

PACS numbers: 61.05.cc, 61.05.cp, 61.72.Dd, 61.72.jd, 61.72.Nn, 61.72.Qq, 75.50.Gg

Рентгенова динамічна дифрактометрія дефектної структури монокристалів гранатів

В. М. Пилипів, Б. К. Остафійчук, Т. П. Владімірова*,
Є. М. Кисловський*, В. Б. Молодкін*, С. Й. Оліховський*,
О. В. Решетник*, О. С. Скакунова*, С. В. Лізунова*

*Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,*

77000 Івано-Франківськ, Україна

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Створено теоретичну базу сучасної кристаллографії реальних монокристалів зі складним базисом, яка враховує наявність різних структурних дефектів і дозволяє самоузгодженим чином описувати когерентну і дифузну складові дифракційних картин від таких кристалів. Розраховано комплексні структурні фактори і Фур'є-компоненти поляризованості досконалого кристалу гадоліній-галійового гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ) для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль Рентгенового випромінювання. Досліджено залежності цих дифракційних параметрів від концентрацій антиструктурних дефектів і вакансій. Шляхом аналізу вимірених кривих дифракційного відбивання з використанням формул статистичної динамічної теорії дифракції в неідеальних кристалах встановлено характеристики як точкових дефектів, так і мікрodefektів, а також відповідні їм дифракційні параметри досліджуваного монокристалу ГГГ.

The theoretical foundation of the modern crystallography of real single crystals with a complex basis is created; it takes into account the presence of various structural defects and provides the self-consistent description of coherent and diffuse components of diffraction patterns from such crystals. Complex structure factors and Fourier components of polarizability of a perfect gadolinium–gallium garnet (GGG) crystal ($Gd_3Ga_5O_{12}$) are calculated for the set of reflections and two characteristic x-ray wavelengths. The dependences of these diffraction parameters on concentrations of antisite defects and vacancies are investigated. The characteristics of both point and microdefects as well as corresponding diffraction parameters of the investigated GGG single crystal are determined, analysing the measured rocking curves with use of the formulas of the statistical dynamical theory of diffraction in imperfect crystals.

Создана теоретическая база современной кристаллографии реальных монокристаллов со сложным базисом, которая учитывает наличие разных структурных дефектов и позволяет самосогласованным образом описывать когерентную и диффузную составляющие дифракционных картин от таких кристаллов. Вычислены комплексные структурные факторы и фурье-компоненты поляризуемости совершенных кристаллов гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ) для набора рефлексов и двух характеристических длин волн рентгеновского излучения. Исследованы зависимости этих дифракционных параметров от концентраций антиструктурных дефектов и вакансий. Путём анализа измеренных кривых дифракционного отражения с использованием формул статистической динамической теории дифракции в несовершенных кристаллах определены характеристики, как точечных дефектов, так и микродефектов, а также соответствующие им дифракционные параметры исследованного монокристалла ГГГ.

Ключові слова: гранат, точкові дефекти, антиструктурні дефекти, вакансії, стехіометрія, мікродіфекти, дифракційні параметри, дифузне розсіяння, крива дифракційного відбивання.

(Отримано 15 березня 2011 р.)

1. ВСТУП

Класичною методою визначення структурних факторів кристалічних матеріалів є порошкова Рентгенова дифрактометрія, яка ґрунтується на кінематичній теорії розсіяння в досконалих кристалах (див., наприклад, [1–5]). Проте, ця інтегральна кінематична метода дозволяє визначати лише дійсну частину структурних факторів і має такі недоліки, як необхідність робити поправки на внесок теплового дифузного розсіяння (ДР) та враховувати погано контрольований в порошкових матеріалах вплив первинної і вторинної екстинкцій. В той же час необхідно підкреслити ту важливу обставину, що при дослідженні кристалічних матеріалів і їх дефектної структури за допомогою Рентгенової методи для кількісної діагностики необхідно знати величини не тільки дійсної, але і уявної частин структурних факторів, тобто, як розсіювальну, так і вбирну здатності кристалу.

Більш надійними, точними та інформативними в структурній діагностиці кристалічних матеріалів є методи, які ґрунтуються на ефектах динамічної дифракції Рентгенових променів у монокристалах і дозволяють визначати як дійсну, так і уявну частини структурних факторів. До них належать в першу чергу інтегральні методи — метода осциляцій товщинних залежностей інтегральних інтенсивностей дифракції за Ляве в тонкому кристалі [6, 7] і метода інтегральних характеристик динамічної дифракції в товстих кристалах [8–10]. З розвитком і вдосконаленням високороздільних диф-

ракційних схем для визначення структурних факторів стали застосовуватись більш тонкі (диференційні) методи, а саме, двокристалльного Ляве-інтерферометра [11, 12] і кривих дифракційного відбивання (КДВ) при дифракції за Бреґгом [13–15] (див. також [16]).

Досягнення перерахованих вище метод пов'язано з високоточним визначенням структурних факторів у досконалих монокристалах з простим базисом. Проте, більшість існуючих монокристалів має складні базиси, а також містять дефекти структури, які суттєво впливають на картину динамічної дифракції і величину визначених структурних характеристик. Для таких кристалів ефективно застосування вказаних вище метод неможливе без врахування впливу структурних дефектів на когерентне розсіяння, а також ефектів ДР від цих дефектів.

Метою даної роботи є створення теоретичної бази для сучасної кристалографії реальних монокристалів зі складним базисом з використанням результатів статистичної динамічної теорії дифракції в неідеальних кристалах, яка враховує наявність в них різних структурних дефектів і дозволяє самоузгодженим чином описувати когерентну і дифузну складові дифракційних картин від таких кристалів. Зокрема, пропонується метода визначення дифракційних параметрів і структурних характеристик за профілями КДВ, які вимірюються в геометрії дифракції за Бреґгом, для монокристалів зі складним базисом та з однорідно розподіленими точковими дефектами і мікродефектами.

Актуальними об'єктами такого роду є монокристали ґранатів із загальною хемічною формулою $C_3A_2(BO_4)_3$, елементарна комірка яких є найбільш складною з відомих кубічних і містить вісім формульних одиниць (160 атомів), причому катіони атомів сорту С, А і D розташовані в трьох нееквівалентних підґратницях (катіони А і D можуть бути одного сорту) [17]. Реальні кристали ґранатів відрізняються розмаїттям хемічного складу завдяки можливості утворення твердих розчинів з частковим заміщенням катіонів A^{3+} і B^{3+} катіонами інших елементів і, відповідно, широким діяпазоном варіації своїх кристалічної і магнетної структур та, відповідно, багатством своїх фізичних властивостей, зокрема, магнетних, оптичних і магнето-оптичних [18–20]. Саме унікальністю цих властивостей пояснюється як велика кількість сучасних фундаментальних наукових досліджень кристалів ґранатів — їх кристалічної, магнетної та електронної структур (див., наприклад, [21–30]) і зв'язку цих структур з магнетними, оптичними, магнето-оптичними, електричними, акустичними та іншими фізичними властивостями (див., наприклад, [31–48]). З цієї ж причини, а також завдяки відносній простоті вирощування та варіювання хемічного складу для управління фізичними властивостями, кристали ґранатів і плівкові ґранатові структури мають широке практичне застосування в різних

областях науки і техніки — в магнетних, оптичних і магнето-оптичних приладах, надвисокочастотних пристроях у техніці зв'язку, в пристроях для запису, зчитування та накопичення інформації в обчислювальній техніці і т.д. [49–63].

У представленій роботі було вибрано монокристал гадоліній-галійового гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ), який є об'єктом численних наукових досліджень [64–76] і використовується в сучасній техніці переважно в якості підкладок при виготовленні плівкових структур для сучасних магнетних, оптичних і магнето-оптичних приладів [49–55], а також в якості скінтіляційного матеріалу в детекторах випромінювань [60–63].

Статтю побудовано наступним чином. В Розділі 2 наведено аналітичний вираз для відбивної здатності досконалого кристалу у випадку геометрії дифракції за Бреґгом та детально описано вирази для розрахунку комплексних структурних факторів і Фур'є-компонент поляризованості кристалу. Тут же наведено результати розрахунків цих величин і відповідних дифракційних параметрів у випадку досконалого кристалу ГГГ для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль Рентґенового випромінення.

В Розділі 3 наведено основні вирази для інтенсивності динамічної дифракції Рентґенових променів у монокристалах з однорідно розподіленими дефектами, яка вимірюється на двокристалльному дифрактометрі (ДКД) з широко відкритим вікном детектора. Наведено також вирази для опису впливу мікродефектів різних типів на дифракційні параметри.

В Розділі 4 одержано узагальнені аналітичні вирази для комплексних дифракційних параметрів неідеального кристалу з врахуванням впливу дефектів. Тут описано й основні типи точкових дефектів у кристалах гранатів, а також чисельно досліджено та аналітично апроксимовано залежності дифракційних параметрів від концентрацій антиструктурних дефектів та вакансій катіонів в октаедричних позиціях. Продемонстровано залежність вигляду дифракційних профілів від характеристик точкових дефектів і мікродефектів.

В Розділі 5 описано досліджуваний монокристал ГГГ, а також схему рентґенодифракційних вимірювань кривих дифракційного відбивання (КДВ), які виконувались на високороздільному двокристалльному дифрактометрі (ДКД) з використанням характеристичного випромінення $CuK_{\alpha 1}$. Виконано розрахунок інструментальної функції дифрактометра для рефлексів (444) і (888).

В Розділі 6 шляхом аналізу виміряних КДВ з використанням формул статистичної динамічної теорії розсіяння в неідеальних кристалах встановлено основні типи дефектів, які присутні в досліджуваному монокристалі ГГГ, і встановлено характеристики як точкових дефектів, так і мікродефектів, а також відповідні їм дифракційні параметри.

2. РЕНТГЕНДИФРАКЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ ДОСКОНАЛОГО КРИСТАЛУ

2.1. Основні рівняння і коефіцієнт дифракційного відбивання

Процеси розсіяння і дифракції Рентгенових променів у кристалічних структурах описуються в макроскопічному наближенні за допомогою Максвеллових рівнянь, які за умови $|\chi| \ll 1$ можна звести до хвильового рівняння [16, 77–79]:

$$\Delta \mathbf{D} + K^2 \mathbf{D} + \text{rot rot}(\chi \mathbf{D}) = \mathbf{0}, \quad (1)$$

де $\chi(\mathbf{r})$ — поляризованість кристалу, помножена на 4π , $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ — хвильове поле електричної індукції, що збуджується в кристалі падної з вакууму гармонічною пласкою хвилею з електричною напруженістю $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + it\omega / c)$, \mathbf{r} — просторова координата, t — час, $K = 2\pi/\lambda$ — модуль хвильового вектора падної хвилі, λ , ω і c — відповідно довжина, частота і швидкість хвилі у вакуумі.

У досконалому кристалі поляризованість $\chi(\mathbf{r})$ і хвильове поле електричної індукції $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ можна розглядати як періодичні функції і розкласти їх в ряд Фур'є за векторами оберненої ґратниці \mathbf{G} [77–79]:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{D}_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2)$$

Підставлення (2) в (1) дає систему основних рівнянь для досконалого кристалу:

$$(K^2 - k^2) \mathbf{D}_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{D}_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \mathbf{0}. \quad (3)$$

Ця нескінченна система містить в собі амплітуди сильних і слабких Бреґгових хвиль $\mathbf{D}_{\mathbf{G}}$ ($\mathbf{G} = \mathbf{0}, \pm \mathbf{H}, \dots$) і є відправною в підході Евальда–Бете–Ляве до розв'язку задачі динамічної дифракції в досконалих кристалах.

У двоххвильовому випадку, коли в кристалі залишаються тільки дві сильні хвилі \mathbf{D}_0 і $\mathbf{D}_{\mathbf{H}}$, вона зводиться до системи двох рівнянь, розв'язок якої з врахуванням крайових умов при дифракції за Бреґгом дає наступний аналітичний вираз для амплітудного коефіцієнта відбивної здатності кристалу [77]:

$$r_{\mathbf{B}}(y) = \zeta^{1/2} \left[y + i\sqrt{y^2 - 1} \text{ctg}(A\sqrt{y^2 - 1}) \right]^{-1}, \quad (4)$$

$$A = \pi t \Lambda^{-1}, \quad \Lambda = \lambda \sqrt{\gamma_0 |\gamma_{\mathbf{H}}|} / \sigma, \quad \sigma^2 = C^2 \chi_{\mathbf{H}} \chi_{-\mathbf{H}}, \quad \zeta = \chi_{\mathbf{H}} / \chi_{-\mathbf{H}},$$

$$b = \gamma_0 |\gamma_{\mathbf{H}}|^{-1}, \quad \gamma_0 = \sin(\theta_{\mathbf{B}} - \psi), \quad \gamma_{\mathbf{H}} = -\sin(\theta_{\mathbf{B}} + \psi),$$

де t — товщина кристалу, Λ — екстинкційна довжина, C — поляризаційний множник, b — параметер асиметрії дифракції, θ_B — Бреггів кут, ψ — кут між поверхнею і відбивчими площинами кристалу. У виразі (4) нормований кутовий відхил кристалу від точного Бреггівового положення має вигляд:

$$y = (\alpha - \alpha_0) \sqrt{b} / \sigma, \quad \alpha = -\Delta\theta \sin(2\theta_B), \quad \alpha_0 = \chi(1 + 1/b) / 2, \quad (5)$$

де $\Delta\theta$ — кутовий відхил досліджуваного кристалу від точного Бреггівового положення.

2.2. Дифракційні параметри

Для врахування вбирної здатності кристалу, яка зумовлена процесами непружного розсіяння Рентгенових променів, використовують методу оптичного потенціалу, згідно з якою поляризованість кристалу представляють як комплексну величину [78, 79]:

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_r(\mathbf{r}) + i\chi_i(\mathbf{r}), \quad (6)$$

де χ_r і χ_i — відповідно дійсна і уявна частини поляризованості. Тоді Фур'є-компонента поляризованості набуває вигляду:

$$\chi_H = \chi_{rH} + i\chi_{iH}. \quad (7)$$

Фур'є-компоненти χ_{rH} і χ_{iH} у загальному випадку нецентросиметричного кристалу теж є комплексними величинами, які пропорційні відповідним структурним факторам [16]:

$$\chi_{rH} = -\Gamma F_{rH}, \quad \chi_{iH} = -\Gamma F_{iH}, \quad (8)$$

де $\Gamma = r_e \lambda^2 / (\pi v_c)$, r_e — класичний радіус електрона, $v_c = a_0^3$ — об'єм елементарної комірки, a_0 — стала кубічної ґратниці. «Дійсна» і «уявна» частини структурного фактора в (8), кожна з яких може бути комплексною величиною, описується відповідно виразами:

$$F_{rH} = \sum_j f_{rj} \exp(i\phi_j), \quad F_{iH} = \sum_j f_{ij} \exp(i\phi_j), \quad \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j). \quad (9)$$

Підсумовування у виразах (9) ведеться за координатами (x_j, y_j, z_j) атомів в елементарній комірці, h, k, l — Міллерові індекси, f_{rj} і f_{ij} — дійсна і уявна частини атомового формфактора:

$$\begin{aligned} f_{rj} &= (f_{0j} + \Delta f_j) \exp(-M_j), \\ f_{ij} &= 1/2\lambda r_e \mu_{aj}^H \exp(-M_j), \end{aligned} \quad (10)$$

де f_{0j} і Δf_j — відповідно атомовий формфактор при абсолютному нулі температури і дисперсійна поправка для j -го атома, $\exp(-M_j)$ — тепловий фактор Дебая–Валлера для j -го атома. Атомові перерізи інтерференційного фотоелектричного вбирання μ_{aj}^H мають різний вигляд для двох станів поляризації σ і π [80]:

$$\mu_a^{H\sigma} = \mu_a^D + \mu_a^{D,O} + \mu_a^Q |\cos 2\theta_B|, \quad \mu_a^{H\pi} = (\mu_a^D + \mu_a^{D,O}) |\cos 2\theta_B| + \mu_a^Q |\cos 4\theta_B|, \quad (11)$$

де μ_a^D , $\mu_a^{D,O}$ і μ_a^Q — відповідно дипольний, диполь-октупольний і квадрупольний внески в перерізи фотоелектричного вбирання j -го атома.

Згідно формул (8) і (9) Фур'є-компоненти χ_{rH} і χ_{iH} теж є комплексними величинами:

$$\begin{aligned} \chi_{rH} &= \chi'_{rH} + i\chi''_{rH}, \quad \chi_{iH} = \chi'_{iH} + i\chi''_{iH}, \\ \chi'_{rH} &= -\Gamma F'_{rH}, \quad \chi''_{rH} = -\Gamma F''_{rH}, \quad \chi'_{iH} = -\Gamma F'_{iH}, \quad \chi''_{iH} = -\Gamma F''_{iH}, \quad (12) \\ F'_{rH} &= \sum_j f_{rj} \cos \phi_j, \quad F''_{rH} = \sum_j f_{rj} \sin \phi_j, \quad F'_{iH} = \sum_j f_{ij} \cos \phi_j, \quad F''_{iH} = \sum_j f_{ij} \sin \phi_j. \end{aligned}$$

Відповідні рентгенодифракційні параметри досконалого вбирного кристалу в загальному випадку нецентросиметричної структури мають вигляд [16]:

$$g = -\frac{|\chi_{i0}| \sqrt{b+1}/\sqrt{b}}{|\chi_{rH}| 2C}, \quad \kappa = \frac{|\chi_{iH}|}{|\chi_{i0}|}, \quad p = \kappa \cos v_H, \quad s = \kappa \sin v_H, \quad (13)$$

де $C = 1$ або $|\cos(2\theta_B)|$ — поляризаційний множник, а інші величини означено як

$$\begin{aligned} |\chi_{rH}| &= \sqrt{\chi'^2_{rH} + \chi''^2_{rH}}, \quad |\chi_{iH}| = \sqrt{\chi'^2_{iH} + \chi''^2_{iH}}, \\ \cos v_H &= (\chi'_{rH}\chi'_{iH} + \chi''_{rH}\chi''_{iH}) / (|\chi_{rH}||\chi_{iH}|), \quad \sin v_H = (\chi''_{rH}\chi'_{iH} - \chi'_{rH}\chi''_{iH}) / (|\chi_{rH}||\chi_{iH}|). \end{aligned}$$

У випадку центросиметричних кристалічних структур, якими є гранати, уявні частини у виразах (12) зникають, $\chi''_{rH} = \chi''_{iH} = 0$ і, відповідно, $\sin v_H = 0$, $\cos v_H = \pm 1$.

При розрахунку рентгенодифракційних параметрів кристалу ГГГ для обчислення атомових формфакторів використовувалась інтерполяційна формула [81]:

$$f_0(S) = \sum_{i=1}^5 a_i e^{-b_i S^2} + c, \quad (14)$$

де a_i , b_i і c — табульовані параметри, $S = \sin(2\theta_B)/\lambda$. Дисперсійні поправки Δf було взято з квантово-механічних розрахунків для характеристичних довжин хвиль Рентгенового випромінення [82].

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри теплових факторів Дебая–Валлера для йонів у кристалі ГГГ $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Позначення (с), (а) і (d) відповідають додека-, окта- і тетраедричним позиціям йонів.

Йон	$\beta_1 \cdot 10^2$	$\beta_2 \cdot 10^2$	$\beta_3 \cdot 10^2$	$\beta_4 \cdot 10^2$	$\beta_5 \cdot 10^2$	$\beta_6 \cdot 10^2$
Gd (с)	2,03	3,16	3,16	0	0	0,39
Gd (а)	1,95	1,95	1,95	-0,14	-0,14	-0,14
Ga (с)	4,51	7,14	7,14	0	0	0,89
Ga (а)	4,41	4,41	4,41	-0,32	-0,32	-0,32
Ga (d)	3,28	4,97	4,97	0,0	0,0	0,0
O	6,10	8,30	5,50	-0,10	0,90	0,30

Перерізи фотоелектричного вбирання μ_a^D , $\mu_a^{D,O}$ і μ_a^Q теж брались з відомих квантово-механічних розрахунків [83].

Показник теплового фактора Дебая–Валлера у виразі (10) обчислювався за формулою, що враховує анізотропію пружних властивостей кристалу:

$$M = \beta_1 h^2 + \beta_2 k^2 + \beta_3 l^2 + \beta_4 hk + \beta_5 hl + \beta_6 kl, \quad (15)$$

де константи β_i ($i = \overline{1, 6}$) було взято з роботи [84], в якій вони були визначені експериментально методом порошкової нейтронної дифрактометрії для залізо-ітріювого гранату, і перераховано для ГГГ згідно одноатомового наближення [85] (див. табл. 1). Координати атомів у виразах (9) і (12) для центросиметричної структури ГГГ брались з роботи [86].

Рентгенові дифракційні параметри досконалого кристалу ГГГ, які було обчислено згідно формул (8)–(15) для рефлексів (444) і (888) характеристичного випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$, в подальшому було використано для побудови відповідних теоретичних КДВ (рис. 1). Порівняння цих кривих, при обчисленні яких враховувався ефект згортання з інструментальною функцією ДКД, з вимірними КДВ показує існування значних розходжень між ними (для обох рефлексів звичайний R -фактор надійності підгонки становить, відповідно, 30% і 60%, а зважений R_w -фактор — 60% і 80%). Як показала аналіза теоретичних КДВ, виконана з використанням наведених нижче формул, ці криві неможливо жодним чином узгодити з експериментальними КДВ, які лежать значно вище від них, ані за рахунок ефектів ДР від точкових дефектів, ані від будь-яких мікродефектів.

Тоді стає очевидним, що єдиним джерелом таких істотних розбіжностей можуть бути тільки завищені значення показника теплового фактора Дебая–Валлера, які призводять до заниження величин

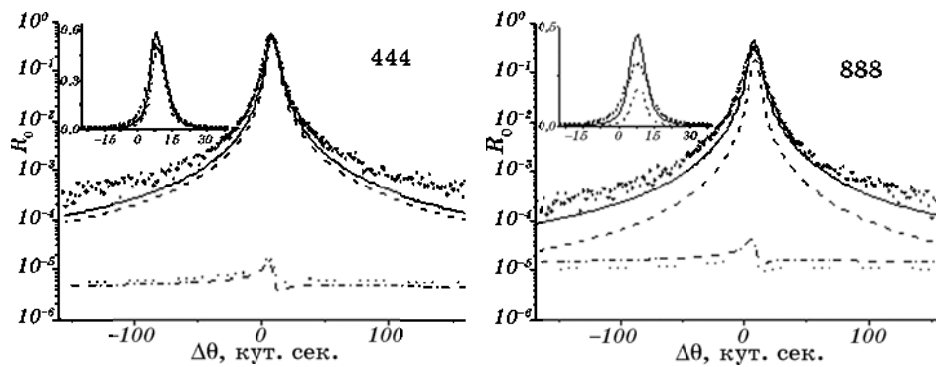


Рис. 1. Виміряні (маркери) і теоретичні КДВ для рефлексів (444) і (888) досконалого кристалу ГГГ з тепловим фактором Дебая–Валлера згідно даних монокристалльної та порошкової дифрактометрії (відповідно суцільна і штрихова лінії). На вставках — центральні частини КДВ. Безпосередні внески ДР від точкових дефектів і теплового ДР зображено відповідно пунктирною і штрих-пунктирною лініями.

дифракційних параметрів, що описують розсіювальну здатність кристалу. Дійсно, після обчислення дифракційних параметрів (див. табл. 2) з використанням даних для теплового фактора Дебая–Валлера, які були визначені в дифракційному експерименті з монокристалом залізо-ітрійового гранату [87] ($B = 0,16, 0,63$ і $2,05 \text{ \AA}^2$ для Y, Fe і O та відповідні їм $\beta = B / (4a^2) = 0,00026, 0,00103$ і $0,00335$), і перераховані для ГГГ ($B = 0,092, 0,503$ і $2,05 \text{ \AA}^2$ та $\beta = 0,00015, 0,00082$ і $0,00335$ для Gd, Ga і O), теоретичні КДВ значно піднялись і наблизились до експериментальних (для обох рефлексів звичайний R -фактор надійності підгонки зменшився, відповідно, до 20% і 30%, а зважений R_w -фактор — до 40%). Це дозволило виконувати детальну кількісну діагностику дефектної структури досліджуваного монокристалу ГГГ шляхом підгонки теоретичних КДВ до експериментальних при варіюванні характеристик дефектів.

Результати розрахунків Рентгенових дифракційних параметрів досконалого кристалу ГГГ з використанням теплових факторів Дебая–Валлера, які були визначені в дифракційному експерименті з монокристалом залізо-ітрійового гранату, наведено в табл. 2 для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль. Крім означених вище параметрів χ_{rH}, χ_{lH}, g і k , в них додатково вказано значення таких фізичних параметрів, як глибина вбирання $t_a = 1/\mu_0$, де $\mu_0 = 2\pi|\chi_{i0}|/\lambda$ — лінійний коефіцієнт фотоелектричного вбирання, глибина екстинкції для випадку дифракції за Бреггом $\Lambda_B = \lambda\sqrt{\gamma_0|\gamma_H|(2\pi C|\chi_{rH}|)^{-1}}$ та ширина області повного відбивання для відповідного рефлексу $w = 2C|\chi_{rH}|/(\sqrt{b}\sin 2\theta_B)$. Значення параметрів g, k, w і Λ_B подано тільки для σ -поляризації ($C = 1$) у випадку си-

ТАБЛИЦЯ 2. Рентгенодифракційні параметри досконалого кристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$.

$\lambda, \text{Å}$	hkl	$ \chi_{\text{ст}} \cdot 10^6$	$ \chi_{\text{ст}}^{\sigma} \cdot 10^6$	$ \chi_{\text{ст}}^{\pi} \cdot 10^6$	$ g $	κ	$w, \text{кут. сек.}$	$\Lambda_B, \text{мкм}$	$\theta_B, \text{град.}$
	000	8,335	0,386				$t_a = 29,3 \text{ мкм}$		
	400	2,587	0,169	0,165	0,149	0,065	4,687	0,5	6,58
	800	4,286	0,374	0,333	0,09	0,087	3,962	0,604	13,25
0,7092	1200	1,385	0,158	0,12	0,279	0,114	0,885	2,803	20,11
MoK $_{\alpha 1}$	1600	2,484	0,344	0,199	0,155	0,138	1,258	2,083	27,29
	444	3,175	0,254	0,233	0,122	0,08	3,366	0,706	11,45
	888	2,931	0,353	0,24	0,132	0,121	1,659	1,529	23,39
	121212	1,387	0,232	0,068	0,278	0,167	0,598	4,846	36,56
	246	2,137	0,166	0,15	0,181	0,078	2,104	1,133	12,38
	642	2,137	0,166	0,15	0,181	0,078	2,104	1,133	12,38
	000	36,342	3,602				$t_a = 3,5 \text{ мкм}$		
	400	11,028	1,279	1,12	0,327	0,116	9,434	0,553	14,41
1,5405	800	17,252	3,514	1,772	0,209	0,204	8,241	0,708	29,86
CuK $_{\alpha 1}$	1200	5,4	1,229	0,143	0,667	0,228	2,243	3,391	48,32
	444	12,529	3,266	2,052	0,288	0,261	6,643	0,844	25,54
	888	10,973	3,424	1,669	0,328	0,312	5,184	1,927	59,59
	246	8,92	1,267	0,717	0,404	0,142	4,464	1,28	27,76
	642	8,92	1,267	0,717	0,404	0,142	4,464	1,28	27,76

метричної геометрії дифракції ($b = 1$).

Тут доречно зауважити, що параметер $g \cong \Lambda_B/t_a$ характеризує співвідношення між глибинами фотоелектричного вбирання і глибиною екстинкції внаслідок багатократного (динамічного) перерозсіяння когерентних хвиль. Внаслідок цього його можна використувати в якості кількісного критерію, який дозволяє розрізнити характер розсіяння — динамічний або кінематичний. При $g \leq 1$ глибина екстинкції Λ_B , на якій формується динамічне хвильове поле, співмірна з глибиною вбирання t_a або менша за неї, що і забезпечує динамічний характер дифракції. При $g \gg 1$ розсіяння буде відбуватися переважно у приповерхневому шарі з товщиною $t \cong t_a$, яка в цьому випадку набагато менша від глибини екстинкції Λ_B , і тому буде справедливо виконувати спрощений кінематичний розгляд дифракційної задачі.

У випадку динамічної дифракції параметер κ характеризує ступінь асиметрії коефіцієнта дифракційного відбивання внаслідок Борманного ефекту. Величина параметра κ фактично визначається співвідношенням між коефіцієнтами аномального проходження

($\mu_- = \mu_0 - C\mu_H$, де $\mu_0 = K |\chi_{i0}|$, $\mu_H = K |\chi_{iH}|$, $K = 2\pi/\lambda$) і вибрання ($\mu_+ = \mu_0 + C\mu_H$), а саме, $\mu_-/\mu_+ \cong (1 - \kappa)/(1 + \kappa)$, і асиметрія найбільш сильно виявляється при $\kappa \rightarrow 1$.

3. ДИФРАКЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ МОНОКРИСТАЛУ З ОДНОРІДНО РОЗПОДІЛЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ

3.1. Основні рівняння

Спільною проблемою всіх рентгенодифракційних метод визначення структурних параметрів є необхідність врахування впливу дефектів кристалічної структури внаслідок спричиненого ними дифузного розсіяння. Цю проблему до цих пір вирішували однобоко — тільки шляхом вибору якомога досконаліших монокристалів, а поправки робились тільки на внесок теплового ДР, а також ефекти первинної і вторинної екстинкцій. Але оскільки в реальних кристалах завжди є точкові дефекти, які призводять до зміни структурних факторів і разом з різного роду мікроефектами спричиняють ДР, то коректне вирішення проблеми вимагає послідовного і явного врахування впливу ефектів ДР на реєстровану інтенсивність дифракції Рентгенових променів. З цієї причини рентгенодифракційні параметри реальних кристалів слід обчислювати не для ідеального випадку, як в попередньому розділі (див. також [88]), а з врахуванням їх модифікації за рахунок дефектів. Таке врахування можна здійснити на основі результатів статистичної динамічної теорії розсіяння Рентгенових променів у монокристалах з однорідно розподіленими дефектами [89, 90].

В неідеальному кристалі з випадково розподіленими дефектами поляризованість кристалу $\chi(\mathbf{r})$ є флюктуаційною функцією, і тому, на відміну від досконалого кристалу, де її можна розглядати як періодичну функцію і розкласти в ряд Фур'є за векторами оберненої ґратниці (2), в цьому випадку вона, як і поле електричної індукції $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, має бути представленою у вигляді інтеграла Фур'є [89]:

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{v_c}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \chi_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}, \quad (16)$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \frac{v_c}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \mathbf{D}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{D}_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}. \quad (17)$$

У виразах (16) і (17) інтегрування виконується по всьому імпульсному простору, а \mathbf{q} в сумах пробігає N дискретних значень у першій Бріллюєновій зоні. Підставлення виразів (16) та (17) в хвильове рівняння (1) дає систему основних рівнянь динамічної теорії розсіяння для неідеального кристалу, яка відповідає узагальненню підходу

Евальда–Бете–Ляве на цей випадок [89]:

$$(K^2 - k^2) \mathbf{D}_k - \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{D}_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{q}} = \mathbf{0}, \quad (18)$$

в яких флюктуаційна Фур'є-компонента поляризованості може бути представлена у вигляді суми за вузлами кристалічної ґратниці:

$$\delta\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} = \frac{1}{v_c} \int d\mathbf{r} \delta\chi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \cong \sum_s \chi_s^u e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_s} - \left\langle \sum_s \chi_s^u e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_s} \right\rangle, \quad (19)$$

де χ_s^u — поляризованість s -ї елементарної комірки. Нескінченна система рівнянь (18) містить у собі амплітуди сильних і слабких Бреґґових хвиль $\mathbf{D}_{\mathbf{G}}$ ($\mathbf{G} = \mathbf{0}, \pm\mathbf{H}, \dots$), а також амплітуди дифузно розсіяних хвиль $\mathbf{D}_{\mathbf{G}+\mathbf{q}}$ ($\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$).

У двохвильовому випадку дифракції систему (18) можна приблизно розв'язати за допомогою методи теорії збурень і методи флюктуаційних хвиль концентрації дефектів [91]. Для цього Фур'є-компоненту $\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}}$ поляризованості кристалу подають у вигляді суми двох складових — усередненої за ансамблем дефектів та флюктуаційної:

$$\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} = \langle \chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} \rangle + \delta\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}}, \quad (20)$$

причому флюктуаційна складова $\delta\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} = \mathbf{0}$ при $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ і $\delta\chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} = \chi_{\mathbf{G}+\mathbf{q}}$ при $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$. Аналогічно хвильове поле вектора електричної індукції представляють у вигляді суми усередненого за ансамблем дефектів і флюктуаційного доданків, які відповідають когерентно й дифузно розсіяному хвильовим полям:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle + \delta\mathbf{D}(\mathbf{r}), \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = e^{-i\mathbf{K}_0\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{D}_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (21)$$

$$\delta\mathbf{D}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{K}_0\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{0}} \mathbf{D}_{\mathbf{G}+\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}, \quad (22)$$

де \mathbf{K}_0 — хвильовий вектор прохідної когерентної пласкої хвилі в кристалі, а кутові дужки означають усереднення за статистичним ансамблем дефектів.

У двохвильовому випадку дифракції всередині кристалу зберігаються тільки дві, так звані, «сильні» Бреґґові (когерентні) хвилі. Відповідно у рівняннях (18), як і у виразах (21) і (22), залишаються тільки дві амплітуди когерентних хвиль $\mathbf{D}_{\mathbf{G}}$ ($\mathbf{G} = \mathbf{0}, \mathbf{H}$) і відповідні їм $2N$ амплітуд дифузно розсіяних хвиль $\mathbf{D}_{\mathbf{G}+\mathbf{q}}$ (N — число векторів оберненого простору, що перебувають у межах першої Бріллюєнкової зони та задовольняють умовам циклічності). Рештою Бреґґових (слабких) й дифузно розсіяних хвиль (з $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}, \mathbf{H}$) можна знехтувати. Тоді нескінченну систему (18) можна представити у вигляді двох зв'язаних систем рівнянь для амплітуд когерентних і дифузно

розсіяних плоских хвиль [89].

Згідно з аналітичними результатами, одержаними в рамках статистичної динамічної теорії при розв'язанні цих двох систем рівнянь у випадку геометрії дифракції за Бреггом, дифракційні профілі, які вимірюються на ДКД з широко відкритим вікном детектора, є сумою когерентної (R_{coh}) і дифузної (R_{diff}) компонент [89, 90]:

$$R(\Delta\theta) = R_{\text{coh}}(\Delta\theta) + R_{\text{diff}}(\Delta\theta). \quad (23)$$

Кожна з цих компонент є результатом інтегрування нормованих інтенсивностей відповідно когерентного і дифузного розсіяння за кутами виходу при фіксованому відхилі кристалу $\Delta\theta$ від точного відбивального положення.

3.2. Когерентна компонента інтенсивности дифракції

Когерентна компонента КДВ описується виразом:

$$R_{\text{coh}}(\Delta\theta) = |r_{\text{B}}(y)|^2, \quad (24)$$

в якому амплітуда когерентного розсіяння r_{B} визначається за формулою (4), але в ній нормований кутовий відхил кристалу від точного Бреггового положення, на відміну від формул (5), залежить від параметрів, які визначаються через характеристики дефектів:

$$\alpha_0 = [\chi_0 + \Delta\chi_{\text{HH}} + (\chi_0 + \Delta\chi_{00}) / b] / 2, \quad \sigma^2 = C^2 E^2 \chi_{\text{H}} \chi_{-\text{H}}, \quad (25)$$

У виразах (25) параметер $E = \exp(-L_{\text{H}})$ — статичний фактор Дебая–Валлера, а дисперсійні поправки $\Delta\chi_{\text{HH}}$ і $\Delta\chi_{00}$ враховують додаткове вбирання внаслідок ДР від дефектів [89, 90, 92]. Ці дисперсійні поправки є комплексними величинами:

$$\Delta\chi_{\text{GG}} = P_{\text{GG}} - i\mu_{\text{GG}} / K, \quad \mathbf{G} = \mathbf{0}, \mathbf{H}. \quad (26)$$

Коефіцієнти вбирання μ_{GG} в (26) описуються виразами:

$$\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta) \approx C^2 V / 4\lambda^2 \int d\mathbf{k}' S(\mathbf{q}), \quad (27)$$

в яких V — об'єм кристалу, інтегрування ведеться по площині, дотичній до Евальдової сфери поблизу вузла оберненої ґратниці \mathbf{H} , а кореляційна функція $S(\mathbf{q})$ виражається через флюктуаційні Фур'є-компоненти поляризованості:

$$S_{\text{GG}'}(\mathbf{q}) = \text{Re} \langle \delta\chi_{\mathbf{q}-\mathbf{H}+2\mathbf{G}} \delta\chi_{-\mathbf{q}+\mathbf{H}-2\mathbf{G}'} \rangle \quad (\mathbf{G}, \mathbf{G}' = \mathbf{0}, \mathbf{H}), \quad (28)$$

Дійсні частини дисперсійних поправок (26) мають однаковий порядок з їх уявними частинами (27) і тому можна покладати $P_{GG} \approx -\mu_{GG} / K$. Зауважимо, що недіагональні дисперсійні поправки $\Delta\chi_{H0}$ і $\Delta\chi_{0H}$, які входять в амплітудний коефіцієнт відбивання $r_B(y)$ у виразі (24), для більшості типових розмірів мікрodefektів Кульонового типу, що розглянуто нижче, є значно меншими від діагональних поправок $\Delta\chi_{00}$ та $\Delta\chi_{HH}$ і можуть бути знехтувані [92]. Винятком з попереднього твердження може бути тільки випадок крупних мікрodefektів з розмірами, які є співставними з екстинкційною довжиною, або дислокацій.

Таким чином, врахування впливу ефектів ДР на формулу для когерентної компоненти інтенсивності дифракції зводиться до модифікації дійсної та уявної частин Фур'є-компонент поляризованості кристалу, а саме, до збільшення абсолютної величини параметра χ_0 — за рахунок дисперсійних поправок внаслідок ДР $\Delta\chi_{HH}$ і $\Delta\chi_{00}$, та до зменшення абсолютних величин параметрів χ_H і χ_{-H} — за рахунок статичного фактора Дебая–Валлера. Фізично цей вплив проявляється відповідно в зменшенні висоти і збільшенні ширини когерентної компоненти КДВ.

Наявність у приповерхневому шарі реального кристалу неоднорідної за глибиною деформації, яка спричинена пружною релаксацією напруг від шершавостей на поверхні та «силами дзеркального зображення» від точкових дефектів і мікрodefektів, призводить до додаткової модифікації амплітуди когерентного розсіяння (4). Якщо товщина d цього шару значно менша за екстинкційну довжину ($d \ll \Lambda_{Br}$, $\Lambda_{Br} = \text{Re}\Lambda_B$), то динамічними ефектами когерентного розсіяння в ньому можна знехтувати. Тоді амплітуду розсіяння кристалом, у якому є поверхневий шар з постійною деформацією ε , можна представити у вигляді суми амплітуд динамічного і кінематичного когерентного розсіяння відповідно основним об'ємом кристалу і поверхневим шаром [93]:

$$r_B(y) = r_B^0(y)e^{2i\eta T} + r_{kin}(y).$$

Тут $r_B^0(y)$ описується динамічним виразом (4), а r_{kin} — кінематична амплітуда когерентного розсіяння спотвореним шаром [93]:

$$r_{kin}(y) = \zeta^{1/2} \frac{1 - \exp(2i\eta T)}{2\eta}, \quad \eta = y + y_s, \quad y_s = \alpha_s \sqrt{b} / \sigma,$$

$$T = \pi d / \Lambda, \quad \alpha_s = -\Delta\omega \sin(2\theta_B),$$

де кутовий відхил $\Delta\omega$ хвильового вектора \mathbf{K} від точного Бреґґового положення за рахунок деформації визначається виразом [93]:

$$\Delta\omega = (\varepsilon_{\perp} \cos^2 \psi + \varepsilon_{\parallel} \sin^2 \psi) \text{tg } \theta_B + (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \sin \psi \cos \psi \text{ sign}(1 - b);$$

тут ε_{\perp} і ε_{\parallel} означають деформацію відповідно в напрямках осей z і x .

Очевидно, що представлення деформації в спотвореному шарі одноступеневим профілем є надто грубим моделю. Більш реалістичним є модель, що описується багатоступеневим профілем деформації, що відповідає так званому «пошаровому наближенню», в рамках якого спотворений шар представляють як набір підшарів з товщинами d_i , в кожному з яких деформація ε^i сталою. У такому наближенні маємо:

$$r_{\text{kin}}(y) = \zeta^{1/2} \sum_{j=1}^M e^{i\phi_j} \frac{1 - \exp(2i\eta_j T_j)}{2\eta_j},$$

де M означає кількість підшарів у спотвореному шарі і використано позначення:

$$T_i = \pi d_i / \Lambda, \quad \phi_j = 2 \sum_{i=j+1}^M \eta_i T_i \quad (j = 0, M-1), \quad \phi_M = 0,$$

$$\eta_i = y + y_s^i, \quad y_s^i = \alpha_s^i \sqrt{b} / \sigma, \quad \alpha_s^i = -\Delta\omega_i \sin 2\theta_B,$$

$$\Delta\omega_i = (\varepsilon_{\perp}^i \cos^2 \psi + \varepsilon_{\parallel}^i \sin \psi) \operatorname{tg} \theta_B + (\varepsilon_{\perp}^i - \varepsilon_{\parallel}^i) \sin \psi \cos \psi \operatorname{sign}(1-b).$$

Зауважимо, що в даному розгляді нехтується відмінністю дисперсійних поправок до хвильових векторів когерентних хвиль через ДР в приповерхневому шарі і в об'ємі кристалу.

3.3. Дифузна компонента інтенсивності дифракції

Дифузна компонента коефіцієнта відбивання R і відповідної КДВ кристалу з однорідно розподіленими дефектами, яка вимірюється на ДКД з широко відкритим вікном детектора, може бути виражена через уявну частину дисперсійної поправки внаслідок ДР до хвильового вектора когерентних хвиль [90, 92]:

$$R_{\text{diff}}(\Delta\theta) = F_{\text{dyn}}(\Delta\theta) \mu_{\text{HH}}(\Delta\theta) p(t) / \gamma_0, \quad p(t) = (1 - e^{-2\mu t})(2\mu t)^{-1}, \quad (29)$$

де $\mu(\Delta\theta)$ — інтерференційний коефіцієнт вбирання, t — товщина кристалу.

Для випадку товстого кристалу, коли виконується умова $\mu_0 t \gg 1$, можна покласти $p(t) \approx (2\mu t)^{-1}$ і тоді замість виразу (29) використовувати наступний:

$$R_{\text{diff}}(\Delta\theta) \cong F_{\text{dyn}}(\Delta\theta) \frac{\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta)}{2\gamma_0 \mu(\Delta\theta)}. \quad (30)$$

Інтерференційний множник F_{dyn} у формулах (29) і (30) відобра-

жає вплив модульованого динамічного поля сильних Бреггових хвиль на перерозподіл кутової залежності інтенсивності ДР і описується виразом:

$$F_{\text{dyn}}(\Delta\theta) = |1 - c^\delta|^2, \quad c^\delta = (\zeta b)^{1/2} \left[y + (-1)^\delta \sqrt{y^2 - 1} \right]. \quad (31)$$

Інтерференційний коефіцієнт вбирання у формулах (29) і (30) має вигляд:

$$\mu = \frac{\mu_0}{2\gamma_0} \frac{1+b}{2} \left(1 + \frac{r_i E}{|g|} \right), \quad r_i = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{u^2 + v^2} - u)},$$

$$u = (z^2 - g^2) E^{-2} + \kappa^2 - 1, \quad v = 2 (z g E^{-2} - p), \quad z = \frac{\Delta\theta \sin(2\theta_B)}{C |\chi_{\text{H}}|} \sqrt{b}.$$

Уявна частина дисперсійної поправки μ_{HH} по суті є коефіцієнтом екстинкції внаслідок ДР і при наявності в кристалі випадково розташованих дефектів декількох типів α з розподілами за розмірами i цей коефіцієнт описується виразом [92, 94]:

$$\mu_{\text{HH}}(k_0) = \mu_{\text{ds}}(k_0) = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_{\text{ds}}^{\alpha i}(k_0), \quad (32)$$

де $k_0 = K \Delta\theta \sin(2\theta_B)$, $\mu_{\text{ds}}^{\alpha i}$ — коефіцієнт вбирання внаслідок ДР від дефектів типу α з i -м розміром.

Аналогічно, показник статичного фактора Дебая–Валлера $E = \exp(-L_{\text{H}})$ за відсутності кореляцій в розташуванні дефектів складається з суми внесків кожної популяції дефектів $\{\alpha i\}$:

$$L_{\text{H}} = \sum_{\alpha} \sum_i L_{\text{H}}^{\alpha i}. \quad (33)$$

Для дефектів типу α коефіцієнт вбирання внаслідок ДР описується виразом:

$$\mu_{\text{ds}}^{\alpha}(k_0) = c_{\alpha} C^2 E^2 m_0 J^{\alpha}(k_0), \quad (34)$$

$$m_0 = \frac{\pi v_c}{4} (H |\chi_{\text{H}}| / \lambda)^2, \quad (35)$$

де c_{α} — концентрація дефектів типу α . Одновимірний кутовий розподіл інтенсивності ДР від дефектів типу α у формулі (34) описується функцією, яка має різний вигляд в областях розсіяння Хуаня ($|k_0| \leq k_{\text{m}\alpha}$) і Стокса–Вільсона ($|k_0| \geq k_{\text{m}\alpha}$):

$$J^{\alpha}(k_0) = \begin{cases} J_{\text{H}}^{\alpha}(k_0) + J_{\text{H-SW}}^{\alpha}(k_0) + J_{\text{H}}^{*\alpha}(k_0) & \text{при } |k_0| \leq k_{\text{m}\alpha}, \\ J_{\text{SW}}^{\alpha}(k_0) & \text{при } |k_0| \geq k_{\text{m}\alpha}, \end{cases} \quad (36)$$

де параметер $k_{m\alpha} = 1/R_{\text{eff}}^\alpha$ — радіус межі в просторі оберненої ґратниці між областями розсіяння Хуаня і Стокса–Вільсона для дефектів типу α , а R_{eff}^α — ефективний радіус дефектів типу α .

Для дислокаційних петель ефективний радіус описується виразом:

$$R_{\text{eff}}^1 = R_L \sqrt{H|\mathbf{b}|E}, \quad (37)$$

де R_L — радіус петель, \mathbf{b} — Бюргерсів вектор петлі.

Ефективний радіус кластерів має вигляд:

$$R_{\text{eff}}^2 = \sqrt{H|A_C|E}, \quad A_C = 3\Gamma\varepsilon V_C / (2\pi), \quad \Gamma = (1+\nu)(1-\nu)^{-1}/3, \quad (38)$$

де R_C , A_C і V_C — радіус, потужність і об'єм кластера, ε — деформація на межі кластера, ν — Пуассонів коефіцієнт.

Окремі функції, що описують симетричну компоненту профілю інтенсивності ДР у виразах (36), мають вигляд:

$$J_H^\alpha(k_0) = b_2 \ln \frac{k_{m\alpha}^2 + \mu^2}{k_0^2 + \mu^2} + (b_3 k_0^2 + b_4 \mu^2) \left(\frac{1}{k_{m\alpha}^2 + \mu^2} - \frac{1}{k_0^2 + \mu^2} \right), \quad (39)$$

$$J_{H\text{-sw}}^\alpha(k_0) = \frac{k_{m\alpha}^2}{k_{m\alpha}^2 + \mu^2} \left(b_2 - \frac{1}{2} \frac{b_3 k_0^2 + b_4 \mu^2}{k_{m\alpha}^2 + \mu^2} \right), \quad (40)$$

$$J_{\text{sw}}^\alpha(k_0) = \frac{k_{m\alpha}^2}{k_0^2 + \mu^2} \left(b_2 - \frac{1}{2} \frac{b_3 k_0^2 + b_4 \mu^2}{k_0^2 + \mu^2} \right). \quad (41)$$

Антисиметрична компонента інтенсивності ДР в (36) описується виразом:

$$J_H^{*\alpha}(k_0) = \text{sgn}(\Delta\theta) \text{sgn}(\varepsilon) b_1^\alpha \left(\sqrt{k_{m\alpha}^2 + \mu^2} - \sqrt{k_0^2 + \mu^2} \right). \quad (42)$$

Константи b_i ($i = 1, \dots, 4$) у виразах (39)–(42) пов'язані з характеристиками дефектів через співвідношення:

$$b_1 = \frac{4L_H^\alpha \sqrt{B_{2\alpha}}}{c_\alpha H}, \quad b_2 = B_{1\alpha} + \frac{1}{2} B_{2\alpha} \cos^2 \theta_B, \quad (43)$$

$$b_3 = B_{2\alpha} \left(\frac{1}{2} \cos^2 \theta_B - \sin^2 \theta_B \right), \quad b_4 = B_{2\alpha} \left(\frac{1}{2} \cos^2 \theta_B - \cos^2 \psi \right),$$

де ψ — кут відхилу дифракційної площини від поверхні кристалу.

В свою чергу, коефіцієнти $B_{1\alpha}$ і $B_{2\alpha}$ у виразах (43) мають безпосередній зв'язок з характеристиками дефектів [92, 94].

Для дислокаційних петель вони описуються наступними виразами:

$$B_{11} = \frac{4}{15} (\pi b R_L^0 / v_c)^2, B_{21} = \beta B_{11}, \beta = \frac{1}{4} (3v^2 + 6v - 1)(1 - v)^{-2}, \quad (44)$$

де b — модуль Бюргерсового вектора, R_L — радіус петлі.

У випадку сферично симетричних кластерів, наприклад, частинок нової фази або пор, ці співвідношення мають ще простіший вигляд:

$$B_{12} = 0, B_{22} = (4\pi A_c / v_c)^2, \quad (45)$$

де A_c — потужність кластера, ε — деформація на межі кластера, R_c — радіус кластера.

Наведені вище вирази для інтенсивності ДР від мікродефектів є придатними також для наближеного опису ДР на флюктуаційних полях деформації від точкових дефектів і теплового ДР. Зокрема, для точкових дефектів можна скористатись моделю сферично симетричних кластерів і виразом (45), у якому слід покладати:

$$B_{12} = 0, B_{22} = (4\pi A_{PD} / v_c)^2, A_{PD} = \Gamma \Delta v_c / (4\pi), \quad (46)$$

де $\Delta v_c = a^3 - a_0^3$ — зміна об'єму елементарної комірки кристалу гранату внаслідок введення точкових дефектів. При цьому ігнорується інтенсивність розсіяння Ляве, яке зумовлене різницею атомових формфакторів точкових дефектів і заміщених ними атомів і яким можна знехтувати у близькому околі вузла оберненої ґратниці [91].

Точний опис інтенсивності теплового ДР в кристалах гранатів, які мають складний багатоатомовий базис і для яких аналітичний розрахунок коливальних спектрів, що використовуються для розрахунку інтенсивності теплового ДР, є надто складною задачею. В той же час можна здійснити приблизний розрахунок цієї інтенсивності, якщо скориставшись наближенням гармонічного кристалу [91]. При цьому в області малих імпульсів $|k_0| \ll H$ можна враховувати тільки акустичну гілку дисперсійної кривої, що дозволяє одержати простий аналітичний вираз для інтенсивності ТДР, який після інтегрування по Евальдовій сфері набуває вигляду, аналогічного описаному вище для сферичних кластерів. При цьому у вирази (43) слід підставити наступні значення параметрів $B_{1\alpha}$ і $B_{2\alpha}$ (при $\alpha = 3$) [92, 94]:

$$B_{13} = k_B T / (m v_s^2), B_{23} = 0, \quad (47)$$

$$v_s = \sqrt{(C_{11} + 2C_{22} + 4C_{44}) / (3\rho)}, \quad (48)$$

де k_B — Больцманнова стала, T — температура, m — середньозважене значення маси атома в елементарній комірці, v_s — швидкість

фононів у кристалі, яка обчислюється через пружні константи C_{IJ} і густину кристалу ρ [95] (див. табл. 3). При цьому параметер потужності кластера A_C у виразі (38) для R_{eff} слід обчислювати через значення B_{13} (47):

$$A_C = v_c B_{13}^{1/2} / (4\pi), \quad (49)$$

а в якості концентрації у формулах для інтенсивності ДР (33) і (34) слід покладати величину $c_3 = 1$.

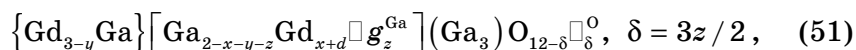
4. УЗАГАЛЬНЕНІ ДИФРАКЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ

Аналітичні результати статистичної динамічної теорії дифракції в неідеальних кристалах, які наведено в попередньому розділі, дають можливість ввести поняття узагальнених дифракційних параметрів. А саме, у випадку кристалів з однорідно розподіленими дефектами дифракційні параметри χ_G ($G = \mathbf{0}, \pm\mathbf{H}$) у формулі (24) для амплітуди відбивної здатності досконалого кристалу слід замінити відповідно до виразу (25) наступними:

$$\tilde{\chi}_0 = \chi_0 + (\Delta\chi_{\text{HH}} + \chi_{00} / b) / (1 + b^{-1}), \quad \tilde{\chi}_{\pm\mathbf{H}} = E\chi_{\pm\mathbf{H}}. \quad (50)$$

Важливо підкреслити ту обставину, що компоненти Фур'є χ_G у формулах (50), які виражаються через структурні фактори кристалу згідно співвідношень (8), при наявності в кристалі точкових дефектів теж слід модифікувати. Відповідні зміни цих параметрів залежать від конкретних конфігурацій точкових дефектів [91].

У випадку кристалів гранатів найпоширенішими типами точкових дефектів є антиструктурні дефекти та вакансії [96–103]. Зокрема, утворення антиструктурних дефектів у ГГГ , вирощеному за методом Чохральського з розтопу ($3\text{Gd}_2\text{O}_3 + 5\text{Ga}_2\text{O}_3$), відбувається внаслідок випаровування галію, яке викликає зміну стехіометричного співвідношення 3:5 на користь збільшення частки катіонів гадолінію. З термодинамічної точки зору при цьому є можливим також утворення вакансій катіонів галію Ga^{3+} в октаедричних позиціях та аніонів кисню O^{2-} . Крім того, у спостереженнях за допомогою методи Мессбаверової спектроскопії для ряду гранатів включно з ГГГ було встановлено, що до їх іманентних властивостей можна віднести обмін місцями приблизно 10% катіонів у додекаедричних і октаедричних позиціях [98]. Отже, відповідно до цих даних загальну структурну формулу вирощеного монокристалу ГГГ з точковими дефектами можна записати у вигляді [99–101]:



де фігурними, квадратними і круглими дужками позначено відповідно додека- {c}, окта- [a] і тетраедричні (d) позиції катіонів, які характеризуються своєю координацією з аніонами кисню (відповідно 8-, 6- і 4-кратною), x і y — концентрації відповідно антиструктурних дефектів Gd^{3+} в октаедричних позиціях і антиструктурних дефектів Gd^{3+} в додекаедричних позиціях, значки \square позначають вакансії, z і δ — концентрації відповідно вакансій катіонів Gd^{3+} в октаедричних позиціях і вакансій аніонів O^{2-} .

Компоненти Фур'є χ_G у формулах (50) виражаються згідно співвідношень (8) не тільки через структурні фактори кристалу, але й через об'єм елементарної комірки, тобто, параметри кристалічної ґратниці. Відповідно до кристалохемічних розрахунків сталу кубічної ґратниці рідкісноземельних гранатів, зокрема $\Gamma\Gamma\Gamma$, можна обчислювати згідно з емпіричним аналітичним виразом [99, 101, 104]:

$$\begin{aligned} a &= b_1 + b_2 r_c + b_3 r_a + b_4 r_d + b_5 r_c r_a + b_6 r_c r_d \text{ [Å]}, & (52) \\ b_1 &= 7,02954, \quad b_2 = 3,31277, \quad b_3 = 2,49398, \\ b_4 &= 3,34124, \quad b_5 = -0,87758, \quad b_6 = -1,38777, \end{aligned}$$

де r_c , r_a і r_d — середньозважені ефективні йонні радіуси катіонів (в Å), які займають відповідно {c}, [a] і (d) позиції в кристалічній структурі гранату (якщо g_{ij} — частка йонів сорту j з радіусом r_j в кристалографічній позиції i , то $r_i = \sum_j g_{ij} r_j$; радіуси катіонів див. у табл. 4; див. також [105, 106]).

Розрахункові залежності сталої ґратниці і Бреґґового кута для рефлексу $\Gamma\Gamma\Gamma$ (444), випромінення $CuK_{\alpha 1}$, від концентрації точкових дефектів показано відповідно на рис. 2, а, б. Оскільки ці концентрації, як правило, малі, то сталу ґратниці можна приблизно представити в лінеаризованому відносно концентрацій вигляді:

$$\begin{aligned} a(x, y, z) &= a_0 \Phi_a(x, y, z), \quad \Phi_a(x, y, z) = 1 + a_a x + b_a y + c_a z, & (53) \\ \theta_B(x, y, z) &= \theta_B^0 \Phi_\theta(x, y, z), \quad \Phi_\theta(x, y, z) = 1 + a_\theta x + b_\theta y + c_\theta z, \end{aligned}$$

де константи a_a , b_a , c_a і a_θ , b_θ , c_θ знаходяться шляхом апроксимування чисельно розрахованих залежностей $a(x, y, z)$ і $\theta_B(x, y, z)$ з вико-

ТАБЛИЦЯ 4. Ефективні йонні радіуси катіонів у кристалі $Gd_3Ga_5O_{12}$ (в дужках указано координаційне число за киснем).

Катіон	Радіус, Å
Gd^{3+}	0,938 (6); 1,053 (8)
Ga^{3+}	0,47 (4); 0,620 (6)

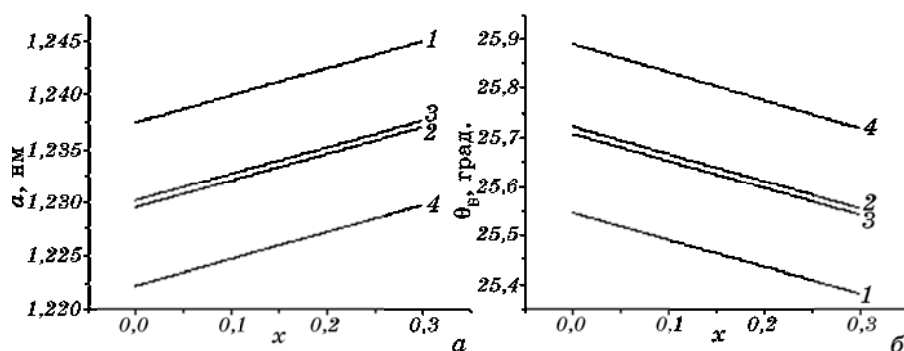


Рис. 2. Залежності сталої ґратниці (а) і Брегґового кута (б) для рефлексу $\Gamma\Gamma$ (444), випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$, від концентрації антиструктурних дефектів Gd^{3+} в октаедричних позиціях (x) при різних концентраціях антиструктурних дефектів Gd^{3+} у додекаедричних позиціях (y) і вакансій Gd^{3+} в октаедричних позиціях (z): 1 — $y=0; z=0$; 2 — $y=0,1; z=0$; 3 — $y=0; z=0,1$; 4 — $y=0,1; z=0,1$.

ристанням співвідношень (49) (див. табл. 5). Як видно з рис. 2, збільшення концентрації будь-якого типу точкових дефектів у кристалі $\Gamma\Gamma$ призводить до збільшення сталої ґратниці і відповідного зменшення Брегґового кута, причём, для різних типів дефектів ця зміна має різну величину і швидкість.

За наявності в кристалах ґранатів описаних вище точкових дефектів дифракційні параметри χ_G у виразах (50) з врахуванням малости концентрацій можна також представити в лінеаризованому

ТАБЛИЦЯ 5. Константи апроксимаційних формул для залежностей сталої ґратниці a і дифракційних параметрів χ_G від концентрацій точкових дефектів.

	a_G	b_G	c_G	G
χ_{r0}	0,0033	0,0655	0,0422	000
χ_{i0}	0,2147	-0,1122	0,1525	
χ_{rH}	-0,1738	0,1881	0,3744	444
χ_{iH}^{σ}	-0,3590	-0,0987	0,2168	
χ_{iH}^{π}	-0,3383	-0,1760	0,1399	
χ_{rH}	0,0605	-0,0619	-0,0127	888
χ_{iH}^{σ}	0,2232	-0,1191	0,1571	
χ_{iH}^{π}	0,0952	0,2759	0,5456	
a	0,0202	-0,0650	-0,0590	

відносно концентрацій вигляді:

$$\chi_G(x, y, z) = \chi_G^0 \Phi_G(x, y, z), \quad \Phi_G(x, y, z) = 1 + a_G x + b_G y + c_G z, \quad (54)$$

де константи a_G , b_G , c_G знаходяться шляхом апроксимування чисельно розрахованих залежностей $\chi_G(x, y, z)$ з використанням співвідношень (8)–(12), (52) (див. табл. 5).

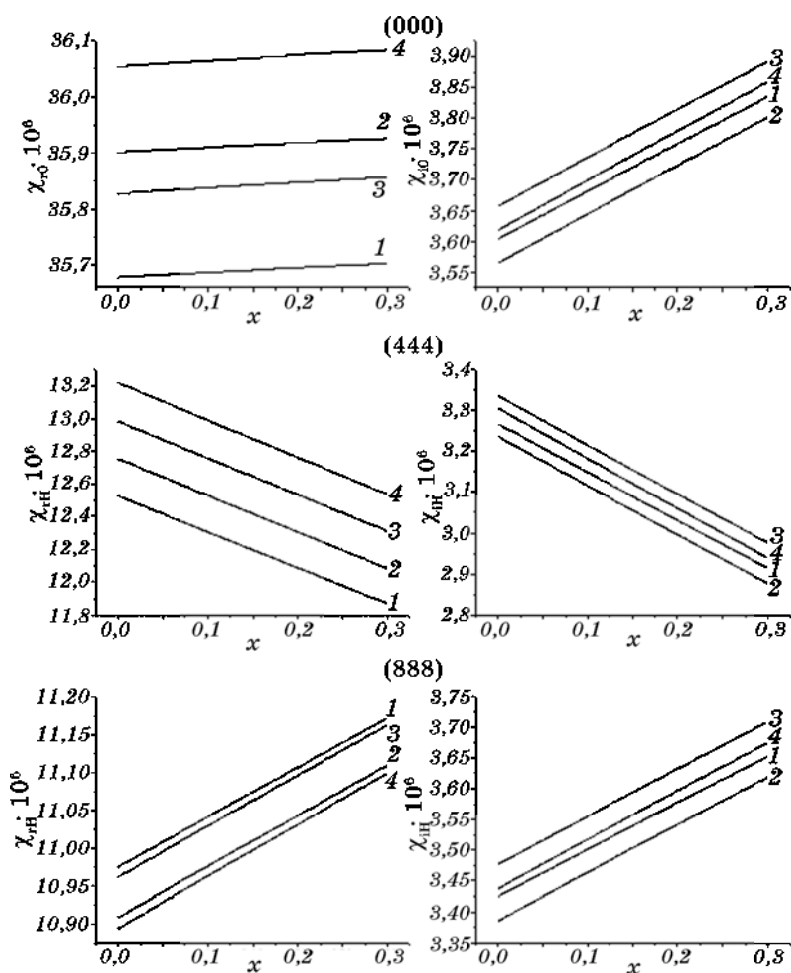


Рис. 3. Залежності дифракційних параметрів кристалу гранату ГГГ для рефлексів (000), (444) і (888), випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$, від концентрації антиструктурних дефектів Gd^{3+} в октаедричних позиціях (x) при різних концентраціях антиструктурних дефектів Gd^{3+} у додекаедричних позиціях (y) і вакансій Gd^{3+} в октаедричних позиціях (z): 1 — $y=0$; $z=0$; 2 — $y=0,1$; $z=0$; 3 — $y=0$; $z=0,1$; 4 — $y=0,1$; $z=0,1$.

У залежностях дифракційних параметрів від концентрацій точкових дефектів (рис. 3) спостерігається ряд цікавих закономірностей. По-перше, слід відмітити однозначний характер зв'язку між характеристиками точкових дефектів і значеннями дифракційних параметрів, що, в принципі, дозволяє уникнути неоднозначности характеристики дефектної структури.

По-друге, завдяки розмаїттю інтерференційних ефектів, які пов'язані зі складною структурою ґратниці гранатів і відповідних фазових множників, у залежностях дійсних і уявних частин Фур'є-компонент поляризованості від концентрацій точкових дефектів для рефлексів (444) і (888) спостерігаються характерні відмінності. Вони проявляються в одночасному зростанні одних і спаданні інших параметрів при зростанні концентрації точкових дефектів, що посилює однозначність характеристики дефектів. А саме, нульові та Н-компоненти дійсної і уявної частини поляризованості для рефлексу (444) зростають зі збільшенням концентрації точкових дефектів, а для рефлексу (888) відповідні Н-компоненти спадають.

Описані вище залежності дифракційних параметрів від концентрацій точкових дефектів призводять до відповідних змін когерентних компонент коефіцієнтів відбивання (див. рис. 4). Ці зміни мо-

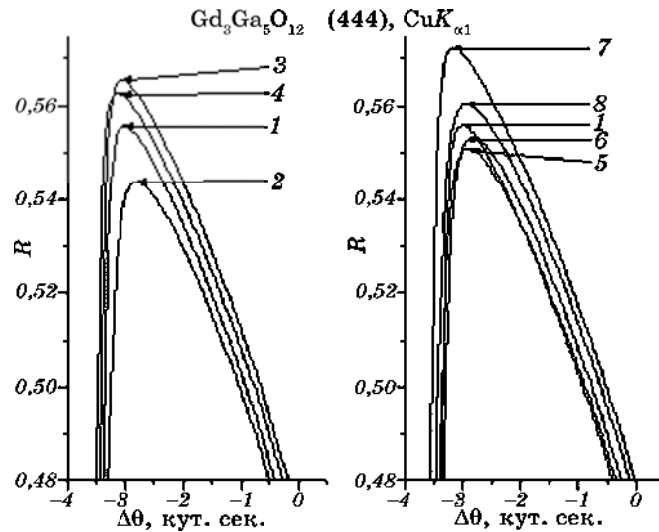


Рис. 4. Коефіцієнт відбивання кристалу $\Gamma\Gamma\Gamma$ для рефлексу (444) (σ -поляризація випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$) при різних концентраціях антиструктурних дефектів Gd^{3+} в октаедричних позиціях (x) і Gd^{3+} в додекаедричних позиціях (y) та вакансій Gd^{3+} в октаедричних позиціях (z): 1 — $x=0, y=0, z=0$; 2 — $x=0,1, y=0, z=0$; 3 — $x=0, y=0,1, z=0$; 4 — $x=0, y=0, z=0,1$; 5 — $x=0,1, y=0, z=0,1$; 6 — $x=0,1, y=0,1, z=0$; 8 — $x=0,1, y=0,1, z=0,1$; 8 — $x=0,1, y=0,1, z=0,1$.

жуть бути зареєстровані при вимірюваннях на високороздільному ДКД, що дозволить одержати самоузгоджені кількісні оцінки концентрацій точкових дефектів.

При створенні самоузгодженого дифракційного моделю для неідеальних кристалів необхідно приймати до уваги зміну сталої ґратниці i , відповідно до формул (8)–(12), дифракційних параметрів χ_G за рахунок не тільки точкових, але також і мікродефектів. Для дислокаційних петель і сферичних кластерів зміна сталої ґратниці в кубічних кристалах $\Delta a/a_0$ та відповідна їм зміна об'єму елементарної комірки $\Delta v_c/v_c \approx 3\Delta a/a_0$ (тобто додаткова об'ємна деформація ϵ_L або ϵ_C) описується виразами [91]:

$$\epsilon_L = \operatorname{sgn}(b)\pi |b| R_L^2 n_L, \quad (55)$$

$$\epsilon_C = 3\Gamma\epsilon R_C^3 n_C, \quad (56)$$

де $n_L = c_L/v_c$ і $n_C = c_C/v_c$ — густина відповідно дислокаційних петель і кластерів у кристалі.

Очевидно, що за рахунок мікродефектів відбудеться також додаткова модифікація дифракційних параметрів (50) через статичний фактор Дебая–Валлера $E = \exp(-L_H)$ і дисперсійні поправки $\Delta\chi_{HH}$ і $\Delta\chi_{00}$, які враховують додаткове вбирання внаслідок ДР від дефектів.

Для дислокаційних петель показник статичного фактора Дебая–Валлера описується відомим виразом [91]:

$$L_H \cong \frac{1}{2} c_L \frac{R_L^3}{v_c} (Hb)^{3/2}. \quad (57)$$

У випадку сферичних кластерів

$$L_H \cong \begin{cases} c_C n_0 \eta^2 / 2, & \eta^2 \ll 10, \\ c_C n_0 \eta^{3/2}, & \eta^2 \gg 10, \end{cases} \quad (58)$$

де $n_0 = 4/3 \pi R_C^3/v_c$ — кількість елементарних комірок, які заміщаються об'ємом кластера, $\eta = \alpha_0 n_0^{1/3} H a_0 / (2\pi)$, $a_0 = \Gamma\epsilon(6\pi^2/v_0)^{1/3}/3$, ϵ — об'ємна деформація, що створюється кластером, v_0 — кількість атомів в елементарній комірці. Апроксимаційну формулу (58) можна представити також у більш уніфікованому вигляді, який дозволяє описувати залежність L_H від η майже неперервним чином:

$$L_H \cong \begin{cases} c_C n_0 \eta^{(4-p)/2} / (2-p), & 0 \leq p \leq 1, \\ c_C n_0 \eta^{3/2}, & p \geq 1, \end{cases} \quad (59)$$

де $p = \eta^2/100$. Формули (58) і (59) можна використовувати для приблизного розрахунку L_H у випадку точкових дефектів, якщо відпові-

дно зі структурною формулою (51) покладати $c_c = 1$, а також $\eta_0 = 160$ і $\varepsilon = \Delta v_c / v_c$.

Дисперсійні поправки $\Delta\chi_{\text{HH}}$ і $\Delta\chi_{00}$ у виразах (50) для узагальнених дифракційних параметрів, які враховують додаткове вбирання внаслідок ДР як від точкових, так і мікрodefектів, обчислюються через коефіцієнт вбирання внаслідок ДР від дефектів згідно формул (32) і (34)–(44).

Слід зауважити, що для кристалів з дефектами слід перепозначити такі характерні параметри, як глибина екстинкції та глибина вбирання. Відповідно з формулами (50) вони будуть мати вигляд:

$$\tilde{\Lambda}_B = \Lambda_B / E, t_a = 1/(\mu_0 + \mu_{\text{ds}}), \quad (60)$$

тобто наявність дефектів буде призводити до збільшення глибини екстинкції і зменшення глибини вбирання.

5. ЕКСПЕРИМЕНТ

Зразок ГГГ $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ було одержано зі зливка, вирощеного за методом Чохральського, з віссю росту [111]. Післяростове оброблення включало механічне шліфування, механічне, хеміко-механічне та хемічне полірування; поверхня відповідала 14 класу чистоти. Вирощування виконувалось на спеціальному обладнанні НВП «Карат» (м. Львів) — п'ятизонній печі для рідинно-фазової епітаксії Garnet-3. Температура тигля під час росту підкладок контролювалась з точністю, не гіршою $0,1^\circ$.

У рентгенодифракційних дослідженнях використовувалось характеристичне випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Рентгенової трубки типу БСВ-29, яка мала потужність 0,625 кВт (25 кВ×25 мА). Для високороздільчих вимірювань КДВ досліджуваних зразків у симетричній геометрії дифракції за Бреґгом було застосовано рентгенооптичну схему ДКД, яка зображена на рис. 5.

Такого роду схеми з двома (пласкими або щілинними) монохроматорами у взаємно дисперсійному розташуванні застосовуються для створення перед досліджуваним кристалом пласкої монохроматичної хвилі і дозволяють вимірювати відповідну «майже власну» КДВ цього кристалу [16].

При статистичному обробленні вимірювань КДВ для кількісної характеристики дефектної структури кристалу необхідно враховувати вплив інструментальних факторів ДКД. Їх дію можна звести до виконання однократного згортання [94]:

$$P(\Delta\theta) = \int_{-x_m}^{x_m} du V(u) R(u + \Delta\theta), \quad (61)$$

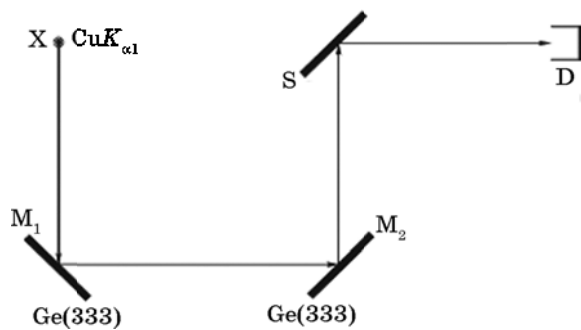


Рис. 5. Схема високороздільного Рентгенового ДКД для вимірювання відбивань за Бреггом характеристичного випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$: X — Рентгенова рурка, M1 і M2 — монохроматори, S — зразок, D — детектор.

де $V(u)$ — інструментальна функція, R — коефіцієнт відбивання кристалу. У випадку неполяризованого випромінення для вимірюваної КДВ досліджуваного кристалу будемо мати:

$$R(\Delta\theta) = \frac{P^{(\sigma)}(\Delta\theta) + P^{(\pi)}(\Delta\theta)}{P_0^{(\sigma)} + P_0^{(\pi)}}, \quad P_0^{\sigma,\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} du V^{\sigma,\pi}(u), \quad (62)$$

де P_0^{σ} і P_0^{π} — відповідно інтегральні інтенсивності σ - і π -компонент падних на досліджуваний кристал Рентгенових променів.

Відповідні інструментальні функції ДКД для вимірюваних реф-

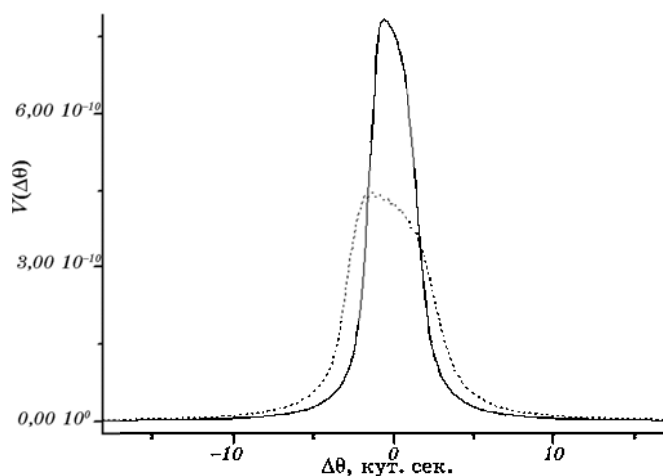


Рис. 6. Інструментальна функція високороздільного Рентгенового ДКД для симетричних відбивань за Бреггом ПГГ (444) і (888) (відповідно суцільна і штрихова лінії) для σ -поляризації характеристичного випромінення $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

лексів 444 і 888 кристалу ГГГ зображено на рис. 6. Слід звернути увагу на практично повне пригнічення π -компоненти завдяки вибраному для монохроматора рефлексу (333), для якого поляризаційний множник $\cos(2\theta_B) \approx 0$.

6. АНАЛІЗА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

При статистичному обробленні виміряних КДВ-методом найменших квадратів в якості параметрів надійності підгонки використовувались звичайний (R) і зважений (R_w) фактори:

$$R = \sum_j \left| R_j^{\text{calc}} - R_j^{\text{meas}} \right| / \sum_j R_j^{\text{meas}}, \quad (63)$$

$$R_w = (N - p)^{-1} \sum_j \frac{\left| R_j^{\text{calc}} - R_j^{\text{meas}} \right|}{R_j^{\text{meas}}}, \quad (64)$$

де $j = \overline{1, N}$, N — кількість виміряних точок КДВ, R_j^{calc} і R_j^{meas} — відповідно розраховане і виміряне значення КДВ в точці $\Delta\theta_j$, p — кількість підганяльних параметрів. Перший з цих R -факторів відображає якість підгонки в центральній частині КДВ, а другий дає рівномірну оцінку якості підгонки в усьому діапазоні виміряної КДВ. Теоретичні значення R_j^{calc} знаходились з врахуванням згортання коефіцієнта відбивання досліджуваного зразка з інструментальною функцією ДКД [94].

Однією з найважливіших проблем при Рентгеновій дифракційній діагностиці дефектної структури кристалів є вибір адекватного моделю цієї структури. Хоча монокристали гранатів у цілому мають майже досконалу кристалічну структуру, тим не менше в них присутні різноманітні точкові дефекти і ростові мікродефекти [21, 53, 60, 103, 107–110]. В той час, як інформація про точкові дефекти в монокристалах гранатів, яку одержано за допомогою різних фізичних і хемічних метод, є досить повною, відомості про характер мікродефектів значно бідніші. Методами оптичної та електронної спектроскопії встановлено, що після вирощування в кристалах гранатів залишаються ростові дефекти у вигляді включень, пор і дислокаційних петель. Цю якісну інформацію можна істотно доповнити кількісною діагностикою мікродефектів за допомогою методи високороздільної Рентгенової дифрактометрії, яка дозволяє шляхом аналізу виміряних КДВ визначати такі статистичні характеристики мікродефектів, як їх середні розміри та концентрації.

Першим кроком при обробленні виміряних КДВ, які істотно відрізняються від теоретичних КДВ для досконалого кристалу навіть попри коректне врахування теплового фактора Дебая–Валлера (див. рис. 1), було виконання аналізу безпосередніх внесків тепло-

вого ДР і ДР від точкових дефектів. При цьому у випадку теплового ДР використовувались відомі з акустичних вимірювань пружні константи $\Gamma\Gamma$ [110] (див. табл. 3), а у випадку ДР від точкових дефектів — експериментально визначені типові концентрації точкових дефектів, які в монокристалах $\Gamma\Gamma$ складають приблизно $x \approx 0,2$, $y \approx 0,3$ і $z \approx 0,1$ (концентрації відповідно антиструктурних дефектів Gd^{3+} в октаедричних позиціях, антиструктурних дефектів Gd^{3+} в додекаедричних позиціях і вакансій катіонів Gd^{3+} в октаедричних позиціях). Як видно з рис. 1, внесок теплового ДР, так само, як і сумарний внесок ДР від точкових дефектів для рефлексу (444) навіть на хвостах КДВ приблизно на два порядки величини менший від експериментальної КДВ, і ними обома можна знехтувати. В той же час для рефлексу (888) ці внески приблизно на порядок менші від величини КДВ на хвостах, і для уникнення систематичних похибок при аналізі КДВ їх слід враховувати.

Разом з тим слід відмітити, що в цілому ані внесок теплового ДР, ані внески ДР від точкових дефектів не забезпечують кількісного опису експериментальних КДВ у більшій частині виміряних кутових діапазонів для обох рефлексів. Це вказує на присутність у кристалі, крім точкових дефектів, також і хаотично розподілених мікродефектів (кластерів, включень частинок нової фази або дислокаційних петель).

Тому наступним кроком була спроба опису виміряних КДВ у припущенні, що в кристалі є також мікродефекти хоча б одного типу, а саме, дислокаційні петлі [107, 108]. Ця спроба не принесла очікуваного результату, оскільки виявилось, що при виборі належного радіуса петель, який забезпечує правильний опис швидкості спадання хвостів КДВ, внаслідок існування сильних деформаційних полів від дислокаційних петель збільшення їх концентрації при високих індексах рефлексів призводить до такого значного росту показника статичного фактора Дебая–Валлера (до критичних значень $L_H \cong 1$), що він гальмує подальше зростання інтенсивності ДР від петель (див. рис. 7). Унаслідок цього не вдається досягти значень R -факторів, які були б помітно кращими від тих, що були одержані для кристалу без дефектів (рис. 1).

З огляду на цю причину було зроблено припущення про наявність у кристалі ще одного типу мікродефектів, а саме сферичних кластерів (включень частинок іншої фази). Статистичне оброблення експериментальних КДВ з врахуванням одночасної наявності в кристалі дислокаційних петель і кластерів виявилось значно успішнішим (див. рис. 8) і завдяки правильному опису поведінки КДВ в усьому кутовому інтервалі вимірювань дозволило суттєво покращити значення обох R -факторів, довівши їх до прийнятних значень ($R = 17\%$, $R_w = 23\%$ для рефлексу (444) і $R = 21\%$, $R_w = 24\%$ для рефлексу (888)). При цьому слід звернути увагу на повну узгодженість між значення-

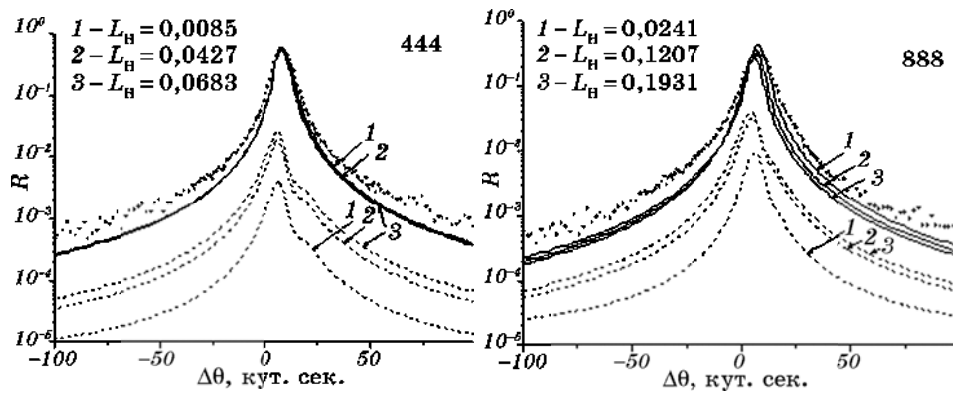


Рис. 7. Теоретичні сумарні КДВ та їх дифузні компоненти (відповідно суцільні і штрихові лінії), які розраховано при критичних значеннях параметра L_H для дислокаційних петель з радіусом $R_L = 100$ нм для рефлексів кристалу ГГ (444) і (888), випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Виміряні КДВ зображено маркерами.

ми характеристик кластерів (радіусів $R_C = 10$ і 50 нм та концентрацій відповідно $n_C = 1,0 \cdot 10^{14}$ і $5,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при значенні параметра деформації на межі кластера $\varepsilon = 0,03$) і дислокаційних петель ($R_L = 100$ нм і $n_L = 8,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) для двох незалежно оброблених рефлексів.

Одержаний результат свідчить про адекватний характер вибраного моделю дефектної структури. Разом з тим слід відмітити, що подальшого покращення якості підгонки і узгодженості параметрів дефектів можна досягти за рахунок більшої деталізації розподілу кластерів за розмірами і, дещо меншою мірою, завдяки вклю-

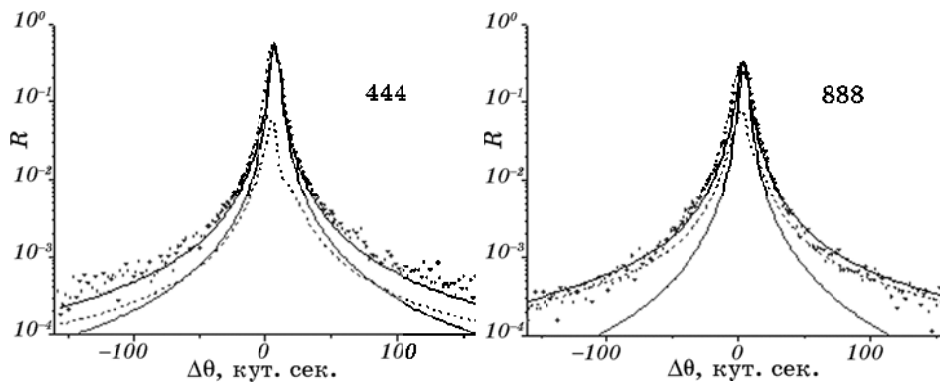


Рис. 8. Виміряні і теоретичні КДВ (відповідно маркери і товсті суцільні лінії) для рефлексів ГГ (444) і (888), випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Тонкі суцільні та штрихові лінії описують відповідно когерентні компоненти КДВ та внески ДР від кластерів і дислокаційних петель.

ченню в дефектний модель опису впливу одновимірного плавного поля деформації в приповерхневому шарі кристалу, яке створюється «силами дзеркального зображення» від точкових дефектів і мікродефектів [91].

В остаточному підсумку слід відзначити добру якість підгонки для кожної з виміряних КДВ як в їх центральних частинах, так і на хвостах. Вона досягається в першу чергу завдяки використанню статистичної динамічної теорії розсіяння Рентгенових променів у монокристалах з однорідно розподіленими мікродефектами, яка дає самоузгоджений опис інтенсивності когерентного і дифузного розсіяння в таких кристалах.

7. РЕЗЮМЕ І ВИСНОВКИ

Створено теоретичну базу сучасної кристалографії реальних монокристалів зі складним базисом, яка враховує наявність у них різних структурних дефектів і дозволяє в рамках статистичної динамічної теорії дифракції в неідеальних кристалах самоузгодженим чином описувати когерентну і дифузну складові дифракційних картин від таких кристалів.

Розраховано комплексні структурні фактори і Фур'є-компоненти поляризованості досконалого кристалу гадоліній-галійового гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль Рентгенового випромінення. Досліджено залежності цих дифракційних параметрів і когерентних компонент КДВ від концентрацій антиструктурних дефектів і вакансій.

Шляхом аналізу виміряних КДВ для двох рефлексів з використанням формул статистичної динамічної теорії дифракції в неідеальних кристалах встановлено кількісні характеристики дефектної структури в досліджуваному монокристалі ГГГ.

На підставі одержаних результатів можна стверджувати про створення нової методи діагностики дефектної структури реальних монокристалів зі складним базисом. Ця метода дозволить, зокрема, виконувати коректну кількісну діагностику деформацій і дефектів в імплантованих шарах гранатових плівок, що використовуються в магнетних і магнетооптичних приладах.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України (договори № 3.6.3.13-6/10-Д, № 3.6.3.13-7/11-Д) та Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (договір № М/217-2011).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, *Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кри-*

- сталлов. *Методы структурной кристаллографии* (Москва: Наука: 1979).
2. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction. 2nd edition* (London: Oxford University Press: 2001).
 3. M. Ladd and R. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography. 4th edition* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers: 2003).
 4. W. Massa, *Crystal Structure Determination. 2nd edition* (Berlin: Springer: 2004).
 5. N. N. Sirota, *Acta Crystallogr. A*, **25**, No. 1: 223 (1969).
 6. T. Saka and N. Kato, *Acta Crystallogr. A*, **42**, No. 6: 469 (1986).
 7. T. Takama and S. Sato, *Phil. Mag. B*, **45**, No. 6: 615 (1982).
 8. G. Grimvall and E. Persson, *Acta Crystallogr. A*, **25**, No. 3: 417 (1969).
 9. E. Persson and O. N. Efimov, *Phys. Status Solidi A*, **2**, No. 2: 757 (1970).
 10. G. Hildebrandt, J. D. Stephenson, and H. Wagenfeld, *Z. Naturforsch. A*, **28**: 588 (1973).
 11. R. Teworte and U. Bonse, *Phys. Rev. B*, **29**, No. 4: 2102 (1984).
 12. M. Deutsch and M. Hart, *Acta Crystallogr. A*, **41**, No. 1: 48 (1985).
 13. U. Bonse, *Z. Phys.*, **161**, No. 2: 310 (1961).
 14. S. Kikuta, T. Matsushita, and K. Kohra, *Phys. Lett. A*, **33**: 151 (1970).
 15. T. Matsushita and K. Kohra, *Phys. Status Solidi A*, **24**, No. 2: 531 (1974).
 16. З. Г. Пинскер, *Рентгеновская кристаллооптика* (Москва: Наука: 1982).
 17. S. Geller, *Z. Kristallogr.*, **125**, No. 1: 1 (1967).
 18. С. Крупичка, *Фізика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1* (Москва: Мир: 1976).
 19. С. Крупичка, *Фізика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 2* (Москва: Мир: 1976).
 20. С. Ф. Ахметов, *Грани граната* (Москва: Наука: 1990).
 21. Б. К. Остафійчук, В. М. Пилипів, *Модифікація структурних і магнетних властивостей поверхневих шарів плівки залізо-ітріювого гранату* (Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатськ. нац. ун-ту ім. В. Стефаника: 2007).
 22. E. Antic-Fidancev, J. Hölsä, M. Lastusaari, and A. Lupei, *Phys. Rev. B*, **64**, No. 19: 195108 (2001).
 23. T. Pilati, F. Demartin, and C. M. Gramaccioli, *Acta Crystallogr. B*, **52**, No. 2: 239 (1996).
 24. A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, and S. Takeno, *Acta Crystallogr. B*, **51**, No. 5: 737 (1995).
 25. E. Kh. Mukhamedzhanov, A. V. Maslov, R. M. Imamov et al., *J. Appl. Cryst.*, **24**, No. 1: 6 (1991).
 26. Y.-N. Xu, W. Y. Ching, and B. K. Briceen, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 3: 1817 (2000).
 27. R. J. Wojciechowski, A. Lehmann-Szweykowska, R. Micnas et al., *Phys. Rev. B*, **69**, No. 21: 214434 (2004).
 28. Y.-N. Xu, Z. Gu, and W. Y. Ching, *J. Appl. Phys.*, **87**, No. 9: 4867 (2000).
 29. A. B. Muñoz-Garcia, E. Anglada, and L. Seijo, *J. Quantum Chem.*, **109**, No. 9: 1991 (2009).
 30. I. J. Park and Ch. S. Kim, *Phys. Status Solidi B*, **244**, No. 12: 4562 (2007).
 31. P. Baettig and T. Oguchi, *Chem. Mater.*, **20**, No. 24: 7545 (2008).
 32. W. Wang, X. Qi, and G. Liu, *J. Appl. Phys.*, **103**, No. 7: 073908 (2008).
 33. G. F. Dionne and G. A. Allen, *J. Appl. Phys.*, **95**, No. 11: 7333 (2004).
 34. N. Vukadinovic, J. Ben Youssef, V. Castel, and M. Labrune, *Phys. Rev. B*, **79**,

- No. 18: 184405 (2009).
35. S. Eckel, A. O. Sushkov, and S. K. Lamoreaux, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 1: 014422 (2009).
 36. Y. Dumont, N. Keller, E. Popova et al., *Phys. Rev. B*, **76**, No. 10: 104413 (2007).
 37. I. S. Tupitsyn, P. C. E. Stamp, and A. L. Burin, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, No. 25: 257202 (2008).
 38. V. E. Demidov, U.-H. Hansen, and S. O. Demokritov, *Phys. Rev. B*, **78**, No. 5: 054410 (2008).
 39. Q.-H. Yang, H.-W. Zhang, Q.-Y. Wen et al., *J. Appl. Phys.*, **105**, No. 7: 07A501 (2009).
 40. A. R. Taussig, G. F. Dionne, and C. A. Ross, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 1: 012407 (2008).
 41. S. Tomita, T. Kato, S. Tsunashima et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, No. 16: 167402 (2006).
 42. S. Kahl and A. M. Grishin, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 20: 205110 (2005).
 43. I. I. Davidenko, N. A. Davidenko, and S. L. Gnatchenko, *Phys. Status Solidi A*, **189**, No. 3: 631 (2002).
 44. J. I. Vestgård, D. V. Shantsev, E. A. F. Olsen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, No. 11: 117002 (2007).
 45. A. Anedda, C. M. Carbonaro, D. Chiriu et al., *Phys. Rev. B*, **74**, No. 24: 245108 (2006).
 46. D. Chiriu, P. C. Ricci, C. M. Carbonaro et al., *J. Appl. Phys.*, **100**, No. 3: 033101 (2006).
 47. P. A. Giesting and A. M. Hofmeister, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 14: 144305 (2002).
 48. A. S. Aleksandrovsky, V. G. Arkhipkin, L. N. Bezmaternykh et al., *J. Appl. Phys.*, **103**, No. 8: 083102 (2008).
 49. T. H. Johansen and D. V. Shantsev, *Magneto-Optical Imaging* (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2004).
 50. S. Sugano and N. Kojima, *Magneto-Optics* (Berlin: Springer: 2000).
 51. R. J Gambino and T. Suzuki, *Magneto-Optical Recording Materials* (New York: IEEE Press: 1999).
 52. M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording* (London: Cambridge University Press: 1998).
 53. А. М. Балбашов, Ф. В. Лисовский, В. К. Раев и др., *Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: Справочник* (Ред. Н. Н. Евтихийев, Б. Н. Наумов) (Москва: Радио и связь: 1987).
 54. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials* (Philadelphia: Inst. of Physics Publ.: 1997).
 55. T. Lukasiewicz, A. Majchrowski, and Z. Mierczyk, *Optoelectronics Rev.*, **9**, No. 1: 49 (2002).
 56. T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, and P. Görnert, *Cryst. Res. and Technol.*, **38**, No. 7–8: 575 (2003).
 57. M. Klank, O. Hagedorn, M. Shamonin, and H. Dötsch, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 11: 6484 (2002).
 58. K. Takahashi, H. Takagi, K. H. Shin et al., *J. Appl. Phys.*, **101**, No. 9: 09C523 (2007).
 59. Y. Zorenko, *Phys. Stat. Sol. C*, **2**, No. 1: 375 (2005).
 60. M. Nikl, V. V. Laguta, and A. Vedda, *Phys. Stat. Sol. B*, **245**, No. 9: 1701 (2008).

61. В. В. Рандошкин, Н. В. Васильева, В. Н. Колобанов и др., *Письма в ЖТФ*, **32**, № 5: 19 (2006).
62. В. В. Рандошкин, Н. В. Васильева, В. Н. Колобанов и др., *Письма в ЖТФ*, **32**, № 22: 1 (2006).
63. W. Chewpraditkul, L. Swiderski, M. Moszynski et al., *Phys. Stat. Sol. A*, **206**, No. 11: 2599 (2009).
64. L. Lipińska, W. Ryba-Romanowski, A. Rzepka et al., *Cryst. Res. Technol.*, **44**, No. 5: 477 (2009).
65. A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, S. B. Ubizskii et al., *Phys. Stat. Sol. A*, **128**, No. 1: 21 (1991).
66. В. В. Рандошкин, Р. М. Алпаров, Н. В. Васильева и др., *ФТТ*, **48**, No. 11: 1976 (2006).
67. O. A. Petrenko, C. Ritter, M. Yethiraj, and D. McK Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, No. 20: 4570 (1998).
68. Z. Jia, A. Arcangeli, X. Tao et al., *J. Appl. Phys.*, **105**, No. 8: 083113 (2009).
69. A. Kamińska, S. Biernacki, S. Kobayakov et al., *Phys. Rev. B*, **75**, No. 17: 174111 (2007).
70. S. V. Bulyarskii and V. V. Prikhodko, *Phys. Stat. Sol. B*, **222**, No. 2: 563 (2000).
71. M. Guillot, X. Wei, D. Hall et al., *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 10: 8005 (2003).
72. H. Hua, S. Mirov, and Y. K. Vohra, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 9: 6200 (1996).
73. T. Yavors'kii, M. Enjalran, and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, No. 26: 267203 (2006).
74. Y. K. Tsui, N. Kalechofsky, C. A. Burns, and P. Schiffer, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 8: 4512 (1999).
75. G. J. Zhao, T. Li, and J. Xu, *J. Cryst. Growth*, **237–239**, No. 1: 720 (2002).
76. Z. Jia, X. Tao, C. Dong et al., *J. Cryst. Growth*, **292**, No. 2: 386 (2006).
77. M. von Laue, *Röntgenstrahlinterferenzen* (Leipzig: Akad. Verl.: 1948).
78. R. W. James, *Solid State Phys.*, **15**: 55 (1963).
79. B. W. Batterman, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, No. 3: 68 (1964).
80. H. Wagenfeld, *Phys. Rev.*, **144**, No. 2: 216 (1966).
81. D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Crystallogr. A*, **51**, No. 3: 416 (1995).
82. D. T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53**, No. 5: 1891 (1970).
83. A. J. Gutmann and H. Wagenfeld, *Acta Crystallogr.*, **22**, No. 4: 334 (1967).
84. M. Bonnet, A. Delapalme, H. Fuess, and M. Thomas, *Acta Crystallogr. B*, **31**: 2233 (1975).
85. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит.: 1961).
86. M. A. Gilleo and S. Geller, *Phys. Rev. B*, **110**, No. 1: 73 (1958).
87. S. Geller and M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, No. 1–2: 30 (1957).
88. О. М. Луговская, С. А. Степанов, *Кристаллография*, **36**, вып. 4: 856 (1991).
89. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Status Solidi B*, **227**: 429 (2001).
90. S. I. Olikhovskii, V. B. Molodkin, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Status Solidi B*, **231**, No. 1: 199 (2002).
91. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1983).
92. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Rev. B*, **78**, No. 22: 224109 (2008).
93. С. Й. Оліховський, В. Б. Молодкін, Є. М. Кисловський та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 947 (2005).

94. Т. П. Владімірова, Р. Ф. Середенко, В. Б. Молодкін та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 711 (2007).
95. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
96. C. D. Brandle and R. L. Barns, *J. Cryst. Growth*, **26**, No. 1: 169 (1974).
97. A. Lupei, C. Stoicescu, and V. Lupei, *J. Cryst. Growth*, **177**, No. 3–4: 207 (1997).
98. J. Dong and K. Lu, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 11: 8808 (1990).
99. Ю. П. Воробьев, О. Ю. Гончаров, В. Б. Фетисов, *Кристаллография*, **45**, № 6: 1053 (2000).
100. Ю. П. Воробьев, О. В. Карбань, *Журн. неорган. химии*, **47**, № 5: 738 (2002).
101. О. Ю. Гончаров, *Кристаллография*, **48**, № 1: 7 (2003).
102. Ю. П. Воробьев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 1: 27 (2004).
103. Ю. П. Воробьев, *Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики* (Екатеринбург: УрО РАН: 2006).
104. B. Strocka, P. Holst, and W. Tolksdorf, *Philips J. Res.*, **33**, No. 3–4: 186 (1978).
105. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, **25**, No. 5: 925 (1969).
106. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, No. 5: 751 (1976).
107. E. Buehler and M. Tanenbaum, *J. Appl. Phys.*, **31**, No. 2: 388 (1960).
108. J. W. Matthews and T. S. Plaskett, *J. Mater. Sci.*, **13**, No. 9: 2029 (1978).
109. J. Rabier, P. Veyssièrè, and J. Grilhé, *Phys. Status Solidi A*, **35**, No. 1: 259 (1976).
110. L. J. Graham and R. Chang, *J. Appl. Phys.*, **41**, No. 5: 2247 (1970).