

## Абсолютная интенсивность и фаза резонансного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле германия

Э. Х. Мухамеджанов, М. М. Борисов, А. Н. Морковин, А. А. Антоненко<sup>+</sup>, А. П. Орешко<sup>+</sup>, Е. Н. Овчинникова<sup>+</sup>, В. Е. Дмитриенко\*<sup>1)</sup>

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 ноября 2007 г.

На Курчатовском источнике синхротронного излучения исследованы рефлексы 222 и 600 вблизи  $K$ -края поглощения в германии. Энергетический спектр рефлекса 222 обусловлен интерференцией слабого нерезонансного и чисто резонансного вкладов в тензорный атомный фактор, тогда как рефлекс 600 является чисто резонансным. Из интерференционной зависимости определено изменение с энергией абсолютной величины и фазы резонансного вклада в амплитуду рассеяния. Проведенное численное моделирование энергетических спектров рефлексов с учетом диполь-квадрупольного и термоиндуцированного вкладов указывает на преобладание последнего при комнатной температуре.

PACS: 61.05.–i, 78.70.Ck

Резонансная дифракция синхротронного излучения (СИ) интенсивно развивается в последние годы как метод исследования не только структурных, но, главным образом, электронных и магнитных свойств кристаллов [1–3]. Физической основой этого метода является то, что вблизи краев поглощения электронные волновые функции возбужденных состояний атомов сильно искажаются из-за наличия соседних атомов, а также магнитного и орбитального упорядочений. Наиболее заметно это проявляется в чисто резонансных рефлексах, запрещенных вдали от резонансной области вследствие высокой симметрии кристаллической решетки. Особый интерес вызывают такие технологически важные кристаллы, как германий, манганаты редкоземельных элементов и др.

Чисто резонансные брэгговские рефлексы типа  $hk0$ ,  $h + k = 4n + 2$  в кристалле германия привлекли внимание исследователей после того, как были предложены два механизма их возбуждения, диполь-квадрупольный [4] и индуцированный тепловыми колебаниями диполь-дипольный [5]. Последний обусловлен искажениями усредненной тетраэдрической симметрии окружения атомов вследствие тепловых смещений и соответствующими изменениями электронных состояний германия. До настоящего времени эти рефлексы подробно исследованы несколькими научными группами как при комнатной температуре [4, 6, 7], так и в широком температурном интер-

вале [8, 9]. Очень резкая зависимость интенсивности этих рефлексов от температуры подтверждает теоретические выводы о том, что тензорная амплитуда рассеяния содержит и температурно-независимый диполь-квадрупольный [4, 10] вклад, и резко меняющийся с температурой термоиндуцированный вклад [5, 11].

Для понимания физики резонансного рассеяния важно уметь измерять не только абсолютную величину, но и фазу резонансной амплитуды рассеяния; обе они сильно меняются с энергией. Определить их можно из интерференции с уже известным каналом рассеяния. Эта задача всегда достаточно трудоемкая, и до настоящего времени измерения проделаны всего в нескольких случаях. Достаточно сказать, что работа [6] посвящена измерению амплитуды и фазы рефлексов 600 и 222 в германии всего для одного значения энергии, что, однако, не позволяет разделить диполь-квадрупольный и термоиндуцированный вклады. В этой работе была использована интерференция резонансного рассеяния с многоволновой дифракцией, однако этот метод требует очень большого времени на пучке СИ. В ранних работах действительные и мнимые части тензорного атомного фактора определялись из статистического анализа большого числа сильных рефлексов при дифракции поляризованного СИ в кристаллах  $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$  [12],  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  [13],  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  [14],  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Se}$  [15]. В случае кристалла пирита  $\text{FeS}_2$  интерференция резонансного и много-

<sup>1)</sup>e-mail: dmitrien@crys.ras.ru

волнового вкладов была использована для измерения энергетической зависимости действительной и мнимой частей амплитуды рассеяния на железе [16], и результаты сравнивались с различными теоретическими расчетами.

В настоящей работе спектральная зависимость абсолютной величины и фазы резонансной амплитуды определялась из интерференции резонансного и нерезонансного вкладов в рефлекс 222. Этот рефлекс запрещен частными правилами погасаний пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ , но разрешен общими. Поэтому даже в нерезонансной области он является слабо разрешенным вследствие асимметрии электронной атомной плотности и ангармонизма колебаний атомов [17]. Нерезонансный структурный фактор рефлекса 222 был неоднократно измерен экспериментально и составляет при комнатной температуре +1.02 [17], то есть нерезонансный вклад в атомный фактор примерно 0.128 электрона на атом. Интерференция резонансного и нерезонансного вкладов должна проявляться в особенностях формы энергетического спектра этого рефлекса. Для сравнения измерен также спектр рефлекса 600.

Эксперимент по наблюдению брэгговских рефлексов 600 и 222 в германии вблизи  $K$ -края поглощения при комнатной температуре был выполнен на станции "Прецизионная рентгеновская оптика" [18] (канал 6.6 Курчатовского источника синхротронного излучения), оснащенной вакуумным двухкристалльным монохроматором с водяным охлаждением первого кристалла и четырехкратным гониометром. Наличие систем динамической стабилизации пространственного положения пучка СИ в канале вывода (точность  $\approx 10$  мкм) и взаимного расположения кристаллов-монохроматоров (точность 0.03 угл.с) обеспечивало необходимые условия для проведения прецизионных рентгенодифракционных экспериментов. В качестве кристаллов-монохроматоров использовались пластины кремния с симметричными отражениями 111. Образцами служили совершенные кристаллы германия с плоскостями 111 и 100, параллельными поверхностям. Измерения азимутальной зависимости интенсивности дифракционного отражения осуществлялись путем вращения образца вокруг нормали к отражающей плоскости. Для получения энергетического спектра соответствующего рефлекса (резонансной кривой) измерялась серия кривых дифракционного отражения при различной энергии СИ в области  $K$ -края германия ( $E_K = 11.103$  кэВ) с шагом 1 эВ. Энергетическое разрешение составляло 1.5 эВ. Для исключения влияния высокоинтенсивного Ge  $K$ -флуоресцентного излуче-

ния из каждой кривой вычитался фон и определялась интегральная интенсивность чисто дифракционного рассеяния. Измерения были выполнены при различных азимутальных положениях образца, что позволило исключить искажения резонансных кривых, связанные с многоволновыми рефlekсами.

Измерения рефлекса 600 показали хорошее совпадение с результатами, полученными ранее четырьмя научными группами в Японии [8], Франции [6, 7] и Германии [9]. На рис.1 приведены результаты измерений, выполненные на Курчатовском источнике СИ

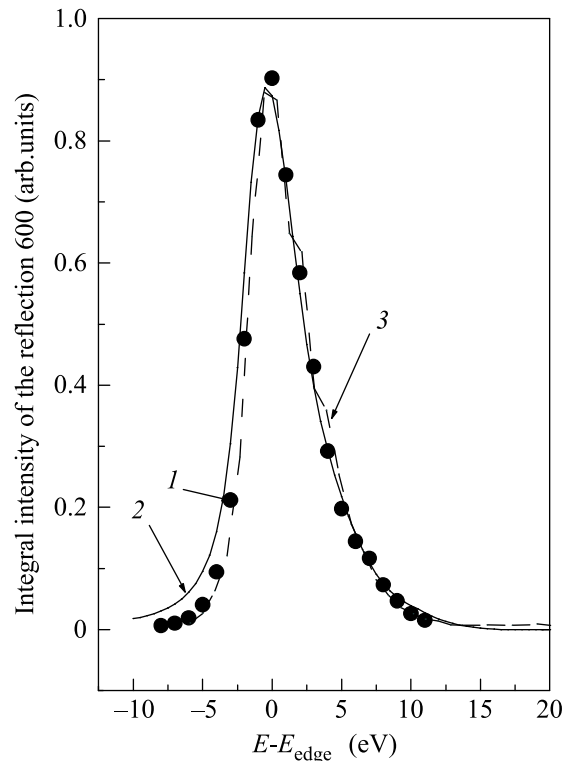


Рис.1. Зависимость интенсивности рефлекса 600 в германии от энергии падающего излучения: кривая 1 – измерения на Курчатовском источнике СИ; 2 – результат численного моделирования; 3 – результат измерений на фотонной фабрике в Цукубе [8]

(кривая 1) и фотонной фабрике в Цукубе [8] (кривая 3).

В отличие от рефлекса 600, рефлекс 222 имеет провал в интенсивности вблизи края поглощения, связанный с увеличением коэффициента поглощения (см. рис.2, кривая 1). Если бы резонансная часть атомного фактора отсутствовала, то энергетическая зависимость интенсивности рефлекса 222 в кинематическом приближении определялась бы только энергетической зависимостью коэффициента поглощения от

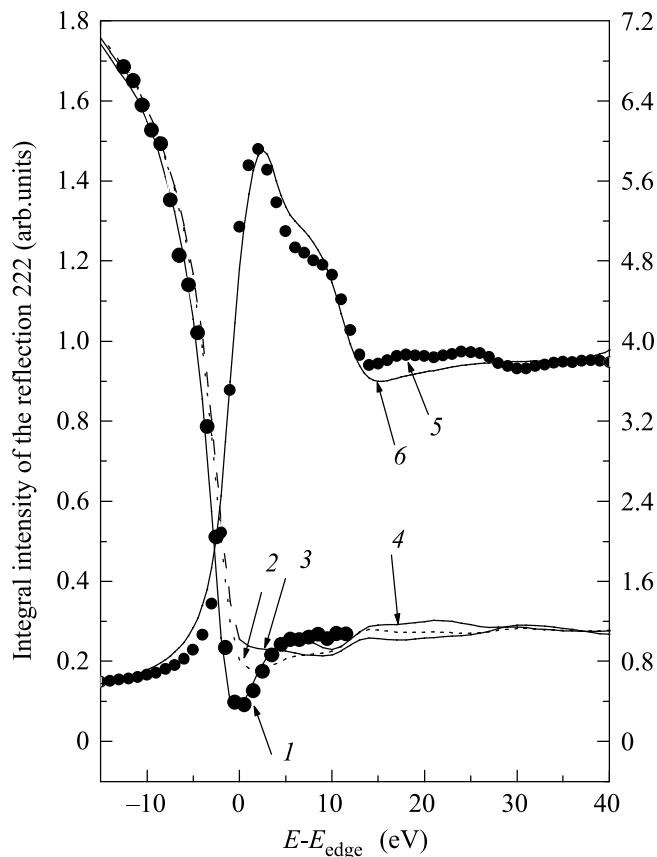


Рис.2. Энергетическая зависимость интенсивности рефлекса 222: кривая 1 – экспериментальные данные, полученные на Курчатовском источнике СИ; 2 – расчет без учета резонансного вклада; 3 – расчет с учетом резонансного диполь-квадрупольного вклада; 4 – расчет с учетом диполь-квадрупольного и термоиндуцированного вкладов, кривая 5 – коэффициент поглощения (эксперимент [19]), кривая 6 – коэффициент поглощения (расчет). Справа на оси ординат показана абсолютная величина мнимой части атомного фактора, которая пропорциональна коэффициенту поглощения

энергии падающего излучения  $E$  и описывалась бы функцией

$$I(222) \sim |F_0(222)|^2 / \mu(E), \quad (1)$$

где  $\mu(E)$  – коэффициент поглощения, резко возрастающий вблизи края поглощения,  $|F_0(222)|^2$  – квадрат структурного фактора слабо разрешенного рефлекса 222. На рис.2 приведена кривая 2, которая должна описывать энергетическую структуру рефлекса 222 в этом случае. Коэффициент поглощения германия вблизи  $K$ -края был взят из работы [19]. Он также приведен на рис.2 (кривая 5), чтобы было ясно расположение минимума рефлекса 222 относительно края поглощения. Как видно, результат расчета интенсивности

рефлекса с учетом только нерезонансного вклада в структурный фактор плохо описывает экспериментальные данные как раз в области резонансного рассеяния.

В действительности атомный фактор вблизи края поглощения должен учитывать резонансную часть, которая является тензорной, то есть имеет вид

$$f_{jk} = f_0 \delta_{jk} + f'_{jk} + i f''_{jk}, \quad (2)$$

где резонансный вклад в атомный фактор может быть представлен в виде [20, 21]

$$f'_{jk} + i f''_{jk} = \frac{m}{\hbar^3 \omega} \sum_{f,g} (E_f - E_g)^3 \frac{\langle a | O'_j^* | b \rangle \langle b | O_k | a \rangle}{\hbar \omega - (E_f - E_g) - i \Gamma / 2 \hbar}, \quad (3)$$

здесь  $E_f$  и  $E_g$  соответствуют конечному и начальному состояниям, векторы  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{O}'$  включают дипольный и квадрупольный члены:  $O_j = D_j + i Q_{jm} k_m / 2$ ,  $O'_j = D_j + i Q_{jm} k'_m / 2$ ;  $\mathbf{D} = \sum_n \mathbf{r}^n$ ,  $Q_{jm} = \sum_n r_j^n r_m^n$ , и суммирование ведется по всем электронам в атоме;  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  – волновые векторы падающего и рассеянного излучения;  $\Gamma$  – ширина возбужденного электронно-дырочного состояния, зависимость этой величины от энергии точно неизвестна, и она является параметром подгонки.

Из уравнения (3) следует, что тензорный атомный фактор может быть представлен в виде вкладов разных порядков: диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного, причем величина вклада с увеличением мультипольности уменьшается. В германии диполь-дипольный вклад, отвечающий симметрии среднего положения отдельного резонансного атома  $43m$ , является скалярным, и при суммировании по всем атомам структурный фактор обращается в нуль для рефлексов типа  $hkl$ ,  $h + k + l = 4n + 2$ . Однако, как показано в работе [5], благодаря тепловым колебаниям, нарушающим локальную симметрию положения атомов, даже в диполь-дипольном приближении появляется анизотропия тензорного атомного фактора, и эта анизотропия дает вклад в интенсивность рефлекса. В результате энергетическая зависимость интенсивности рефлекса 222 может быть представлена в виде

$$I(222) \sim |F_0(222) \delta_{jk} + F_{jk}^{TMI}(E) + F_{jk}^{dq}(E)|^2 / \mu(E), \quad (4)$$

где  $F_0(222) = +1.02$  – скалярный структурный фактор нерезонансного рассеяния,  $F_{jk}^{TMI} \sim -i H_l F_{jkl}^{dd}(222)$  – термоиндуцированный вклад в резонансную часть структурного фактора [5],  $F_{jk}^{dq} \sim -i H_l F_{jkl}^{dq}(222)$  – диполь-квадрупольный вклад,  $H_l = k'_l - k_l$ .

Ранее было показано [22, 23], что диполь-квадрупольный вклад в резонансное рассеяние слабо зависит от температуры, тогда как термоиндуцированный вклад резко растет по абсолютной величине, и при комнатной температуре является преобладающим для рефлекса 600. Нами был рассчитан вклад в рефлекс 222, обусловленный диполь-квадрупольным рассеянием, с помощью программы FDMNES [24]. Падающее излучение в проделанном эксперименте имело  $\sigma$ -поляризацию. В таком случае нерезонансная часть структурного фактора дает вклад только в компоненту структурной амплитуды  $F_{\sigma\sigma}$  (которая является матрицей размерности  $2 \times 2$ ), тогда как резонансная часть, в принципе, может для разных рефлексов давать вклад и в  $F_{\sigma\sigma}$ , и в  $F_{\sigma\pi}$ -компоненты. Однако резонансная часть структурного фактора рефлекса 222 не зависит от азимутального угла и отличной от нуля оказывается только  $\sigma\sigma$ -компонента. Ширина электронно-дырочного состояния  $\Gamma(E)$  была определена из сопоставления расчетной и экспериментальной (рис.2, кривая 5) зависимостей коэффициента поглощения  $\mu(E)$  и подбора их наилучшего соответствия по методу наименьших квадратов (рис.2, кривая 6).

Для расчета термоиндуцированного вклада в резонансное рассеяние также была использована программа FDMNES, в которую закладывались атомные координаты, смоделированные для тепловых смещений атомов с учетом корреляции смещения ближайших соседей [25]. Такой подход дал достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными для рефлекса 600 (см. рис.1, кривая 2) и был также использован для рефлекса 222. При вычислениях сразу учитывался диполь-квадрупольный вклад. Результаты расчетов представлены на рис.2 (кривая 4) и достаточно хорошо описывают экспериментальную кривую. Однако учет только диполь-квадрупольной компоненты дает плохое согласие с экспериментом (кривая 3), что показывает необходимость учета при комнатной температуре термоиндуцированного вклада в резонансное рассеяние вблизи края поглощения. Метод расчета термоиндуцированного и диполь-квадрупольного вкладов в чисто резонансные рефлексы в германии был развит также в работе [23].

Важно отметить, что при сопоставлении расчетной и экспериментальной кривых для рефлекса 600 существенна только их форма, так как из эксперимента известна лишь относительная величина эффекта. Однако для интерпретации рефлекса 222 важно знать точное значение действительной и мнимой частей резонансной тензорной амплитуды, поскольку вид кривой определяется интерференцией резо-

нансного и нерезонансного факторов, последний из которых известен. На рис.3 приведены значения дей-

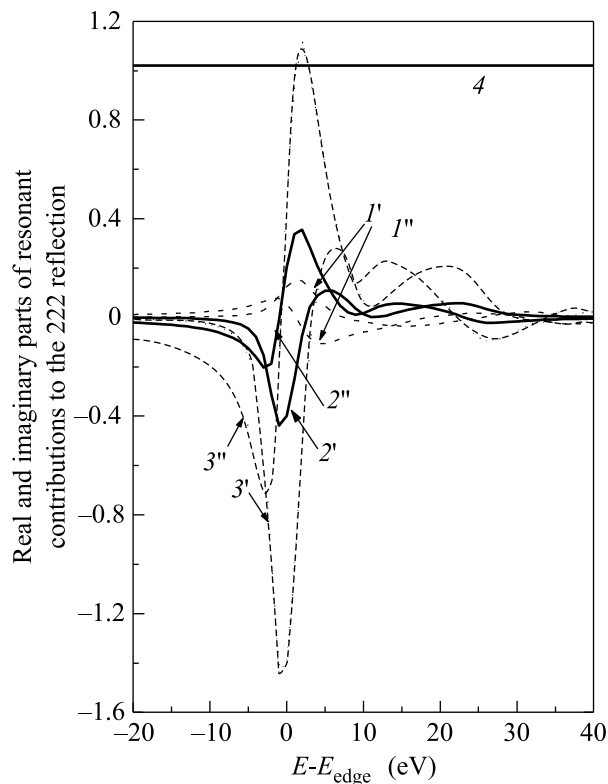


Рис.3. Энергетические зависимости резонансных вкладов в структурный фактор: кривые  $1'$  и  $1''$  – действительная и мнимая части диполь-квадрупольного резонансного вклада в  $F(222)$ ;  $2'$  и  $2''$  – действительная и мнимая части полного резонансного вклада в  $F(222)$  при комнатной температуре;  $3'$  и  $3''$  – действительная и мнимая части резонансного вклада в  $F(222)$  при температуре 700 К (расчет). Кривая 4 – нерезонансный вклад в  $F(222)$

ствительной и мнимой частей полного резонансного структурного фактора (кривые  $2'$  и  $2''$ ) в сравнении с нерезонансным вкладом в структурный фактор (прямая 4). Для сравнения приведены аналогичные кривые ( $1'$  и  $1''$ ), описывающие диполь-квадрупольный вклад. Из рисунка видно, что термоиндуцированный и диполь-квадрупольный вклады почти во всей области спектра интерферируют деструктивно. Это совпадает с выводами, которые получены ранее из анализа спектров рефлекса 600 для разных температур и при разных энергиях. На рис.3 приведены также рассчитанные действительная и мнимая части полного резонансного вклада в рефлекс 222 при 700 К (кривые  $3'$  и  $3''$ ). В расчете использованы результаты измерений температурного роста интенсивности рефлекса 600 [9]. Из рис.3 видно, что величина резонансного

вклада растет с температурой и для 700 К при некоторых энергиях может стать больше нерезонансного вклада в рефлекс 222 (прямая 4). Высокие температуры, при которых нерезонансный и резонансный вклады сравнимы, были бы наиболее оптимальными для наблюдения интерференции этих двух вкладов.

Таким образом, интерференция резонансного и нерезонансного вкладов в рефлексе 222 в германии позволила определить как абсолютную величину, так и фазу резонансного структурного фактора и сделать заключение о преобладании при комнатной температуре термоиндуцированного эффекта. Аналогичные измерения при низких температурах позволят в дальнейшем надежно выделить диполь-квадрупольный вклад. В них лучше использовать рефлексы более высоких порядков, например 442, чтобы резонансный и нерезонансный вклады были сравнимы по величине.

Мы признательны М. Бенфатто и Дж. Кокубуну за прецизионные данные по коэффициенту поглощения в германии. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-16770 и # 07-02-00324.

1. J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos et al., *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).
2. В. Е. Дмитриенко, Е. Н. Овчинникова, *Кристаллография* **48**, S59 (2003).
3. V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfel et al., *Acta Cryst. A* **61**, 481 (2005).
4. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Phys. Rev. B* **49**, 14850 (1994).
5. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, and K. Ishida, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 885 (1999); Engl. transl: *JETP Lett.* **69**, 938 (1999).
6. T. L. Lee, R. Felici, K. Hirano et al., *Phys. Rev. B* **64**, 201316 (2001).
7. C. Detlefs, *Physica B* **345**, 45(2004).
8. J. Kokubun, M. Kanazawa, K. Ishida et al., *Phys. Rev. B* **64**, 073203 (2001).
9. A. Kirfel, J. Grybos, and V. E. Dmitrienko, *Phys. Rev. B* **66**, 165202 (2002).
10. I. S. Elfimov, N. A. Skorikov, V. I. Anisimov et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 015504 (2002); Erratum: **88**, 239904(E) (2002).
11. V. E. Dmitrienko and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **56**, 340 (2000).
12. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **38**, 62 (1982).
13. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **41**, 133 (1985).
14. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **41**, 365 (1985).
15. L. K. Templeton and D. H. Templeton, *Acta Cryst. A* **44**, 1045 (1988).
16. J. Kokubun, K. Ishida, D. Cabaret et al., *Phys. Rev. B* **69**, 245103 (2004).
17. J. R. Roberto, B. W. Batterman, and D. T. Keating, *Phys. Rev. B* **9**, 2590 (1974).
18. <http://www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php>.
19. M. Benfatto and R. Felici, *Phys. Rev. B* **64**, 115410 (2001).
20. M. Blume, in *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, Eds. Materlik G., Sparks C.J., Fisher K., Amsterdam: Elsevier, 1994, p. 495.
21. C. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 701 (1990).
22. E. N. Ovchinnikova, V. E. Dmitrienko, K. Ishida et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A* **543**, 122 (2005).
23. Е. В. Кривицкий, *Теоретическое описание спектральных интенсивностей "запрещенных" брэгговских рефлексов в области аномального рассеяния*, Канд. диссертация, РГУ, Ростов-на-Дону, 2004 г.
24. Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001). Программу FDMNES см. <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation>.
25. O. H. Nielsen and W. J. Weber, *Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 2449 (1980).