 189 – 260. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90002-9

REFERENCES