

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ОРЕШКО АЛЕКСЕЙ ПАВЛОВИЧ

**АНИЗОТРОПНЫЕ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В
РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
доцент Е.Н.Овчинникова

Москва – 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Резонансное рассеяние рентгеновского синхротронного излучения	18
§1.1. Тензорный атомный рассеивающий фактор	20
§1.2. Анизотропия тензорных атомных рассеивающих факторов	25
§1.3. Чисто резонансные “запрещенные” отражения	28
§1.4. Схема эксперимента по резонансному рассеянию рентгеновского излучения	35
§1.5. Методы расчета коэффициента поглощения и атомного рассеивающего фактора резонансного рассеяния рентгеновского излучения	36
§1.5.1. Вычисление тензорного атомного рассеивающего фактора в формализме функций Грина	37
§1.5.2. Построение кластерного потенциала	41
§1.5.3. Алгоритм расчета спектров поглощения и дифракции	45
§1.5.4. Программы для расчета спектров поглощения и дифракции	45
§1.5.4.1. Программный комплекс FDMNES	46
Глава 2. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения	52
§2.1. Основная система динамических уравнений	54
§2.2. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в геометрии Брэгга	68
§2.3. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в геометрии Лауэ. Эффект Бормана	78
§2.4. Основные результаты и выводы	85
Глава 3. “Запрещенные” отражения в кристалле германия	86
§3.1. Экспериментальное наблюдение “запрещенных” отражений в кристалле германия	88

§3.2. Феноменологическое описание термоиндуцированных отражений в кристалле германия	89
§3.3. Численное моделирование температурной зависимости и спектров термоиндуцированных отражений в кристалле германия	94
§3.4. Численное моделирование температурной и энергетической зависимости “запрещенных” отражений в кристалле германия первопринципными методами	106
§3.5. Интерференция резонансного и нерезонансного вкладов в рассеяние рентгеновского излучения в кристалле германия	113
§3.6. Основные результаты и выводы	119
Глава 4. “Запрещенные” отражения в кристаллах со структурой вюрцита	122
§4.1. Экспериментальное наблюдение “запрещенных” отражений в оксиде цинка и нитриде галлия со структурами вюрцита	124
§4.2. Феноменологическое описание резонансного рассеяния рентгеновского излучения в кристаллах типа вюрцита	129
§4.3. Полуфеноменологическое описание температурной зависимости “запрещенных” отражений в w -ZnO	131
§4.4. Вклад в чисто резонансные отражения рентгеновского излучения в вюрцитах, обусловленный точечными дефектами	136
§4.5. Вклад в чисто резонансные отражения рентгеновского излучения в вюрцитах, обусловленный деформациями кристалла	140
§4.6. Численное моделирование температурной и энергетической зависимости чисто резонансного отражения 115 в кристалле w -ZnO .	143
§4.6.1 Модель изотропных колебаний	146
§4.6.2 Учет температурно-независимого и температурно-зависимого вкладов в структурную амплитуду отражения 115 в кристалле w -ZnO	150
§4.7. Вычисление корреляционных функций смещений атомов в кристалле w -ZnO	154

§4.8. Сравнение “запрещенных” отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN	157
§4.9. Моделирование температурной и энергетической зависимости интенсивности “запрещенных” отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN из первых принципов	159
§4.10. Основные результаты и выводы	175
Глава 5. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах со структурой граната	178
§5.1. Чисто резонансные отражения в кристаллах гранатов	180
§5.2. Экспериментальное наблюдение чисто резонансных отражений в кристаллах иттрий-алюминиевого и железо-иттриевого гранатов ..	185
§5.3. Моделирование спектров поглощения в кристаллах YAG и YIG ..	188
§5.4. Моделирование “запрещенных” отражений в кристалле YIG	193
§5.5. Моделирование “запрещенных” отражений в кристалле YAG	199
§5.6. Определение положения атомов примеси в гранатах при помощи “запрещенных” отражений	202
§5.7. Основные результаты и выводы	205
Основные результаты и выводы	207
Заключение	210
Литература	213

Введение

В настоящей работе представлены результаты исследований, выполненных автором на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова в период с 2003 по 2013 г.г.

Диссертация посвящена теоретическому исследованию явлений, возникающих при резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в кристаллах, обладающих локальной анизотропией, а так же в средах, в которых локальная анизотропия индуцирована деформацией кристалла, тепловыми колебаниями атомов или точечными дефектами.

Актуальность темы диссертации

Исследования атомно-кристаллической структуры и ее искажений, магнитной структуры и электронных состояний являются важнейшими задачами физики конденсированного состояния, поскольку именно эти характеристики определяют основные физические свойства материалов. Дифракция рентгеновского излучения (**РИ**), нейтронов и электронов являются традиционными методами, которые дают информацию о кристаллической и магнитной структуре кристаллов (дальний порядок) [1-19].

Однако в последние три десятилетия появились новые, резонансные методы, основанные на изучении прохождения и дифракции рентгеновского излучения с энергией, близкой к краю поглощения какого-либо элемента, входящего в состав исследуемого материала [20-38]. Актуальность изучения рентгеновских резонансных методов обусловлена тем, что они являются еще более чувствительными по сравнению с известными традиционными методами и дают информацию не только о пространственном распределении электронной или спиновой плотности (дальний порядок), но и о локальном окружении резонансного рассеивающего атома (ближний порядок). Изучение локальной атомной структуры вещества в свою очередь важно как с фундаментальной точки зрения для понимания физических свойств и физико-химических процессов, так и для прикладных исследований как базис для создания новых материалов с требуе-

мыми свойствами, например, материалов для наноэлектроники или катализаторов химических реакций.

Практическая реализация методов резонансной дифракции неразрывно связана с использованием синхротронного излучения (СИ) в рентгеновской области спектра [37, 39-47]. Во-первых, большая яркость современных источников синхротронного излучения (яркость синхротронов 3-го поколения примерно на 13 порядков превышает яркость рентгеновской трубки с вращающимся анодом [48]) дает возможность наблюдения достаточно слабых эффектов за разумное время эксперимента. Во-вторых, источники синхротронного излучения обладают непрерывным спектром от инфракрасной до рентгеновской области спектра электромагнитных волн, что позволяет в широких пределах варьировать длину волны используемого излучения, “настраиваясь” на резонансные исследования строго определенных химических элементов. В-третьих, высокая степень поляризации синхротронного излучения позволяет выполнять поляризационные измерения в рассеянном излучении, что очень важно для изучения анизотропных свойств среды [49]. Использование ондуляторов позволило также создавать кругополяризованное рентгеновское излучение, необходимое для изучения некоторых фундаментальных свойств конденсированных сред, например, магнетизма [18, 37] и киральности [50, 51].

В рентгеновской спектроскопии вблизи краев поглощения атомов вещества, когда резонансный переход осуществляется из начального состояния электрона на внутренней оболочке в незанятое состояние в валентной оболочке, это проявляется в наличии тонкой структуры зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего излучения, которую разделяют на дальнюю (Extended X-ray Absorption Fine Structure (**EXAFS**) ~ 50-1000 эВ выше края поглощения) и ближнюю (X-ray Absorption Near Edge Structure (**XANES**) – до 30-50 эВ выше края поглощения) [19-27]. Эта тонкая структура зависит от того, в каком веществе находится резонансный атом и определяется дискретным состоянием валентных электронов, однако содержит вклады сразу от многих процессов, в том числе и нерезонансных [23, 26]. Существенно то, что в рентгенов-

ской спектроскопии начальное состояние не подвержено влиянию атомного окружения и определяется типом края поглощения. Именно в этом и состоит кардинальное отличие от оптической спектроскопии, где переходы осуществляются между состояниями в валентной зоне.

При симметрии окружения резонансного атома ниже кубической в зависимостях коэффициента поглощения от энергии падающего излучения (т.е. спектрах поглощения) возникает явление линейного дихроизма (т.е. различие коэффициентов поглощения ортогональных линейно поляризованных волн), которое отражает анизотропию резонансного взаимодействия рентгеновского излучения с веществом [25, 52, 53]. Рентгеновская оптика, таким образом, оказывается является анизотропной и, подобно оптике видимого диапазона, в ней наблюдаются такие явления, как линейный и круговой дихроизм, двулучепреломление, гиротропия и др [35]. Эти свойства резко усиливаются при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения отдельных элементов в исследуемом веществе, т.е. в условиях резонанса. В связи с этим в геометрии пропускания широкое распространение получили такие методы исследования как рентгеновский магнитный круговой дихроизм (X-ray magnetic circular dichroism – **XMCD**), рентгеновский магнитный линейный дихроизм (X-ray magnetic linear dichroism – **XMLD**), рентгеновский естественный круговой дихроизм (X-ray natural circular dichroism – **YNCD**), рентгеновский магнитокиральный дихроизм (X-ray magnetochiral dichroism – **XM χ D**)[6,16,18,37,50,52-63].

Более информативными для исследования резонансных вкладов являются методы, основанные на дифракции рентгеновского излучения, так как существуют отражения, вклады в которые в отдельных частях спектра дают только определенные резонансные переходы. Это стимулировало развитие таких методов исследования, как метод резонансного рассеяния рентгеновского излучения (Resonant X-Ray Scattering – **RXS** или Resonant Elastic X-Ray Scattering – **REXS** или Diffraction Anomalous Near Edge Structure – **DANES**) [18, 31, 37, 38, 64, 65] и метод тонкой структуры аномальной дифракции (Diffraction Anomalous Fine Structure – **DAFS**) [28, 29, 31, 33, 66]. В настоящей работе рассматриваются ани-

зотропные свойства рассеяния рентгеновского излучения связанными электронами, таким образом, под резонансной дифракцией рентгеновского синхротронного излучения будет подразумеваться дифракция в области энергий порядка 10-20 эВ вблизи края поглощения.

Особое место в экспериментах по резонансному рассеянию рентгеновского излучения занимает изучение так называемых чисто резонансных или “запрещенных” отражений, которые не содержат вклада от нерезонансных упругих процессов [32, 34, 35, 40, 67]. В действительности, эти отражения запрещены симметрией системы при дифракции излучения, энергия которого далека от энергии краев поглощения элементов, входящих в состав исследуемого вещества, но могут стать разрешенными при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения из-за того, что в условиях резонансного взаимодействия рассеяние рентгеновского излучения становится анизотропным. Условием для возникновения анизотропии резонансного рассеяния рентгеновского излучения является расщепление валентных электронных состояний из-за взаимодействия с эффективным кристаллическим полем, спин-орбитального взаимодействия и других причин. Исследование разнообразных “запрещенных” отражений ведется на источниках синхротронного излучения с 80-х годов прошлого столетия. Поскольку нерезонансный вклад в такие отражения подавлен, их энергетическая структура отражает искажение электронных уровней в среде.

К настоящему времени изучены “запрещенные” отражения в нескольких десятках кристаллов. Их физическая природа достаточно разнообразна, но во всех этих случаях “запрещенные” отражения были вызваны какой-либо одной причиной [40]. Однако в последнее время появляется все больше исследований [67], где для возникновения “запрещенных” отражений существует две и более причины, а свойства таких отражений обусловлены интерференцией излучения, рассеянного через разные каналы, соответствующие нескольким анизотропным факторам. Эти отражения пока еще недостаточно изучены, а развитие теории, адекватно описывающей такие случаи, и является целью настоящей работы.

Так как в методах RXS и DAFS атомный рассеивающий фактор оказыва-

ется существенно зависящим от окружения резонансного атома, это существенно усложняет его вычисления, можно говорить о том, что феноменологическое рассмотрение, используемое в работах по резонансной дифракции синхротронного излучения и основанное на симметричных свойствах исследуемой системы [32, 34, 35, 40, 67], до настоящего времени является наиболее простым путем изучения явлений в области DANES.

Феноменологическое рассмотрение является достаточно эффективным, однако для количественной интерпретации экспериментальных данных требуется численное моделирование процесса резонансного рассеяния рентгеновского излучения. При построении микроскопической теории резонансного анизотропного рассеяния существует ряд трудностей, обусловленных в основном необходимостью введения в задачу электронных состояний и потенциалов, описывающих возбужденное состояние системы [26, 37, 38]. Определенные шаги в направлении численного моделирования “запрещенных” отражений сделаны в работах как зарубежных, так и российских ученых [67], тем не менее, в этой области существует достаточно много “белых пятен”. В связи с этим в диссертации была поставлена задача: разработка и апробация подходов, позволяющих проводить численное моделирование различных резонансных вкладов в чисто резонансные отражения.

Принципиальным допущением существующей теории резонансного рассеяния рентгеновского излучения является использование кинематического приближения теории дифракции для интерпретации полученных экспериментальных данных. Использование кинематического приближения оправдано тем фактом, что при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения, величина коэффициента поглощения резко увеличивается и, тем самым, уменьшается глубина проникновения излучения в вещество [68-72].

Однако, в 2008 году [73-76] экспериментально была показана возможность возникновения при резонансной дифракции рентгеновского излучения в совершенных кристаллах динамического эффекта аномального прохождения, аналогичного эффекту Бормана в динамической дифракции рентгеновского из-

лучения [69-72] и эффекту Кагана-Афанасьева [77-79] – эффекту аномального прохождения γ -квантов, резонансно взаимодействующих с ядрами в кристалле.

Открытие чисто динамического эффекта в резонансной дифракции рентгеновского излучения в свою очередь вызвало необходимость как развития динамической теории, так и обоснования правомочности использования самого кинематического приближения для описания резонансной дифракции РИ.

Актуальность настоящего исследования определяется необходимостью развития теоретических представлений в области анизотропной резонансной дифракции рентгеновского излучения для дальнейшего успешного продвижения новых методов изучения электронных состояний кристаллов с учетом особенностей ближнего упорядочения.

Цель работы состояла в создании теоретических методов исследования резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Решение этой задачи потребовало:

1. Обоснования условий применимости кинематического приближения для описания резонансной дифракции рентгеновского излучения в кристаллах.
2. Изучения влияния статической деформации, тепловых колебаний атомов и статистических дефектов, вызывающих дополнительную локальную анизотропию тензорного атомного рассеивающего фактора, на резонансную дифракцию рентгеновского излучения.
3. Развития метода определения абсолютной величины и фазы резонансной структурной амплитуды на основе рассмотрения интерференции резонансного и нерезонансного вкладов в рассеяние рентгеновского излучения.
4. Исследования интерференционной структуры “запрещенных” отражений в кристаллах, в которых резонансные атомы занимают кристаллографически неэквивалентные позиции, а также возможности разделения вкладов от различных позиций.

5. Развития методов численного моделирования различных резонансных вкладов в “запрещенные” отражения.
6. Подтверждения развитой теории путем сравнения полученных на ее основе результатов и выводов с данными экспериментальных исследований.

Научная новизна. Основные существенно новые результаты состоят в следующем. В работе впервые:

1. Развита двухволновая компланарная динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в анизотропных кристаллических средах.
2. Обоснована применимость кинематического приближения теории дифракции в резонансной дифракции рентгеновского излучения.
3. Развита методика численного моделирования энергетических спектров “запрещенных” отражений, основанная на первопринципных квантовомеханических расчетах, и учитывающая влияние температуры и других анизотропных факторов.
4. Показано, что атомные смещения (статическая деформация и статистически распределенные дефекты) и неупорядоченность мгновенных атомных конфигураций (тепловые колебания) приводят к искажениям локальной симметрии окружения резонансных атомов и, как следствие, к появлению дополнительной анизотропии резонансного рассеяния рентгеновского излучения.
5. Предсказано появление различных типов чисто резонансных отражений, обусловленных рассеянием отдельно на разных кристаллографически неэквивалентных подрешетках резонансных атомов.
6. Развита метод определения абсолютной величины и фазы термоиндуцированного резонансного вклада в атомный рассеивающий фактор на основе анализа интерференционной структуры спектров “запрещенных” отраже-

ний при различных температурах. Метод апробирован на примере “запрещенного” отражения 222 в кристалле германия.

В диссертации сформулированы и обоснованы научные положения и выводы, совокупность которых представляет **новое научное направление**: рентгеновская резонансная дифракционная спектроскопия электронных и фононных состояний в локально анизотропных средах.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается соответствием результатов теоретических исследований и численных расчетов с данными физических экспериментов, а так же с теоретическими расчетами и экспериментальными данными, полученными в работах других авторов.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе результаты дают возможность дальнейшего развития теоретических и экспериментальных методов исследования структурных и электронных свойств кристаллов на основе резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения.

Практически могут быть использованы:

1. Общие выражения для коэффициентов прохождения и дифракционного отражения рентгеновского излучения, полученные в рамках разработанной динамической теории резонансной дифракции рентгеновского излучения в анизотропных средах;
2. Метод численного моделирования спектров “запрещенных” отражений с учетом влияния температуры и других анизотропных факторов;
3. Метод изучения возмущенных электронных валентных состояний, возникающих в результате атомных смещений и других анизотропных факторов;
4. Метод исследования электронных состояний кристаллографически неэквивалентных атомных позиций на основе изучения различных “запре-

щенных” отражений;

5. Метод определения абсолютной величины и фазы резонансного вклада в атомный рассеивающий фактор из интерференционной структуры “запрещенных” отражений.
6. Метод определения корреляционных функций среднеквадратичных относительных смещений атомов из спектров “запрещенных” отражений.

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, могут быть использованы и уже используются в работе станций на источниках синхротронного излучения (Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий (КЦСИиНТ) и Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) (Россия), Photon Factory и SPING-8 (Япония), ESRF (Франция), DESY (Германия), Diamond Light Source (Великобритания)) и рентгеновском лазере на свободных электронах (XFEL (Германия)), позволяющих вести работы по резонансной дифракции рентгеновского излучения в кристаллах; при подготовке курсов лекций по применению СИ для студентов и аспирантов.

На защиту выносятся следующие положения

1. Двухволновая динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в компланарной геометрии в анизотропных средах.
2. Доказательство возможности использования кинематического приближения теории дифракции для описания “запрещенных” брэгговских отражений в резонансной дифракции рентгеновского излучения.
3. Методы количественного расчета резонансных вкладов в “запрещенные” отражения, обусловленных деформациями, тепловыми колебаниями и дефектами, том числе: 1) метод, основанный на квантовомеханическом расчете коэффициентов, входящих в феноменологические выражения; 2) метод, основанный на первопринципном моделировании мгновенных атомных конфигураций.
4. Метод определения абсолютной величины и фазы термоиндуцированного резонансного вклада в атомный рассеивающий фактор на основе анализа

спектров “запрещенных” отражений при различных температурах.

5. Метод определения компонент тензорного рассеивающего фактора резонансных атомов в разных кристаллографически неэквивалентных позициях из спектров “запрещенных” отражений, соответствующих каждой из позиций.
6. Доказательство возможности определения корреляционной функции смещений атомов в элементарной ячейке из температурной зависимости спектров интенсивности “запрещенных” отражений.

Апробация работы

Основные результаты исследований, представленных в диссертации,кладывались и обсуждались на следующих профильных научных конференциях: Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов “РСНЭ” (Москва, 2003; 2007), 12th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure “XAFS-12”. (Malmo, Sweden, 2003), рабочем совещании “Рентгеновская оптика” (Н.Новгород, 2003; 2004), International Workshop on Resonant X-ray Scattering in Electrically-Ordered Systems (Grenoble, France, 2004), 15th International Synchrotron Radiation Conference “SR-2004” (Novosibirsk, Russia, 2004), 11th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter “Phonon-2004” (St.-Petersburg, Russia, 2004), IVth International School on Magnetism and Synchrotron Radiation (Mittelwihr, France, 2004), Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2005 Florence, Italy, 2005; IUCr2008 Osaka, Japan, 2008), V-ой Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем “РСНЭ НАНО-2005” (Москва, 2005), Международном научном семинаре “Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)” (В.Новгород, 2006; 2008; 2011; 2013), International conference “Electron Microscopy and Multiscale Modeling” (Moscow, Russia, 2007), Национальной конференции “Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и ма-

териалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии” (РСНЭ-НБИК) (Москва, 2009; 2011), III-ей Международной молодежной научной школе-семинаре “Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)” (В.Новгород, 2011), Conference on Resonant Elastic X-ray Scattering in Condensed Matter (REXS2011) (Aussois, France, 2011), Школе Петербургского института ядерной физики РАН по физике конденсированного состояния вещества (Гатчина, 2011; 2012; 2013), XIX Национальной конференции по использованию Синхротронного Излучения “СИ-2012” (Новосибирск, 2012).

Материалы диссертации так же представлялись на семинарах кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ и Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН; как приглашенные лекции на научных международных школах молодых специалистов “Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние” (Новосибирск, 2009; 2010), “Экспериментальные методы синхротронного излучения ” (Новосибирск, 2011).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 61 печатной работе, полностью соответствующих теме диссертации: из них 20 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ, 10 статей в сборниках и трудах конференций, тезисы к 28 докладам на конференциях и 3 учебных пособия.

Ряд результатов диссертации включен в курсы лекций “Дифракционный структурный анализ” и “Дифракционный структурный анализ наноматериалов и наносистем”, читаемых для студентов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, и вошел в материалы учебных пособий “Дифракционный структурный анализ (Допущено УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 011200 – Физика и по специальности 010701 – Физика)” (А.С.Илюшин, А.П.Орешко – Киров: Издатель-

ский Дом “Крепостновъ”, 2013 – 615 с.), “Введение в дифракционный структурный анализ” (А.С.Илюшин, А.П.Орешко – М.: МГУ, физический факультет, 2008. – 336 с.), “Интерференционные явления в резонансной дифракции рентгеновского излучения” (А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко – МО, Щелково: Изд-ль Мархотин П.Ю., 2012. – 162 с.) и “Численные эксперименты в задачах рентгеновской оптики” (М.А.Андреева, В.А.Бушуев, Е.Н.Овчинникова, А.П.Орешко, И.Р.Прудников, А.Г.Смехова – М.: МГУ, физический факультет, 2005. – 149 с.; Издание 2-е – МО, Щелково: Изд-ль Мархотин П.Ю., 2012 – 162 с.).

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации оригинальные теоретические и численные результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Постановка задачи, выбор подходов к ее решению и анализ полученных результатов осуществлялись автором. Вклад научного консультанта Е.Н.Овчинниковой (физический факультет МГУ) и В.Е.Дмитриенко (Институт кристаллографии РАН, Москва) состоял в обсуждении используемых подходов и полученных результатов. Экспериментальные данные были получены в результате совместной работы с научными группами на источниках синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) – С.П.Коллинз, Д.Лонди, Г.Бютте, Г.Нисбет; Photon Factory (Цукуба, Япония) – К.Ишида, Дж.Кокубун; КЦСИиНТ (Москва) – М.В.Ковальчук, Э.Х.Мухамеджанов, А.Н.Артемьев, Ф.В.Забелин, А.Г.Маевский, М.М.Борисов, А.Н.Морковин; HASYLAB@DESY (Гамбург, Германия) – А.Кирфель; СЦСТИ (Новосибирск) – Б.П.Толочко. Некоторые численные результаты были получены при совместной работе с А.М.Колчинской, А.А.Антоненко, Г.Т.Мулявко, Д.И.Бажановым (физический факультет МГУ); Е.В.Кривицким (ЮФУ, Ростов на Дону); Д.Кабаре (Университет Пьера и Мари Кюри, Париж, Франция). Ряд вычислений был проведен автором с помощью программ FDMNES (автор И.Жоли – Institut Neel, CNRS, Гренобль, Франция) и XKDQ (авторы Р.В.Ведринский, В.Л.Крайзман, А.А.Новакович – ЮФУ, Ростов на Дону). Кристаллы железо-иттриевого грана-

та для экспериментальных исследований были предоставлены В.А.Саркисяном (Институт кристаллографии РАН, Москва).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 247 страницах и содержит 97 рисунков и 9 таблиц. Список литературы включает 375 наименований.

Глава 1.

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Резонансная дифракция рентгеновского излучения (**РИ**) является перспективным и интенсивно развивающимся методом исследования свойств кристаллов. Она позволяет исследовать атомно-кристаллическую структуру и ее искажения, электронные состояния, особенности магнитного и орбитального упорядочения вещества [3, 33-35, 80]. Принципиально метод известен достаточно давно [81], однако настоящий интерес к исследованиям в этом направлении возник после работ Платцмана и Тцоара [82], а затем де Бержевина и Брюнеля [83, 84], где была обоснована чувствительность атомной амплитуды рассеяния (**АР**) (или атомного рассеивающего фактора (**АРФ**)) РИ к магнитной структуре вещества. Поляризационная зависимость рентгеновских спектров поглощения, исследованная в работах [85, 86], также возникает и в спектрах рассеяния вблизи краев поглощения, что является проявлением анизотропии такого рассеяния. Результатом этой анизотропии, в частности, является возникновение “запрещенных” отражений, которые в случае магнитных кристаллов аналогичны магнитным отражениям, наблюдаемым в магнитной нейтронографии [11]. Первые работы по обнаружению “запрещенных” магнитных отражений были выполнены на лабораторных источниках РИ (рентгеновская трубка) [87], но по-настоящему доступным метод стал благодаря использованию синхротронов в качестве источников излучения, так как они сочетают в себе большую яркость и высокую степень поляризации излучения с возможностью настраиваться на нужную длину волны.

В настоящее время резонансная дифракция РИ реализуется на специально оборудованных станциях СИ, что позволяет проводить поляризационные измерения.

Наибольший интерес представляет измерение зависимости интенсивности рассеянного излучения от энергии падающего излучения (энергетических

спектров или просто спектров отражений) при энергиях, близких к краям поглощения атомов в веществе. При энергии падающего излучения, близкой к энергии, соответствующей краям поглощения атомов исследуемого вещества, наблюдается резкий скачок коэффициента поглощения. При этом зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего излучения не является гладкой, а обладает тонкой структурой, которую часто разделяют на дальнюю и ближнюю. Эта тонкая структура зависит от того, в каком веществе и каком окружении находится рассеивающий резонансный атом. В энергетических спектрах дифракционных отражений при энергии падающего излучения, близкой к энергии краев поглощения атомов в исследуемом веществе, также наблюдается тонкая структура, которая является предметом исследований в методах DAFS [28, 29, 31, 33, 66, 88, 89] и DANES [18, 31, 37, 38, 64, 65, 89].

Особое место среди рентгеновских дифракционных резонансных методов занимает изучение “запрещенных” отражений, то есть отражений, которые отсутствуют при энергии падающего излучения, далекой от краев поглощения атомов в исследуемом веществе, но появляются в ближней к краю области (XANES) вследствие расщепления электронных состояний в кристалле. Именно это делает “запрещенные” отражения эффективным способом исследования электронных состояний. Особая чувствительность зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений от энергии падающего излучения (спектров “запрещенных” отражений) к искажениям локального окружения резонансных атомов делает этот метод полезным для исследования ближнего порядка в веществе.

В настоящей главе пойдет речь о чисто резонансных “запрещенных” отражениях в немагнитных кристаллах. Эти отражения, впервые предсказанные в [49, 90, 91] и экспериментально обнаруженные в работах [92-97], в настоящее время исследованы в десятках кристаллов и дают очень важную информацию об электронных состояниях, а также их искажениях вследствие тепловых колебаний, дефектов и других факторов.

§1.1. Тензорный атомный рассеивающий фактор

В традиционных исследованиях по рентгеновской дифракции атомный рассеивающий фактор f_0 является скалярной величиной, пропорциональной заряду ядра Z , и зависит от отношения $\sin\theta/\lambda$, λ – длина волны падающего излучения [1-4, 7]. Иногда в литературе для описания взаимодействия РИ с веществом используется понятие тензора восприимчивости, который является изотропным тензором 2 ранга $\chi(\mathbf{H})_{ij} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi V} F(\mathbf{H}) \delta_{ij}$, где V – объем элементарной ячейки кристалла, $F(\mathbf{H})$ – структурная амплитуда (СА) (безразмерная величина). В настоящей работе в качестве основных величин, описывающих резонансное рассеяние РИ, будут использоваться АРФ и СА.

Проводимые в два последних десятилетия исследования поглощения и дифракции рентгеновского синхротронного излучения с энергией, близкой к энергии краев поглощения атомов вещества, показали, что восприимчивость и АРФ (СА) содержат дополнительные анизотропные вклады [18, 31, 37, 38], чувствительные к магнитным свойствам кристалла и локальной симметрии положения резонансного атома. Такая ситуация возникает вблизи краев поглощения, т.е. когда энергия падающего излучения близка к величине, необходимой для перехода электрона с внутренней электронной оболочки в незанятые состояния внешних оболочек или в непрерывный спектр.

В результате того, что электронные состояния внешних оболочек подвержены влиянию окружения, спектры поглощения одного и того же атома, помещенного в разные среды, могут быть различны. Ближняя структура спектров поглощения не только зависит от химического состава вещества, но также от его симметрии и от поляризации падающего излучения. Различие коэффициентов поглощения РИ для ортогональных поляризаций является отражением линейного [35, 98] или кругового рентгеновского дихроизма [35, 57, 99].

Резонансная дифракция РИ часто называется аномальной, так как при энергии падающего излучения вблизи края поглощения какого-либо атома исследуемого вещества, проявляется эффект аномальной дисперсии. АРФ вблизи

края поглощения в пренебрежении анизотропными поправками обычно записывается в виде [1-4]:

$$f = f_0 + f' + if'', \quad (1.1)$$

где f_0 – нерезонансный томсоновский вклад, пропорциональный электронной плотности, f' и f'' – соответственно действительная и мнимая части дисперсионной поправки [100]. Дисперсионные поправки к АРФ зависят от энергии излучения E . Мнимая часть f'' пропорциональна коэффициенту поглощения $\mu(E)$: $f'' \sim \mu(E)$ и может быть определена непосредственно из спектров резонансного поглощения. Действительная часть f' связана с мнимой f'' дисперсионными соотношениями Крамерса-Кронига [101] и описывает рассеяние излучения. Дисперсионные поправки активно используются в определении фаз СА, что особенно важно при исследовании биологических молекул.

Тонкая структура наблюдается не только в спектрах поглощения, но и в спектрах дифракционных отражений. Изучение тонкой структуры спектров дифракционных брэгговских отражений составляет основу дифракционных методов DANES и DAFS [28, 33]. В отличие от традиционной рентгеновской дифракции, они дают информацию как о пространственном расположении рассеивателей (дальний порядок), так и о локальном окружении резонансно рассеивающего атома (ближний порядок).

В 80-х годах прошлого столетия было показано, что АРФ РИ содержит еще некоторые анизотропные вклады и может быть представлен в виде [33]:

$$f_{ij}(E) = (f_0 + f'_0 + if''_0)\delta_{ij} + f_{ij}^{an} + f_{ij}^{mag}, \quad (1.2)$$

где f_0 – нерезонансный томсоновский вклад, f'_0 и f''_0 – добавки, включающие в себя изотропную часть эффектов дисперсии и поглощения ($\sim 10^{-1}f_0$) (см. (1.1)), $f_{ij}^{an}(E)$ описывает анизотропное рассеяние РИ ($\sim 10^{-1} - 10^{-3}f_0$), а f_{ij}^{mag} – магнитное нерезонансное рассеяние РИ ($\sim 10^{-2} - 10^{-3}f_0$). В рентгеновской оптике именно добавка, связанная с анизотропным членом $f_{ij}^{an} = f'_{ij} + if''_{ij}$ отвечает за явления, аналогичные наблюдаемым в оптике видимого диапазона, а именно за двулучепреломление и дихроизм.

Получение выражения для АРФ РИ с учетом всех поправок основано на

рассмотрении гамильтониана взаимодействия излучения с веществом (кристаллом) в виде уравнения Паули [101, 102]:

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times \left(\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) + \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k \left(c^+(k\lambda)C(k\lambda) + \frac{1}{2} \right), \quad (1.3)$$

где $\mathbf{P}_j$ – импульс j -го электрона, $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ – векторный потенциал электромагнитного поля в точке нахождения заряда, V_{ij} – потенциал взаимодействия частиц в среде, $\mathbf{s}_j$ – спин j -го заряда, $c^+(k\lambda)$ и $C(k\lambda)$ – операторы рождения и уничтожения фотонов с волновым вектором k и поляризацией λ . Этот гамильтониан учитывает взаимодействие электромагнитного поля со спином частицы. Однако, в отличие от уравнения Дирака, спин представлен не спинором, а вектором $\mathbf{s}_j$. Первые два члена уравнения рассматриваются в обычной теории взаимодействия РИ с веществом. Члены, учитывающие спин, впервые были включены в рассмотрение Платцманом и Тцоаром [82] и более подробно де Бержевином и Брюнелем [83, 84], а также Блюмом [103]. Эти работы положили начало изучению магнитного рассеяния РИ. До них полагалось, что РИ не чувствительно к магнитным свойствам среды. В настоящее время магнитное рассеяние РИ является широко используется для изучения магнитных свойств кристаллов и многослойных структур [104].

Используя (1.3), с помощью теории возмущений для АР фотона с волновым вектором k и длиной волны λ в [31] было получено выражение:

$$A = -\frac{e^2}{mc^2} e_{\lambda'}^{*j} e_{\lambda}^k \sum_a p_a \left\{ \langle a | \sum_s e^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_s} | a \rangle \delta_{jk} - \right. \\ \left. - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_s e^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_s} \left(-i \frac{[\mathbf{H} \times \mathbf{p}_s]_l}{\hbar H^2} A_{jkl} + s_l^s B_{jkl} \right) | a \rangle - \right. \\ \left. - \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_j^+(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | O_k(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_k(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | O_j^+(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} \right\}. \quad (1.4).$$

Здесь E_a и E_c – энергия основного и возбуждённого состояния соответственно, $\mathbf{e}'_{\lambda'}$ и $\mathbf{e}^k_{\lambda}$ – векторы поляризации рассеянного и падающего фотонов, где λ и λ' означают две ортогональные поляризации базисных векторов; A_{jkl} и B_{jkl} – тензоры 3 ранга, описывающие орбитальный и спиновый вклады в нерезонансное магнитное рассеяние РИ; j, k и l варьируются по декартовым индексам x, y и z ; p_a – вероятность того, что состояние $|a\rangle$ не занято, т.е. есть “дырка” выше уровня Ферми; $\mathbf{H} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ – вектор рассеяния ($|\mathbf{H}| = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния); оператор $O_j(\mathbf{k})$:

$$O_j(\mathbf{k}) = \sum_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s} (\mathbf{p}_j^s - i\hbar[\mathbf{k} \times \mathbf{s}_s]_j). \quad (1.5)$$

Первый член выражения (1.4) описывает нерезонансное рассеяние РИ. Второй член (плюс часть третьего и четвертого), пропорциональный $i\hbar\omega/mc^2$, отвечает за нерезонансное магнитное рассеяние РИ. Третье слагаемое в скобках отвечает за резонансное рассеяние РИ. Этот член существенно возрастает, когда энергия падающего РИ становится близкой к энергии перехода между уровнями a и c , то есть носит резонансный характер.

Рассмотрим более детально резонансное слагаемое в (1.4). Обычно зависимостью от спина оператора $O_j(\mathbf{k})$ пренебрегают. Пусть произведение $\mathbf{k}\mathbf{r}_s \ll 1$, тогда $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s\} \approx 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r}_s + (1/2)(i\mathbf{k}\mathbf{r}_s)^2 + \dots$. Это позволяет переписать резонансное слагаемое выражения (1.4) в виде [31]:

$$m \sum_c \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \frac{\langle a | \sum_{n,s,p} r_j^{nsp} (1 - \frac{1}{2} i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nsp}) | c \rangle \langle c | \sum_{n,s,p} r_k^{nsp} (1 + \frac{1}{2} i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nsp}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2}, \quad (1.6)$$

где n относится к суммированию по элементарным ячейкам, p – номер атома в элементарной ячейке, s – номер электрона в атоме. Учитывая трансляционную симметрию кристалла и введя обозначения: $R_j^{ns} = \sum_s r_j^s$ и $Q_{jl}^{ns} = \sum_s r_j^s r_l^s$ перепишем резонансный член выражения (1.4) в виде [31], где используются обозначения, введенные в [31]:

$$\begin{aligned}
A^{res} = & -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{n,s} e^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_{ns}-W_s} e_{\lambda'}^{*j} e_{\lambda}^k m \sum_c p_a \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \left\{ \frac{\langle a | R_j^{ns} | c \rangle \langle c | R_k^{ns} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2} + \right. \\
& + \frac{i}{2} \left[\frac{\langle a | R_j^{ns} | c \rangle \langle c | Q_{kl}^{ns} k_l | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2} - \frac{\langle a | Q_{jl}^{ns} k'_l | c \rangle \langle c | R_k^{ns} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2} \right] + \frac{1}{4} \frac{\langle a | Q_{jl}^{ns} k'_l | c \rangle \langle c | Q_{kl}^{ns} k_l | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2} \Big\} = \\
& = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{n,s} e^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_{ns}-W_s} e_{\lambda'}^{*j} e_{\lambda}^k m \sum_c p_a \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \{ C_{jk}^{dd} + \frac{i}{2} C_{jkl}^{dq} k_l - \frac{i}{2} C_{kjl}^{dq} k'_l + \frac{1}{4} C_{jklm}^{qq} k_l k'_m \}.
\end{aligned} \quad (1.7)$$

Тензоры, стоящие в фигурных скобках, содержат комплексные резонансные множители, и имеют размерность квадрата длины, деленного на энергию.

Удобнее ввести безразмерные тензоры $f_{jk} = \frac{m(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} C_{jk}$, которые в даль-

нейшем будут называться тензорными атомными рассеивающими факторами (**ТАРФ**). В отличие от тензора AP , являющегося тензором размерности 2×2 в поляризационных ортах, **ТАРФ** – это трехмерный тензор второго ранга в координатах x, y, z . **ТАРФ** можно представить в виде [34, 35]:

$$f_{jm} = f_{jm}^{dd} + if_{jmn}^{dq*}(\mathbf{k}'_n) - if_{mjn}^{dq}(\mathbf{k}_n) + f_{jnmp}^{qq} \mathbf{k}'_n \mathbf{k}_p + \dots, \quad (1.8)$$

где $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ - волновые векторы падающей и рассеянной волн, а f_{jm}^{dd} , f_{jmn}^{dq} и f_{jnmp}^{qq} - диполь-дипольный (**ДД**), диполь-квадрупольный (**ДК**) и квадруполь-квадрупольный (**КК**) вклады в резонансный **ТАРФ** соответственно. Наибольшим по величине является **ДД** вклад, величина остальных вкладов убывает по мере возрастания мультипольности.

Физический смысл **ДД** приближения состоит в том, что электромагнитное поле практически постоянно в области, занятой рассеивателем. Это приближение очень хорошо выполняется в оптическом диапазоне длин волн, поскольку их длина гораздо больше размера атома. Однако в рентгеновской области этот вопрос требует обсуждения.

Поскольку матричные элементы в (1.7) – это интегралы, они отличны от нуля в области перекрытия волновых функций основного и возбужденного состояния рассеивателя. При рассеянии вблизи K -края поглощения основное состояние – это s -оболочка, размер которой мал, поэтому можно считать, что размеры рассеивающей системы определяются именно s -й оболочкой, и дипольное

приближение применимо. Этому краю поглощения соответствуют наибольшие значения резонансной энергии, т.е. наименьшая длина волны, которая может быть порядка ангстрема, т.е. соизмерима с размером атома. Для других краев поглощения, которым соответствуют большие длины волн, использование дипольного приближения более оправдано.

Если элементарная ячейка кристалла содержит более одного атома, то для описания брэгговской дифракции РИ надо использовать тензорную структурную амплитуду (ТСА) $F_{ij}(\mathbf{H})$ [105, 106]:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = \sum_s f_{ij}^s \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}^s), \quad (1.9)$$

где $\mathbf{H} = (hkl)$ и суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке. ТАРФ $f_{ij}(\mathbf{H})$, описывающий рассеяние РИ отдельным резонансным атомом, в немагнитном кристалле вблизи края поглощения является тензором, инвариантным относительно преобразований симметрии точечной группы частного положения атома [49].

§1.2. Анизотропия тензорных атомных рассеивающих факторов

Традиционное пренебрежение анизотропией АРФ при рассмотрении дифракции на кристаллах во многих случаях вполне оправдано [107]. Однако эта анизотропия является причиной ряда качественных эффектов, например, дихроизма. Менее явным качественным следствием анизотропии является возникновение отражений, запрещенных по симметричным причинам в случае скалярного АРФ (т.е. появление так называемых “запрещенных” отражений) [32, 34, 35, 40].

Впервые “запрещенные” отражения в немагнитных кристаллах экспериментально наблюдались Темплетонами [92-97]. Теоретически существование чисто резонансных отражений, обусловленных ДД вкладом в ТАРФ, было показано В.Е.Дмитриенко [90, 91]. В настоящее время “запрещенные” отражения экспериментально обнаружены и исследованы в десятках кристаллов [35, 67].

Для изучения анизотропии ТАРФ применяются два взаимодополняющих

подхода: феноменологический, основанный главным образом на симметричных соображениях, и микроскопический, учитывающий конкретную атомную структуру кристалла.

Феноменологический подход получил развитие в работах В.Е.Дмитриенко и Е.Н.Овчинниковой [32, 34, 35]. Следует подчеркнуть, что симметричные ограничения на ТАРФ отнюдь не сводятся к тем, которые известны из обычной оптики. В оптическом диапазоне кристалл рассматривается как однородная среда [102, 108, 109]. В этом случае существенна только однородная часть ТАРФ, симметрия которой определяется точечной группой симметрии кристалла и хорошо известна из оптики. Для дифракции РИ существенна неоднородная (периодическая) часть тензора, симметрия которой различна в различных точках элементарной ячейки кристалла и определяется пространственной группой симметрии кристалла. Симметричные ограничения на ТАРФ подробно рассмотрены в [49].

Последовательное описание анизотропии ТАРФ строится на основе квантовомеханической теории и требует знания атомных и кристаллических волновых функций электронных состояний [18, 20-26, 28-31, 33, 37, 38]. Однако наиболее важно понять физические причины возникновения анизотропии и оценить ее величину. Анизотропия ТАРФ появляется как следствие структуры вещества из-за искажения волновых функций свободных атомов эффективным полем. Источником анизотропии являются дисперсионные (резонансные) поправки к восприимчивости, тогда как главная (нерезонансная) часть восприимчивости оказывается изотропной. Наиболее сильно искажаются волновые функции внешних электронных состояний, но они дают очень малый вклад в дисперсионные поправки, так как энергия связи внешних электронов мала по сравнению с энергией рентгеновских фотонов. Заметные дисперсионные поправки (порядка вклада в АРФ от нескольких электронов на атом) дают внутренние электроны K - и L -оболочек в случае, если энергия фотонов близка к K - или L -краям поглощения, хотя эти оболочки и очень мало искажаются кристаллическими полями (рис. 1.1).

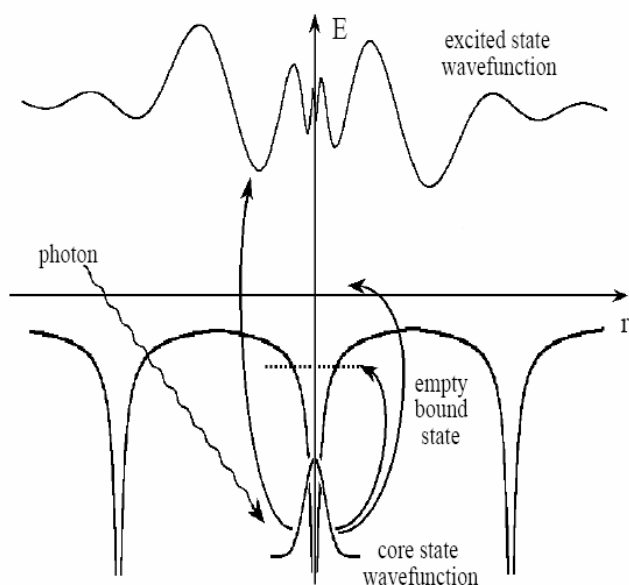


Рис. 1.1. Одноэлектронная схема возникновения анизотропии резонансного рассеяния РИ [31].

Из рис. 1.1 видно, как возникает анизотропия восприимчивости: хотя волновые функции начального (и конечного) состояния искажаются мало, волновые функции промежуточных состояний могут быть искажены очень сильно, и произведение матричных элементов не сводится к изотропной составляющей.

Многочисленные экспериментальные и теоретические [34, 35, 40] исследования показывают, что дисперсионные поправки и связанная с ними анизотропия ТАРФ максимальны в непосредственной близости (~ 10 эВ) от края поглощения (так называемая область XANES). Ниже края поглощения основной вклад в анизотропию ТАРФ дают связанные возбужденные состояния, а непосредственно выше края – блоховские электронные состояния в кристалле.

Существенно выше края поглощения в области EXAFS анизотропия ТАРФ сильно убывает с ростом энергии фотонов, но еще заметна в эксперименте [92-97]. В этой области возможно полуфеноменологическое вычисление искомых тензоров.

Феноменологическое рассмотрение является достаточно эффективным, однако для количественной интерпретации экспериментальных результатов требуется численное моделирование процесса резонансного рассеяния РИ. Существенно то, что вблизи края поглощения в отличие от традиционной рентгеновской оптики рентгеновский ТАРФ изменяется в зависимости от окружения, что учитывается в теории путем рассмотрения многократного перерассеяния

электронов на окружающих атомах [26, 38].

При построении микроскопической теории резонансного анизотропного рассеяния РИ существует ряд трудностей, обусловленных в основном необходимостью введения в задачу электронных состояний и потенциалов, описывающих возбужденное состояние системы. Эти трудности, а также различные подходы к решению задачи хорошо освещены в [26].

Несмотря на то, что микроскопическое аналитическое описание резонансного анизотропного рассеяния РИ существует, основной проблемой является создание точных квантово-механических методов расчетов ТАРФ. Поскольку резонансное рассеяние РИ включает переход атома из основного состояния в возбужденное, широко используемые методы *ab initio* не дают хороших результатов. В настоящее время несколько теоретических групп работают над усовершенствованием пакетов программ, которые в будущем будут служить основой для обработки экспериментальных данных.

Первые квантово-механические вычисления ТАРФ для “запрещенных” отражений были проведены в работах В.Е.Дмитриенко, Е.Н.Овчинниковой и А.П.Орешко в 2003 году. Обзор основных полученных результатов можно найти в [110-112].

§1.3 Чисто резонансные “запрещенные” отражения

При дифракции РИ на кристаллах наблюдаются регулярные погасания отражений, т.е. систематическое обращение в нуль СА некоторых отражений вследствие симметрии элементарной ячейки [1-5, 100, 106]. Совокупность таких запрещенных отражений определяется пространственной группой кристалла и приведена в Интернациональных таблицах [106]. Однако, приведенные в [106] условия, ограничивающие возможные отражения, получены в предположении, что у всех атомов, находящихся в эквивалентных положениях, АРФ одинаковы, т.е. фактически предполагается, что распределение электронной плотности атомов, образующих кристаллическую решетку, сферически симметрично. На самом деле, из-за межатомного взаимодействия распределение

атомных электронных плотностей не сферически симметрично, что приводит к неэквивалентности атомов и может приводить к появлению так называемых “запрещенных” отражений (рефлексов). Более точно можно сказать, что атомы, находящиеся в эквивалентных кристаллографических положениях, могут быть неэквивалентны с точки зрения их взаимодействия с РИ, и АР на таких атомах могут оказаться различными.

“Запрещенными” (или чисто резонансными) называются такие брэгговские отражения, которые отсутствуют при дифракции РИ с энергией, значительно отличающейся от энергии краев поглощения атомов исследуемого вещества, вследствие симметрии элементарной ячейки, но существуют при энергии падающего излучения, близкой к краям поглощения атомов в веществе [32, 34, 35]. Для того чтобы наблюдать “запрещенные” отражения, необходимо, чтобы СА для нерезонансного рентгеновского рассеяния обращалась в нуль, т.е. присутствовали бы так называемые “погасания” дифракционных отражений. Физической причиной их возникновения является то, что атомы элементарной ячейки рассеивают излучение в противофазе. Все погасания делятся на общие (справедливые для точек общего положения) и частные, которые возникают как дополнение к общим, и связаны с симметрией частного положения атомов. Общие погасания возникают из-за [106]: (а) центрировки решетки, (б) винтовых осей, (в) плоскостей скользящего отражения. Поскольку центрированные решетки выбираются для удобства, и всегда существует возможность выбора примитивной ячейки с меньшим объемом, то погасания, связанные с фактором (а) не могут быть сняты вследствие анизотропии резонансного рассеяния РИ. Однако запрещенные отражения, обусловленные факторами (б) и (в) могут возникать вблизи краев поглощения как следствие анизотропии резонансного рассеяния РИ [32].

Предположим, что одному из кристаллографически эквивалентных атомов отвечает АРФ $\hat{f}^1$, тогда АРФ s -го атома, координаты которого связан с координатами первого атома преобразованием симметрии $\mathbf{r}^s = \hat{R}(g^s)\mathbf{r}^1 + \mathbf{a}^s$, где

$\hat{R}(g^s)$ – матрица точечного преобразования, $\mathbf{a}^s$ – вектор трансляции, отвечает тензор $\hat{f}^s = \hat{R}(g^s) \hat{f}^1 \hat{R}(g^s)^{-1}$ [113, 114], а СА в диполь-дипольном приближении имеет вид [32, 34, 35]:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_s \hat{R}(g^s) \hat{f}^1 \hat{R}^{-1}(g^s) \exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}^s\}, \quad (1.10)$$

Так как при поворотах и отражениях возможно изменение ориентации осей тензоров, то можно говорить, что в наиболее общем случае все ТАРФ различны. Поэтому в тех случаях, когда вдали от краев поглощения атомов вещества происходит погасание брэгговских отражений, обусловленное винтовыми осями или плоскостями скользящего отражения, вблизи краев поглощения возможно возникновение “запрещенных” отражений.

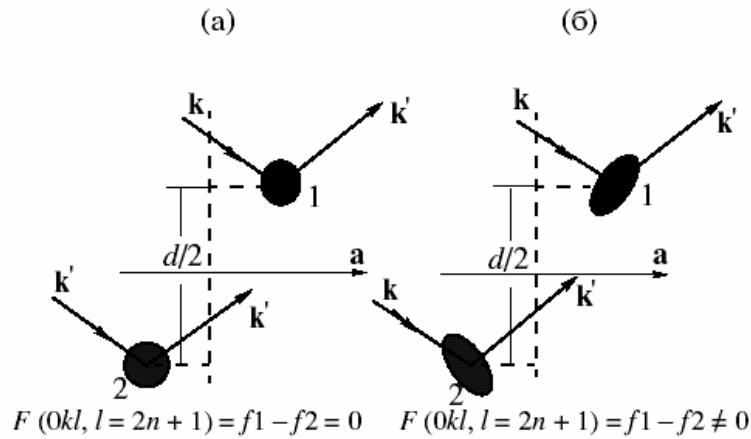


Рис. 1.2. Возникновение “запрещенных” отражений, обусловленных плоскостью скользящего отражения, перпендикулярной оси a , с трансляцией на половину периода решетки. а) вдали от края поглощения два атома, связанные плоскостью скользящего отражения, рассеивают излучение в противофазе, что приводит к появлению погасания; б) те же атомы вблизи края поглощения обладают разными тензорными факторами, что приводит к снятию погасания [34].

Рассмотрим возникновение “запрещенных” отражений на примере наличия плоскости скользящего отражения, связывающей атомы с координатами (x, y, z) и $(-x, y + 1/2, z)$ [34]. Вдали от края поглощения АРФ могут быть описаны скалярами, а СА имеет вид:

$$F(0kl) = (f_1 + f_2 \exp(\pi i k)) \exp[2\pi i(ky + lz)]. \quad (1.11)$$

Если $f_1 = f_2$, то СА обращается в нуль при $l = 2n + 1$. Это означает, что два атома рассеивают электромагнитную волну в противофазе, что и является причиной погасания отражения. Вблизи края поглощения, где АРФ анизотропен, при том же угле Брэгга возникает “запрещенное” отражение $0kl$ ($l = 2n + 1$) (рис. 1.2).

Если падающее излучение обладает вектором поляризации α , а дифрагированное излучение поляризацией β , то в кинематическом приближении интенсивность “запрещенного” отражения определяется соотношением [49]:

$$I_{\alpha\beta}(\mathbf{H}) \approx A \left| \beta_i^* F_{ij}(\mathbf{H}) \alpha_j \right|^2 e^{-2M}, \quad (1.12)$$

где α_j и β_i – декартовы компоненты векторов поляризации падающего и рассеянного излучения, A – множитель поглощения, а e^{-2M} – фактор Дебая-Валлера (ДВ). Для дифракции РИ в геометрии Брэгга на толстой кристаллической пластинке, в которой падающее излучение полностью поглощается, множитель поглощения принимает вид $A = 1/(2\mu)$, где μ – коэффициент поглощения.

Как уже неоднократно упоминалось выше, ТСА можно представить в следующем самом общем виде:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = F_0(\mathbf{H})\delta_{ij} + F_{ij}^{an}(\mathbf{H}), \quad (1.13)$$

где $F_0(\mathbf{H}) = \sum_s f^s \exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}^s\}$ – скалярная СА, обусловленная томсоновским нерезонансным вкладом в АРФ ((1.1), (1.2)), а тензорный вклад $F_{ij}^{an}(\mathbf{H})$, вызванный анизотропным резонансным механизмом рассеяния, зависит от энергии падающего излучения и отличен от нуля вблизи края поглощения. Таким образом, “запрещенные” отражения это отражения, отсутствующие при дифракции излучения, энергия которго далека от энергии краев поглощения какого-либо элемента исследуемого вещества ($F_0(\mathbf{H}) = 0$), но возникающие при дифракции излучения с энергией вблизи краев поглощения ($F_{ij}^{an}(\mathbf{H}) \neq 0$).

“Запрещенные” отражения являются наиболее ярким проявлением локальной анизотропии ТАРФ [32, 34, 35] и к настоящему времени экспериментально наблюдались в большом количестве кристаллов: NaBrO_3 [96, 115], Cu_2O [116], TiO_2 , MnF_2 [117], LiHSeO_4 [118], $\text{Ba}(\text{BrCH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [119], $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [120], Fe_3O_4 [121-123], FeS_2 [124, 125], HoFe_2 [126],

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [127] и др. [67]. В жидких кристаллах наблюдение “запрещенных” отражений вблизи краев поглощения серы и селена позволило надежно идентифицировать несколько сложных смектических фаз и изучить детали их строения и поведения [128, 129]. Имеются даже указания на наблюдение “запрещенных” отражений в мягкой рентгеновской области вблизи края поглощения углерода [130].

В идеальных кристаллах набор “запрещенных” отражений и тензорный вид их СА может быть определен из общих симметричных ограничений на вид ТАРФ [49]. В ряде случаев анизотропия резонансного рассеяния РИ может быть вызвана другими причинами, нарушающими пространственную симметрию кристалла, такими как тепловые колебания [131, 132], точечные дефекты [132] или несоразмерная модуляция [133, 134]. Они вызывают дополнительное нарушение симметрии локального окружения резонансных атомов, приводят к появлению анизотропии и, как следствие, к возникновению дополнительных отражений.

Будучи связанными с анизотропией СА, “запрещенные” отражения обладают необычными поляризационными свойствами, например селективностью к определенной круговой или эллиптической поляризации. Их интенсивность и поляризационные свойства могут сильно изменяться при повороте вокруг вектора обратной решетки, т.е. обладать выраженной азимутальной зависимостью. Эта зависимость в некоторых случаях является сравнительно простой функцией координат резонансного атома в элементарной ячейке, что делает возможным выборочное определение положений атомов [31].

Резонансное рассеяние РИ приводит к резкому увеличению амплитуды магнитного рассеяния [87, 135, 136], т.е. в магнитных кристаллах, помимо магнитного нерезонансного также существует магнитное резонансное рассеяние РИ, также приводящее к появлению магнитных отражений, вызванных анизотропной поправкой к АР. Таким образом, резонансное рассеяние РИ позволяет изучать магнитную структуру кристалла, в том числе наблюдать магнитные отражения, аналогичные тем, которые существуют при дифракции медленных

нейтронов [9-12,18, 37].

Анизотропные свойства резонансного рассеяния РИ в немагнитных кристаллах в ДД приближении определяются симметричным тензором второго ранга с нулевым следом (девиатором), который является инвариантным относительно группы симметрии частного положения резонансного атома. Если эта группа – кубическая, то ТАРФ остается изотропным в ДД приближении, и возможные эффекты могут быть связаны только с мультипольными переходами высших порядков [32].

Надо отметить, что подобные отражения были предсказаны и наблюдались экспериментально в работах по дифракции мессбауэровского излучения. Причиной их появления является анизотропия резонансного рассеяния ядерного излучения в кристаллах с магнитным и квадрупольным расщеплением [137-139]. По своему положению чисто ядерные отражения совпадают с чисто резонансными, однако их формы существенно различаются.

Большой интерес представляет теоретическое и экспериментальное исследование явлений, обусловленных резонансными переходами высших порядков, например КК и смешанными ДК переходами. Эти переходы могут вызывать появление “запрещенных” отражений даже в тех случаях, когда отражения строго запрещены в ДД приближении [140-143]. Они также порождают гиротропные свойства среды в рентгеновском диапазоне частот [144], в частности круговой рентгеновский дихроизм вблизи края поглощения [56-61,99, 145, 146].

Современный уровень исследований по резонансной дифракции синхротронного рентгеновского излучения позволяет утверждать, что этот метод в состоянии решить многие задачи кристаллографии: определить фазу СА, координаты атомов, валентность, орбитальные характеристики, магнитные свойства и др. Однако он требует хорошей экспериментальной базы, в том числе использования синхротрона в качестве источника излучения. Кроме того, существуют некоторые проблемы в теории, затрудняющие количественное описание экспериментальных результатов [65, 67].

Резонансная спектроскопия “запрещенных” отражений получает в по-

следние годы все большее распространение, так как этот метод обладает уникальными возможностями при исследовании структуры и свойств твердых тел [67]. В отличие от других резонансных методов, изучение свойств “запрещенных” отражений дает информацию о локальных атомных конфигурациях, не усредненную по элементарной ячейке. Возможность выделить отражения, вклад в которые дают определенные резонансные члены, позволяет изучать изменение параметров, связанных только с резонансными атомами, тогда как остальные элементы не дают никакого вклада. Высокая чувствительность резонансного ТАРФ к атомным смещениям дает возможность исследования возмущенных электронных валентных состояний.

Помимо практических результатов, которые можно получить изучая “запрещенные” отражения вблизи краев поглощения (определение фазы СА, координат атомов и др.), этот метод позволил получить некоторые результаты, важные для фундаментальных исследований. В частности, наблюдение “запрещенных” отражений, вызванных тепловыми колебаниями атомов, является аргументом в пользу справедливости адиабатического приближения. Обусловленные хиральностью “запрещенные” отражения, помимо того, что они дают информацию о четно-нечетных смешанных электронных состояниях, выявляют гиротропные свойства centrosymmetричных кристаллов, неизвестные в оптике видимого диапазона.

Интерес вызывает и изучение поляризационной зависимости дифракционной картины, позволяющее измерять все компоненты тензора СА F_{ij} как для разрешенных, так и для “запрещенных” отражений (за исключением общей фазы) [120, 124, 125, 147].

Исследование “запрещенных” отражений, вызванных вкладами высших порядков, показало, что интерференция излучения, обусловленного различными вкладами в резонансное рассеяние РИ, оказывает существенное влияние на энергетический спектр, азимутальные и поляризационные свойства отражений [123, 148-152]. Аналогичный результат получен и при рассмотрении “запрещенных” отражений, обусловленными несколькими вкладами в СА [153, 154].

В работах В.Е.Дмитриенко и Е.Н.Овчинниковой [131, 132] был показан новый тип анизотропии АРФ вызванный тепловыми колебаниями атомов. Соответствующие отражения были названы термоиндуцированными (ТМИ) отражениями [131] и экспериментально наблюдались в кристаллах германия [155-157], оксида цинка [158] и нитрида галлия [159].

С точки зрения эксперимента, основным недостатком метода исследования “запрещенных” отражений является необходимость использовать монокристаллы с не очень большими элементарными ячейками. Кроме того, размеры монокристаллов должны быть не слишком малы (порядка нескольких кубических миллиметров) из-за того, что “запрещенные” отражения являются слабыми (их интенсивность на 1-2 порядка меньше интенсивности разрешенных отражений).

§1.4. Схема эксперимента по резонансному рассеянию рентгеновского излучения

В настоящее время эксперименты по резонансному рассеянию рентгеновского синхротронного излучения проводятся на специально оборудованных станциях источников СИ.

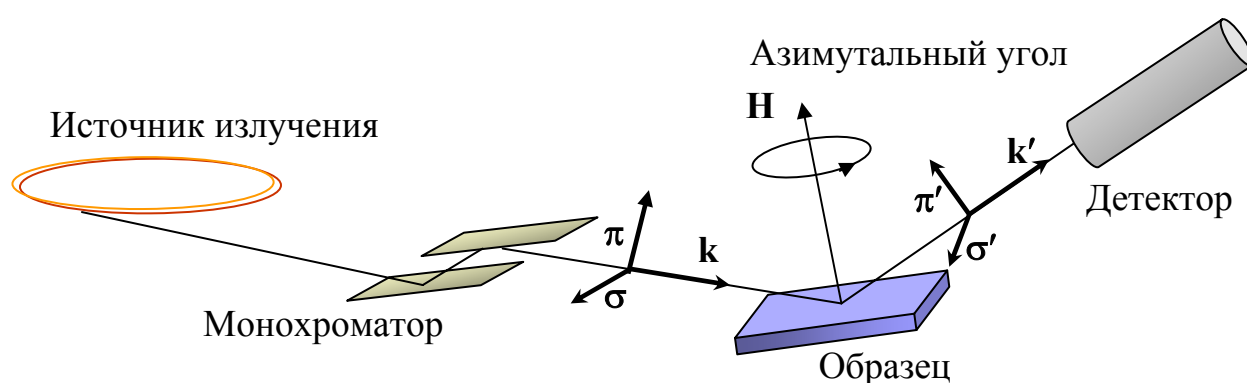


Рис. 1.3. Схема эксперимента по исследованию резонансной дифракции синхротронного излучения.

Обязательными элементами таких станций являются: монохроматор, обеспечивающий возможность изменения длины падающей волны и вырезаю-

щий узкую линию с необходимым разрешением, многокружный дифрактометр, позволяющий вращать кристалл вокруг разных осей; детектор. Падающее СИ является поляризованным, что позволяет проводить поляризационные измерения, т.е. исследование рассеяния и прохождения волн различных поляризаций. Для этого в схему включается кристалл-анализатор. Принципиальная схема по исследованию спектра резонансной дифракции изображена на рис. 1.3.

Подобная схема эксперимента позволяет исследовать зависимость интенсивности отраженного излучения (брэгговских отражений) от энергии падающего излучения. При вращении кристалла вокруг нормали к отражающей плоскости можно измерять азимутальные зависимости интенсивности отражений.

§1.5. Методы расчета коэффициента поглощения и атомного рассеивающего фактора резонансного рассеяния рентгеновского излучения

В предыдущих параграфах рассматривался феноменологический подход к описанию явлений, возникающих при резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Этот подход является достаточно эффективным и позволяет как предсказать существование различных типов “запрещенных” отражений, так и качественно описать их основные свойства (азимутальную и поляризационную зависимости). Однако феноменологический подход не позволяет сделать самого главного: провести количественное предсказание и описание резонансных эффектов. Для этого необходимо проведение численных расчетов, основанных на микроскопической квантово-механической теории.

Основная сложность таких расчетов состоит в необходимости вычисления волновых функций возбужденных электронных состояний в кристалле. При этом волновые функции основного состояния, когда электрон находится на внутреннем уровне, изолированном от влияния эффективного поля, хорошо известны. Еще одна проблема, присущая всем расчетным задачам теории твердого тела состоит в задании адекватного потенциала в кристалле. При вычислении спектров в резонансном поглощении и рассеянии СИ эта задача еще ос-

ложняется тем, что при выбивании электрона с основного электронного уровня на нем образуется “дырка”, которая также дает вклад в потенциал.

В настоящее время для вычислений коэффициента поглощения и амплитуды резонансного рассеяния РИ в основном используются зонные расчеты [160-162] или различные варианты теории многократного рассеяния [163-167]. Достаточно полный обзор методов расчета коэффициента резонансного поглощения можно найти в обзоре [26].

В методе зонных расчетов расчет матричных элементов в (1.7) проводится для бесконечного кристалла с невозбужденными волновыми функциями. Недостатками метода являются: а) пренебрежение потенциалом дырки в основном уровне, б) не учет возможных потерь, возникающих при прохождении фотоэлектронной волны вследствие различных неупругих процессов, таких как возбуждение плазмонов, электронно-дырочных пар и др. Тем не менее, в ряде случаев зонные расчеты дают вполне разумные результаты.

Однако наиболее широкое применение получила теория многократного рассеяния. На ее основе базируется большое количество программных пакетов, позволяющих вычислять энергетические спектры резонансного поглощения и рассеяния: FEFF [168-170], FDMNES [171-173], LMTO [174], PARATEC [175, 176], KXQX [177-180].

§1.5.1. Вычисление тензорного атомного рассеивающего фактора в формализме функций Грина

Вычисления ТАРФ, основанные на непосредственном применении выражения (1.7), представляют значительные трудности вследствие бесконечно-кратного вырождения собственных значений E_n в области электронного континуума и сложного характера волновых функций электрона в потенциале многоатомных систем. Известно, что аналогичные проблемы возникают также при расчетах XANES, где для их преодоления хорошо зарекомендовал себя метод одноэлектронных функций Грина (ФГ) [23]. Запаздывающая функция Грина

удовлетворяет соотношению [23, 181]:

$$G^+(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \varepsilon) = \sum_n \frac{\varphi_n(\mathbf{r}') \varphi_n^*(\mathbf{r}'')}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}, \quad (1.14)$$

где ε_n – энергии состояний дискретного спектра одноэлектронного оператора Гамильтона рассматриваемой системы, а η – бесконечно малая величина. При этом суммирование производится по всем без исключения одноэлектронным состояниям: как свободным, так и занятым. В результате, выражение для анизотропной добавки к ТАРФ примет вид [182]:

$$\begin{aligned} f_{\alpha\beta}^{(an)} \cong & \frac{2}{m} \int \varphi_0^*(\mathbf{r}') \hat{p}_\alpha G^+(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \varepsilon_0 + \hbar\omega_0 + i\Gamma/2) \times \\ & \times \hat{p}_\beta \varphi_0(\mathbf{r}'') d^3r' d^3r'' \theta(\varepsilon_0 + \hbar\omega_0 - \varepsilon_F) - \\ & - \frac{1}{m\pi i} \int_{L_1} dz \frac{\int \varphi_0^*(\mathbf{r}') \hat{p}_\alpha G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', z) \hat{p}_\beta \varphi_0(\mathbf{r}'') d^3r' d^3r''}{\varepsilon_0 + \hbar\omega_0 - z + i\Gamma/2} \end{aligned}, \quad (1.15)$$

где $\theta(\varepsilon)$ – ступенчатая θ -функция Хевисайда, а остальные обозначения соответствуют [182].

Для расчетов ФГ и волновых функций в сложных многоатомных системах используются различные методы. Традиционные зонные методы позволяют проводить расчеты для потенциала бесконечного кристалла, но поскольку в этом случае явно используется трансляционная симметрия потенциала, в зонном подходе невозможно учесть потенциал остовой дырки, возникающей на промежуточной стадии процесса упругого рассеяния фотона. Методы одноцентрового разложения [183-185] позволяют наилучшим образом учесть рельеф потенциала в межсферной области и корректно учесть обменное взаимодействие фотоэлектрона с электронами занятых состояний, но требуют учета большого количества сферических гармоник для описания центральных частей потенциалов соседних атомов, что делает эти методы малоэффективными для вычисления систем, содержащих большое количество достаточно тяжелых атомов. В методах многократного рассеяния хорошо учитываются эффекты рассеяния электронов на центральных областях атомов, где одноэлектронный потенциал наиболее силен, но в этих методах приходится использовать прибли-

женный модельный потенциал muffin-tin (МТ) типа.

В работе Р.В.Ведринского [177] впервые был предложен принципиально иной подход, в рамках которого реальный одноэлектронный потенциал кристалла, имеющий достаточно сложный рельеф и не стремящийся к нулю на бесконечности, приближенно заменяется потенциалом МТ-типа кластера конечного размера, в центре которого располагается рассеивающий атом. В рамках такого приближения “продленного континуума” считается, что за пределами выбранного кластера потенциал постоянен и совпадает со средним межатомным потенциалом внутри кластера, называемым МТ-нулем. В этом случае все электронные состояния с энергиями, большими МТ-нуля, являются состояниями непрерывного спектра, а ниже – дискретного. Одноэлектронный потенциал внутри всех атомных сфер атомов, входящих в рассматриваемый кластер, сферически симметричен относительно центров соответствующих атомов.

В рамках данного подхода учитывается, что ФГ удовлетворяет интегральному уравнению Дайсона [186]:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) + \int g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \varepsilon) V(\mathbf{r}'') G^+(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \varepsilon) d^3 r'', \quad (1.16)$$

где

$$\begin{aligned} g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) &= -\frac{1}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \exp\{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\} = \\ &= -ik \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{2l+1} j_l(kr_<) h_l^+(kr_>) Y_{lm}(\hat{r}_<) Y_{lm}(\hat{r}_>) \quad (k = \sqrt{\varepsilon}) \end{aligned}$$

– функция Грина свободного электрона; потенциал $V(\mathbf{r})$ отсчитывается от МТ нуля и отличен от нуля только внутри атомных сфер, где он сферически-симметричен относительно центра каждой сферы; $j_l(kr)$, $h_l^+(kr)$ – сферические функции Бесселя и Ханкеля; $Y_{lm}(\hat{r})$ – вещественные сферические гармоники, l – орбитальный момент электрона, значки “больше” (“меньше”) относятся к тем пространственным аргументам $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$, которые имеют большее (меньшее) значение модуля, энергия ε измеряется в ридбергах, волновое число k – в атомных единицах.

Для решения уравнения (1.16) достаточно знать функцию Грина лишь для

значений аргументов, лежащих внутри атомных сфер. Если $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ принадлежат различным атомным сферам, то по обоим своим аргументам ФГ удовлетворяет однородным дифференциальным уравнениям [181]:

$$(\varepsilon - \Delta_r - V_n)G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = 0, \quad (\varepsilon - \Delta_{r'} - V_{n'})G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = 0, \quad \mathbf{r} \in u_n, \quad \mathbf{r}' \in u_{n'},$$

где u_n – область внутри атомной сферы с номером n .

Отсюда следует, что при $n \neq n'$ ФГ всегда может быть представлена в виде билинейной комбинации регулярных (в своих началах координат) решений радиальных уравнений Шредингера с потенциалами V_n и $V_{n'}$ [23]:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = k \sum_{LL'} G_{LL'}^{nn'} \psi_l^{(n)}(k, \rho) Y_L(\hat{\rho}) \psi_{l'}^{(n')}(k, \rho') Y_{L'}(\hat{\rho}'), \quad (1.17)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{a}_n + \boldsymbol{\rho}$, $\mathbf{r}' = \mathbf{a}_{n'} + \boldsymbol{\rho}'$ ($\rho \leq c_n$), c_n – радиус атомной сферы с номером n с центром в точке $\mathbf{a}_n$; $\psi_l^{(n)}(k, \rho)$ – регулярное решение радиального уравнения Шредингера для потенциала n -ой атомной сферы; $G_{LL'}^{nn'}$ – коэффициенты разложения, которые должны быть определены путем “сшивки” функции Грина в разных атомных сферах через межсферную область; $L = (l, m)$.

Коэффициенты $G_{LL'}^{nn'}$, которые иногда называют ФГ в представлении “орбитальный момент – номер атома”, удовлетворяют системе неоднородных алгебраических уравнений [23]:

$$G_{LL'}^{nn'} = g_{LL'}^{nn'} + \sum_{n_1, L_1} g_{LL_1}^{nn_1} t_{l_1}^{n_1} G_{L_1 L'}^{n_1 n'}, \quad (1.18)$$

где t_l^n – t -матрица рассеяния электронной волны с орбитальным моментом l на атомной сфере с номером n , δ_l^n – соответствующий парциальный сдвиг фазы рассеяния.

Таким образом, решив систему уравнений (1.18), с помощью соотношений приведенных выше соотношений, возможно вычислить искомую одноэлектронную функцию Грина для исследуемой многоатомной системы.

§1.5.2. Построение кластерного потенциала

Описанный выше метод расчета АРФ, как и метод расчета спектров поглощения, основан на использовании двух существенных приближений, а именно, одноэлектронного приближения для описания электронных состояний и muffin-tin приближения для одноэлектронного потенциала многоатомной системы, содержащей атом, рассеивающий или поглощающий РИ. Наконец, одноэлектронный потенциал, как правило, считается локальным, что обуславливает необходимость использования того или иного варианта локального обменного потенциала. Большое число используемых при построении МТ-потенциала приближений делает не особенно перспективным разработку прямых методов построения этого потенциала. Более разумным представляется полуэмпирический подход к такому построению, но это вовсе не означает, что в ходе расчета не стремятся принимать во внимание главные эффекты, которые должны быть учтены при построении одноэлектронного МТ-потенциала, и при его построении допускаются какие угодно его модификации, лишь бы они обеспечивали согласие с экспериментом.

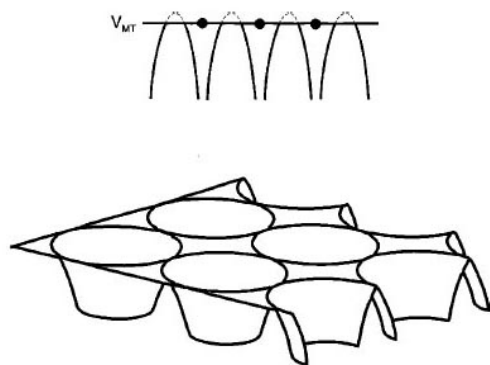


Рис. 1.4. Схематичное изображение muffin-tin (ячеечного) потенциала [188].

Muffin-tin, или ячеечное, приближение для потенциала было введено в 1937 году Слэтером при построении метода присоединенных плоских волн для удобства оперирования с функциями теории рассеяния [187]. Суть МТ-приближения по Слэтеру сводилась просто к введению некоторой сферы (МТ-сферы), такой, что внутри ее потенциал сферически симметричен, а вне ее — равен нулю (рис. 1.4). Предполагается, что МТ-сферы не пересекаются [188].

В [178-180] предложен алгоритм построения МТ-потенциала, обеспечи-

вающий хорошее согласие с экспериментом при расчетах тонкой околопороговой структуры (XANES) в рентгеновских спектрах поглощения.

На начальном этапе построения МТ-потенциала проводится расчет электронных плотностей свободных атомов, входящих в состав исследуемого кристалла. При этом с учетом того, что в дальнейшем все равно вводятся полуэмпирические поправки в потенциалы атомных сфер, при проведении атомного расчета используется простейший алгоритм Германа-Скиллмана [189], основанный на использовании X_α приближения для локального спин-независимого обменного потенциала и параметре α выбираемого по Шварцу [190]. Используя найденную электронную плотность, определяют потенциалы всех атомов в кластере, считая их изолированными друг от друга. При этом принимается во внимание, что при расчете занятых электронных состояний X_α -потенциал включает как собственно обменную часть, которую, естественно, надо учитывать и для свободных электронных состояний, так и член, обеспечивающий вычитание самодействия для электронов в занятых состояниях. Поскольку вычитать самодействие для свободных электронных состояний не нужно, при расчете X_α -потенциала для этих состояний, X_α -потенциал ослабляется путем уменьшения величины α по сравнению со Шварцевской. Учитывая введение в дальнейшем полуэмпирических поправок в МТ-потенциал, задача точного определения величины α не ставится, и используется значение $\alpha = 0.6$, которое, как показывают расчеты спектров XANES, позволяет получить хорошие результаты при введении малых поправок в потенциалы атомных ядер [178-180].

При проведении атомных расчетов электронные конфигурации всех атомов, кроме рассеивающего, считаются совпадающими с конфигурациями соответствующих свободных нейтральных атомов. На атоме с $1s$ вакансией, возникающей на финальной стадии процесса фотоионизации (или на промежуточной стадии процесса рассеяния РИ), учитывается присутствие дырки на $1s$ уровне и дополнительного экранирующего заряда на валентных оболочках, возникающего из-за перетекания электронной плотности с соседних атомов на атом, содержащий $1s$ вакансию.

Радиусы атомных сфер, которые должны быть введены при построении МТ-потенциала, выбираются с тем расчетом, чтобы найденные указанным образом атомные потенциалы испытывали как можно меньшие скачки при переходе от одного атома к другому. Ясно, что радиусы атомных сфер более тяжелых атомов должны быть больше радиусов атомных сфер более легких атомов.

Перейдем к непосредственному описанию процедуры построения МТ-потенциала. Внутри каждой атомной сферы потенциал представляется в виде суммы потенциала соответствующего свободного атома, рассчитанного для свободных электронных состояний указанным выше способом, и постоянной потенциальной добавки ΔE , которая призвана учесть все эффекты, не учтенные при расчете потенциала свободного атома: перекрытие потенциалов соседних атомов, перераспределение электронов, происходящее при формировании химической связи, многоэлектронные эффекты и т.д. Возможность введения одного параметра для каждого типа атомов, учитывающего одновременно большее число эффектов, обусловлена тем, что околопороговая структура рассматриваемых спектров в основном определяется относительным положением связанных и резонансных электронных состояний соседних атомов, а на это положение непосредственно влияет вводимая потенциальная добавка.

Вторым вопросом, на который надо ответить при построении МТ-потенциала, является вопрос о положении МТ-нуля относительно нуля свободных атомов. Расчеты показывают, что спектры поглощения зачастую слабо чувствительны к выбору МТ-нуля [178-180]. Можно считать, что за пределами выбранного кластера потенциал остается равным среднему межатомному потенциалу внутри кластера (т.е. МТ-нулю).

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения и дифракции формируется за счет взаимодействия фотоэлектронной волны лишь с атомами ближнего окружения ионизируемого атома. Это дает возможность правильно описывать спектры, учитывая взаимодействие фотоэлектронной волны только с атомами, входящими в кластер конечного размера, с центром на ионизируемом атоме. В большинстве случаев для обеспечения сходимости и правильного опи-

сания эксперимента достаточно использовать кластеры, содержащие до 200 атомов.

В ходе фотоионизации основного атомного уровня возникает возбужденное состояние многоэлектронной системы, которое в одноэлектронном приближении можно рассматривать как электрон-дырочную пару. Из-за многоэлектронных эффектов такое состояние живет конечное время, порождая более сложные возбужденные состояния системы. Распад электрон-дырочного состояния, приводящий к появлению более сложных возбужденных состояний многоэлектронной системы, разрушает интерференцию фотоэлектронных волн, которая ответственна за формирование спектров поглощения и дифракции. Удобнее всего влияние такого распада на спектры можно учесть путем введения мнимой добавки в энергию электрон-дырочного возбуждения. Такая добавка обеспечивает экспоненциальное затухание амплитуды рассматриваемого возбуждения с течением времени. Эта добавка, которую часто называют полушириной электрон-дырочного возбуждения или шириной промежуточного возбужденного состояния $\Gamma(E)$, складывается из полуширины дырочного состояния, не зависящей от энергии фотоэлектрона и являющейся табличной величиной [191], и полуширины фотоэлектронного состояния. Последняя мала при малых энергиях фотоэлектрона, лежащих непосредственно над дном зоны проводимости, но быстро возрастает по мере роста энергии фотоэлектрона из-за увеличения числа занятых электронных состояний, которым фотоэлектрон может реально отдать свою энергию и возбудить их. Рост ширины электрон-дырочного возбуждения с увеличением энергии фотоэлектрона объясняет существенное сглаживание экспериментальных спектров по сравнению с расчетными, что обычно наблюдается при удалении от порога ионизации. При этом анализ опытных данных показывает, что наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных значений достигается при использовании для описания ширины электрон-дырочного возбуждения гладкой функции энергии возбуждающего фотона.

§1.5.3. Алгоритм расчета спектров поглощения и дифракции

В кратком виде, предлагаемый оригинальный алгоритм расчета ТАРФ может быть сформулирован следующим образом:

1. На основе использования известных из литературы структурных данных строится система атомов, которая при размножении элементами симметрии пространственной группы исследуемого вещества воспроизводит полный набор атомов в рассеивающей области выбранного размера.

2. Для построенной рассеивающей области строится потенциал МТ-типа, с использованием упомянутых выше процедур и приближений.

3. На основе сопоставления экспериментальных и расчетных спектров поглощения определяется положение энергии Ферми и делаются предположения о значениях подгоночных параметров метода.

4. Производится вычисление ТАРФ.

5. Полученное значение ТАРФ используется для вычисления интенсивностей брэгговских отражений.

6. Исследуется зависимость результатов расчетов от размера рассеивающей области, чувствительность результатов к изменению различных параметров расчета, взаимосвязь параметров с характеристиками спектра – относительными положениями, интенсивностями и ширинами элементов тонкой структуры спектра. На основе сопоставления с экспериментальными данными по энергетической структуре спектров окончательно производится выбор значений всех подгоночных параметров: постоянных добавок к потенциалам свободных атомов, зависимости ширины промежуточного возбужденного состояния от энергии.

§1.5.4. Программы для расчета спектров поглощения и дифракции

Пакеты вычислительных программ особенно важны для количественной интерпретации эксперимента. Данная область исследований еще сравнительно молода и “разделение труда”, характерное для многих областей теории твердо-

го тела, пока не наступило: в настоящее время созданием программ в основном занимаются те же самые люди, кто и проводит вычисления. При этом для стороннего пользователя на первое место выходит удобство в использовании программ, а так же возможность быстрой обратной связи с разработчиками программного обеспечения, позволяющая в короткое время исправлять замеченные недостатки. Данным критериям наиболее полно удовлетворяет программный комплекс FDMNES [171-173], созданный И.Жоли в Institut Neel, CNRS (Гренобль, Франция).

§1.5.4.1. Программный комплекс FDMNES

Программа FDMNES позволяет проводить вычисления различных энергетических зависимостей, связанных с реальным или виртуальным поглощением рентгеновского излучения веществом, из первых принципов [171-173]. В частности, может быть вычислено сечение фотопоглощения вблизи краев поглощения, интенсивности отражений аномальной или резонансной дифракции.

В расчетах из первых принципов основную сложность представляет собой получение волновой функции конечного состояния. Начальное состояние — это атомная орбитальная функция, которую довольно просто вычислить, а для суммирования по конечным состояниям в программном комплексе FDMNES используется метод конечных разностей. В нем нет ограничений на форму потенциала, однако, он требует значительных вычислительных ресурсов. В рамках МТ-приближения волновые функции конечного состояния и соответственно спектры поглощения могут быть рассчитаны гораздо более эффективно в рамках метода полного многократного рассеяния, также реализованного в FDMNES.

Большим плюсом FDMNES является тот факт, что в данной программе тензоры, отвечающие АРФ, вычисляются полностью, что позволяет сразу же выделить их действительную и мнимую части. Еще одним ярким преимуществом этой программы является быстрая и результативная обратная связь с авторами.

Метод конечных разностей это хорошо известный подход для численного решения дифференциальных уравнений [192, 193], в котором решение ищется на сетке точек. В случае XANES интерес представляет уравнение Шредингера для сферической области вокруг резонансного поглощающего атома (рассеивающая область или “кластер”), включающей в себя достаточно большое количество (десятки и иногда сотни) атомов. В дискретной версии уравнения неизвестными являются значения волновой функции $\psi_i = \psi(\mathbf{r}_i)$ в каждой i -ой точке сетки.

Действие оператора Лапласа можно получить, приближая волновую функцию полиномом четвертого порядка, требующим значительно меньшего времени вычислений, чем полином второй степени. Таким образом, лапласиан записывается как [172]:

$$\Delta\psi_i = \frac{1}{h^2} \left(\frac{4}{3} \sum_{j,\varepsilon} \psi_j^\varepsilon - \frac{1}{12} \sum_{j,\varepsilon} \psi_j^{\varepsilon\varepsilon} - \frac{15}{2} \psi_i \right), \quad (1.19)$$

где ψ_j^ε и $\psi_j^{\varepsilon\varepsilon}$ с $\varepsilon = “-”$ или “+” – значения волновой функции для 2-х ближайших точек сетки в направлении εj , h – расстояние между точками. В итоге, обозначив оператор Лапласа l_{ij} , уравнение Шредингера (в атомной системе единиц) в точке i принимает вид

$$(-l_{ij} + V_i - E)\psi_i - \sum_{\substack{j \\ \text{соседние} \\ \text{узлы}}} l_{ij} \psi_j = 0. \quad (1.20)$$

Таким образом, получается система линейных уравнений относительно значений волновой функции в точках сетки. С уменьшением шага интерполяции вычисления становятся более точными, но и более продолжительными. Волновая функция должна быть посчитана в достаточно большой области с центром на поглощающем атоме, такой, что рассеяние фотоэлектронной волны от области за пределами “кластера” не давало бы вклада в волновую функцию в центре “кластера”. За пределами “кластера” в этом случае потенциал может считаться постоянным или, по крайней мере, сферически симметричным. Внутри “кластера” используются классические уравнения метода конечных разностей.

Тем не менее, вблизи ионного остова кинетическая энергия электрона становится значительно больше, чем та, которой он обладает в области между атомами. Вследствие этого возникает необходимость использовать сетку с непостоянным шагом для решения уравнения Шредингера [194].

Более предпочтительным и экономичным вариантом является разложение волновой функции по сферическим гармоникам, основанное на сферической симметрии потенциала в этой области. Важно заметить, что такие сферические области (размером до $0.5\text{--}0.7\text{\AA}$) существенно меньше, чем МТ-радиусы в теории полного многократного рассеяния. Вторым преимуществом такого подхода является то, что подобное разложение, в частности на поглощающем атоме, является особенно удобным при расчетах амплитуд перехода. Волновая функция в областях около атомов и за пределами “кластера” сшивается с волновой функцией на межатомной сетке, используя несколько пограничных точек.

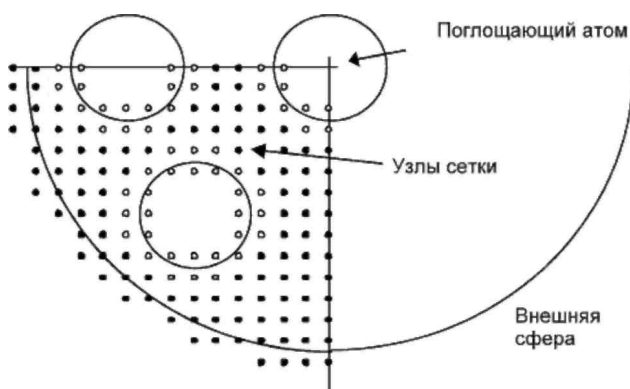


Рис. 1.5. Схема разделения пространства на области при расчетах спектров методом конечных разностей [172].

На рис. 1.5 схематично изображены области, на которые разбивается пространство при решении уравнения Шредингера. Помимо метода расчета волновой функции необходим алгоритм построения потенциала, создаваемого атомами рассматриваемого “кластера”.

Как и во всех стандартных программах для расчета XANES, в FDMNES используется приближение локальной плотности. Для систем, имеющих периодичность в пространстве, пренебрегая влиянием остовой вакансии, можно использовать самосогласованный потенциал, рассчитанный зонными методами. В качестве альтернативы, для расчета электронной плотности можно использовать простую суперпозицию атомных плотностей с контролируемыми числами

заполнения каждой из орбиталей, что позволяет моделировать химические связи и соответствующие перестройки электронов. По умолчанию в программе используется обменно-корреляционный потенциал Хедина-Лендквиста [195], но возможно задание и X_α -потенциала [196].

Программа FDMNES широко использовалась для расчетов ТАРФ и интенсивностей брэгговских отражений в различных системах [110-112, 197-219].

На рис. 1.6 представлена схема работы FDMNES, которая включает в себя расчет электронных плотностей, построение потенциалов, расчет матричных элементов, свертку с шириной возбужденного состояния, сопоставление с экспериментальными данными и оптимизацию выбранных параметров путем сопоставления расчета и эксперимента. Таким образом, данная программа чрезвычайно удобна для расчета спектров “запрещенных” отражений.

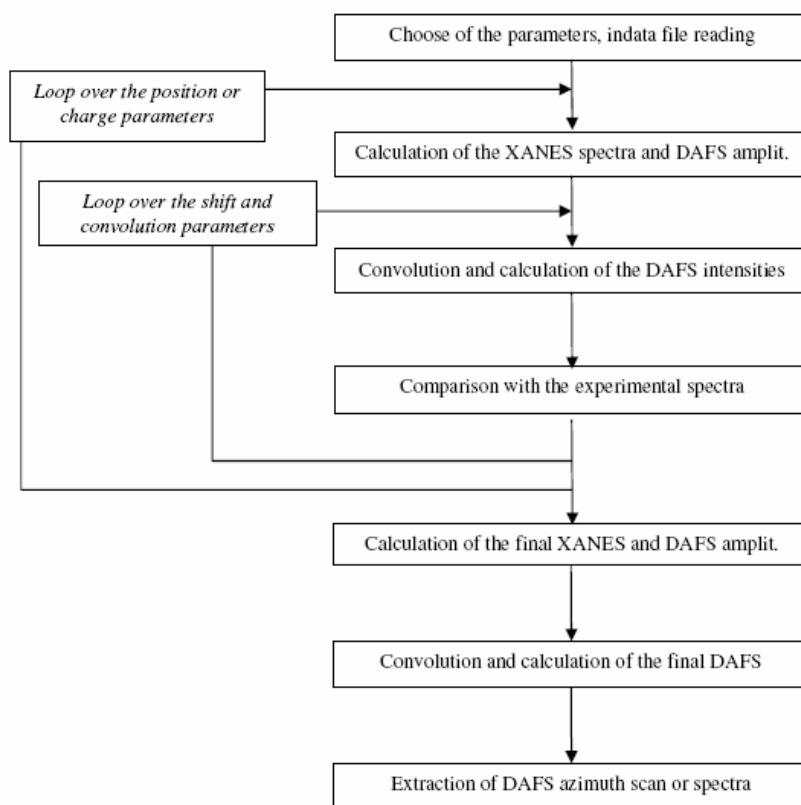


Рис. 1.6. Схема вычислений, используемая в программе FDMNES [171].

Одним из наиболее важных параметров вычисления АРФ является ширина возбужденного состояния. Для свободных атомов она хорошо известна [191], но в кристаллах ширина состояния существенным образом зависит от энергии падающего излучения и окружения. В настоящее время каких-либо

теоретических моделей для ширины возбужденного состояния не существует и при расчетах ширина возбужденного состояния определяется эмпирически из общих принципов. По умолчанию, в программе FDMNES для описания ширины возбужденного состояния предлагается гладкая функция вида (рис. 1.7):

$$\Gamma(E) = \Gamma_{hole} + \Gamma_m \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_{max}}{E_{large}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right], \quad (1.21)$$

где $e = \frac{E - E_F}{E_{cent}}$, Γ_{max} , E_{cent} и E_{large} – максимальная ширина возбужденного со-

стояния, положение его центра и максимума. Обычно эти параметры находят путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Γ_{hole} – ширина возбужденного состояния на уровне Ферми E_F (обычно Γ_{hole} совпадает с величиной, характерной для “дырки” на соответствующем уровне свободного атома).

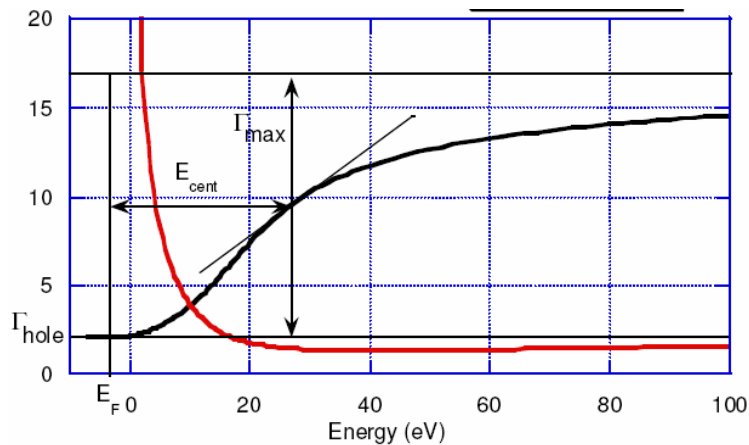


Рис. 1.7. Модельная зависимость ширины возбужденного состояния от энергии $\Gamma(E)$, используемая в программе FDMNES [171].

На настоящий момент программа FDMNES является наиболее подходящей для расчетов по резонансной дифракции СИ, и позволяет проводить расчет ДД, ДК и КК вкладов в ТАРФ. Однако использование данной программы также имеет свои ограничения, накладываемые из-за широкого использования симметричных свойства исследуемых систем при моделировании и, тем самым, программа не может быть напрямую применена для расчетов, например, термоиндуцированного вклада в резонансный АРФ, коллинеарной магнитной структуры, учета влияния поверхности и различных дефектов.

Одной из целей работы являлось создание подходов, позволяющих проводить численное моделирование разнообразных резонансных вкладов в чисто резонансные “запрещенные” отражения при помощи данной программы. В некоторых случаях для выполнения подобных расчетов необходимо проводить предварительные вычисления при помощи других программ для дополнительного моделирования рассматриваемых систем.

Так, например, в работе [207] для описания термоиндуцированных “запрещенных” отражений в оксиде цинка был предложен принципиально новый подход, основанный на моделировании мгновенных атомных конфигураций при различных температурах методом первопринципной молекулярной динамики и последующем квантово-механическом вычислении атомных рассеивающих факторов для каждой из конфигураций вблизи K -края поглощения цинка. Так как время резонансного рассеяния РИ существенно меньше периода тепловых колебаний атомов, то в процессе резонансного рассеяния РИ атомные смещения можно считать фиксированными и предложенный подход наиболее точным. Прекрасная результативность такого подхода была подтверждена при моделировании ТМИ “запрещенных” отражений в кристаллах германия [209, 211], оксида цинка и нитрида галлия [112, 214, 219]. Таким образом, проблема количественного описания ТМИ “запрещенных” отражений была сведена к двум отдельным сложным вычислительным математическим задачам.

Тем не менее, программа FDMNES позволяет во всех ситуациях рассчитывать компоненты ТАРФ, и с этой точки зрения позволяет провести численное моделирование энергетической зависимости “запрещенных” отражений.

Глава 2.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Кинематическое приближение теории рассеяния РИ справедливо для кристаллов малых размеров, когда суммарная интенсивность дифрагированного излучения мала по сравнению с интенсивностью падающего на кристалл излучения. В толстых совершенных кристаллах необходимо учитывать процессы многократного перерассеяния из падающей волны в дифрагированную и наоборот. Сложность решения такой задачи состоит в том, что процессы перерассеяния необходимо учитывать не для интенсивностей полей, а для их амплитуд. Впервые теория динамического рассеяния РИ была построена в 1914 году Дарвином [220, 221], и, независимо, Эвальдом [222-224].

В теории Дарвина кристалл рассматривается как совокупность конечного или бесконечного числа бесконечно тонких атомных плоскостей, равноотстоящих друг от друга и параллельных входной поверхности кристалла [225]. Вся электронная плотность сосредоточена в этих плоскостях, а коэффициенты отражения и пропускания каждой плоскости вычисляются по теории Френеля.

В теории Эвальда предполагается, что каждый узел в пространственной решетке занят диполем, который может быть приведен в колебание полем любой электромагнитной волны, проходящей сквозь кристалл [68]. Колеблющиеся диполи сами испускают излучение, создавая поле излучения. Кристаллическая решетка при этом предполагается бесконечной, а колебание диполей описывается плоской волной.

В дальнейшем, на основе теории Эвальда, Лауэ была разработана теория динамического рассеяния [226] в более изящной форме, основанной на решении уравнений Максвелла в среде с непрерывной трехмерно-периодической поляризуемостью. В настоящее время, несмотря на эквивалентность подходов Дарвина и Эвальда-Лауэ, наиболее широкое распространение получила теория динамической дифракции в виде Эвальда-Лауэ [13, 72, 227].

Главным недостатком данной теории являлась невозможность рассмотрения искаженных кристаллов. Пионерская работа Пеннинга и Полдера [228] положила начало так называемой лучевой (эйкональной) теории дифракции в слабо искаженных кристаллах. Другой, более перспективный подход к этой проблеме был предложен Такаги [229, 230] и, независимо, Топэном [231]. Трактовка, основанная на уравнениях Такаги-Топэна, имеет более широкие границы применимости и в настоящее время используется при решении многих задач дифракции [72, 225, 232-235].

Следующей вехой в развитии явилось рассмотрение динамических эффектов в сильно поглощающем кристалле (см. [236]).

В работах М.А.Андреевой [237-239] была построена ковариантная динамическая теория рентгеновской и мессбауэровской дифракции в анизотропных средах. Однако, до настоящего времени эта теория не нашла применения для описания эффектов резонансной дифракции РИ.

В теоретических и экспериментальных исследованиях по резонансной дифракции СИ описание ведется в рамках кинематического приближения. При изучении “запрещенных” отражений это оправдано, так как АР таких отражений мала по сравнению с разрешенными отражениями. Тем не менее, “запрещенные” отражения обладают сложной поляризационной зависимостью, которая не учитывается в традиционной теории дифракции РИ, поскольку в ней не происходит переворота поляризации в процессе рассеяния. Кроме того, недавние эксперименты Коллинза [73-76] позволили обнаружить эффект Бормана в квадрупольном резонансном рассеянии СИ, что является результатом динамического взаимодействия излучения с кристаллом.

Впервые попытка устранения этого пробела была предпринята в работах А.П.Орешко [240, 205] (на основе теории Эвальда-Лауэ) и, независимо, В.Э.Козырева [182] (на основе квантовой стационарной теории рассеяния, требующей различного подхода к рассмотрению разных схем дифракции).

В настоящей главе будет проведено последовательное построение динамической теории резонансной дифракции РИ в рамках теории Эвальда-Лауэ.

§ 2.1. Основная система динамических уравнений

При взаимодействии электромагнитной волны с веществом возникает смещение зарядов, т.е. поляризация среды. Это приводит к возмущению электронной плотности и к появлению дополнительного шредингеровского тока. В результате переизлучения электромагнитного поля движущимися возмущенными электронами в среде распространяется единое самосогласованное волновое поле. Этот процесс описывается с помощью уравнений Максвелла. Взаимодействием поля с положительно заряженными ядрами атомов пренебрегают из-за их больших масс.

Также в рентгеновском диапазоне длин волн необходимо отметить следующие отличительные особенности диэлектрических свойств среды [107]: а) $\lambda \leq r$, где r – радиус атома; однако уже для элементов с номерами $Z \geq 25$ имеет место неравенство $\lambda \gg a_0$, где $a_0 = \hbar^2/(me^2Z)$ – радиус первой боровской орбиты атома; б) обычно имеет место соотношение $\omega \sim \omega_l$ ($Z \geq 25$), где ω_l – одна из собственных частот самых глубоких атомных K - или L -уровней, но часто выполняется и другое соотношение $\omega \gg \omega_l$; в) все вышележащие электронные уровни атома заняты (исключая, быть может, состояния вблизи границы непрерывного спектра), так что переходы на эти уровни запрещены в силу принципа Паули.

Важно отметить, что так как длины волн λ РИ соизмеримы с размерами атомов a и с расстояниями между ними в твердом теле, то применяемое обычно в оптике видимого диапазона длин волн усреднение по “физически бесконечно малому объему” ($a^3 \ll \Delta V \ll \lambda^3$) в нашем случае совершенно неприемлемо. В связи с этим для рассмотрения рассеяния РИ в кристаллах будем исходить из неусредненных микроскопических уравнений Максвелла.

Система дифференциальных микроскопических уравнений Максвелла для электромагнитного поля в отсутствие сторонних токов и зарядов в случае немагнитной среды имеет следующий вид [101]:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho, \quad (2.1a, б)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi \mathbf{j} \right), \quad \text{div } \mathbf{H} = 0, \quad (2.1\text{в}, \text{з})$$

где c – скорость света в вакууме; $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ – векторы напряженности электрического и магнитного полей соответственно; $\rho = e\psi\psi^*$ и $\mathbf{j}$ – возмущенные полем плотности электрических зарядов и тока, соответственно, усредненные по квантовомеханическим состояниям и по статистическому распределению тепловых колебаний атомов. Все величины в (2.1) являются вещественными и непрерывными функциями координат $\mathbf{r}$ и времени t .

Система (2.1) является полной только тогда, когда указана связь (материальное уравнение), позволяющая выразить $\mathbf{D}$ ($\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ – индукция электрического поля, $\mathbf{P}$ – вектор поляризации $\mathbf{j} = \partial\mathbf{P}/\partial t$) через $\mathbf{E}$, а если нужно, то и через $\mathbf{H}$. В конденсированных средах эта связь обычно может считаться линейной, поскольку рассматриваются поля несравненно более слабые, чем поле атомных масштабов $E_a \sim e/a^2 \sim 10^8$ В/см.

Наиболее общим видом линейной связи между индукцией $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ и электрическим полем $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$ является следующее соотношение [109]:

$$D_i(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \varepsilon_{ij}(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') E_j(\mathbf{r}', t'). \quad (2.2)$$

Здесь принят во внимание лишь принцип причинности, в силу которого индукция в момент t определяется только полем в прошлом и настоящем, т.е. в моменты $t' \leq t$. Если свойства среды неизменны (однородны) во времени, то ядро ε_{ij} может зависеть лишь от разности $t - t'$. Наконец, если среда пространственно однородна, так, что все ее точки (при не учете флуктуации) равноправны, то ε_{ij} зависит только от разности $r - r'$.

Так как в вакууме $\mathbf{D} = \mathbf{E}$, а в общем случае $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, то ядро ε_{ij} содержит член типа дельта-функции и связь (2.2) удобно записать в виде

$$D_i(\mathbf{r}, t) = E_i(\mathbf{r}, t) + \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{ij}(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') E_j(\mathbf{r}', t'). \quad (2.3)$$

Тензор ε_{ij} получил название тензора диэлектрической проницаемости среды, а тензор χ_{ij} – тензора диэлектрической поляризуемости (ДП) среды. Ос-

новые свойства тензоров приведены в [107]. В дальнейшем будет использоваться представление в виде (2.3).

Для стационарных сред ядро интегрального оператора (2.3) зависит лишь от разности $\tau = t - t'$, а так как свойства кристалла остаются неизменными при сдвиге на произвольный вектор решетки $\mathbf{a}$, то χ_{ij} можно представить в виде суммы по векторам обратной решетки $\mathbf{h}$:

$$\tilde{\chi}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{\chi}(\tau, \mathbf{r} + \mathbf{a}, \mathbf{r}' + \mathbf{a}) = \sum_{\mathbf{h}} \tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\tau, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp\{i\mathbf{h}\mathbf{r}'\}. \quad (2.4)$$

Тогда, согласно (2.3) и (2.4) между фурье-компонентами поляризации и поля существует связь

$$4\pi\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{h}} \tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \omega), \quad (2.5)$$

где

$$\tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\mathbf{k}, \omega) = \int d\boldsymbol{\rho} \int_0^{\infty} d\tau \tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\boldsymbol{\rho}, \tau) \exp\{-i(\mathbf{k}\boldsymbol{\rho} - \omega\tau)\} \quad (2.6)$$

и учтена связь $\tilde{\chi}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \sum_{\mathbf{h}} \tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\mathbf{k}, \omega) \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{h})$, т.е. поляризация с волновым вектором $\mathbf{k}$ определяется фурье-компонентами поля со всеми возможными волновыми векторами, отличающимися на вектора обратной решетки. Зависимость тензора $\chi_{ij}(\mathbf{k}, \omega)$ от частоты соответствует временной дисперсии, а от волнового вектора – пространственной дисперсии. Следует отметить, что тензор диэлектрической поляризуемости полностью описывает не только электрические, но и магнитные свойства среды [109]. Появление компонент поля с $\mathbf{h} \neq 0$ отвечает явлению дифракции.

Произведем фурье-разложение в микроскопических уравнениях Максвелла (2.1) и подставим в (2.1) материальную связь (2.5) [71]. В итоге получим общую систему уравнений для фурье-амплитуд поля в совершенном кристалле с учетом анизотропии, пространственной и временной дисперсии [107, 109, 71]:

$$\left[1 - \frac{(\mathbf{k}, \mathbf{k})}{k_0^2} + \tilde{\chi}^0(\omega, \mathbf{k}) \right] \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) + \frac{1}{k_0^2} ((\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}), \mathbf{k}), \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \tilde{\chi}^{\mathbf{h}}(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k} + \mathbf{h}) = 0, \quad (2.7)$$

где $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ – фурье-компоненты напряженности электрического поля в кристалле, k_0 – величина волнового вектора в вакууме. Второй член выражения (2.7) учитывает непоперечность поля.

Решение уравнений (2.7) с привлечением граничных условий и является основной задачей динамической теории дифракции рентгеновского излучения.

В традиционной рентгеновской кристаллооптике расчет поляризуемости проводится обычно в приближении сильной связи [107], в котором не учитываются явления анизотропии и пространственной дисперсии, т.е. поляризуемости χ_{ij} считаются скалярами, а поля – поперечными. Однако при энергиях падающего РИ вблизи краев поглощения атомов вещества явлением анизотропии пренебрегать нельзя.

Рассмотрение задачи динамической теории дифракции в самом общем виде удобнее проводить с помощью ковариантного метода [237-239]. В этом случае уравнения Максвелла (2.1) для фурье-компонент амплитуд поля и индукции примут вид (далее индексы $(\mathbf{k}, \omega)$ будем опускать)

$$[\mathbf{E} \times \mathbf{m}] = \mathbf{B}, \quad (\mathbf{Dm}) = 0, \quad (2.8a, б)$$

$$[\mathbf{B} \times \mathbf{m}] = -\mathbf{D}, \quad (\mathbf{Bm}) = 0, \quad (2.8в, з)$$

где введен вектор $\mathbf{m} = (c/\omega)\mathbf{k}$ и учитываются связи $\mathbf{D} = \hat{\epsilon} \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \hat{\mu} \mathbf{H}$. Откуда для фурье-амплитуд поля в немагнитной среде ($\hat{\mu} = 1$) среде получим соотношения

$$(1 + \mathbf{m}^\times \mathbf{m}^\times + \hat{\chi})\mathbf{E} = 0, \quad (2.9a)$$

$$(1 + \mathbf{m}\mathbf{m} - \mathbf{m}^\times \hat{\chi} \mathbf{m}^\times)\mathbf{B} = 0, \quad (2.9б)$$

при получении выражения (2.9б) ввиду малости тензора поляризуемости $\hat{\chi}$ в рентгеновском диапазоне частот использовалось приближение $\hat{\epsilon}^{-1} = 1 - \hat{\chi}$; учитывалось соотношение $\mathbf{a}^\times \mathbf{b}^\times = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a}\mathbf{b}\hat{1}$, в котором справа стоит сумма тензора $\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}$ (диада, по определению имеющая вид $\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = (b_i a_j)$) и скалярного произведения $\mathbf{a}\mathbf{b}$, умноженного на единичный тензор $\hat{1}$; введено обозначение $\mathbf{m}^\times$ – тензор, дуальный вектору $\mathbf{m}$, т.е. определяемый соотношением $\mathbf{m}^\times \mathbf{m} = [\mathbf{m} \times \mathbf{m}]$, [241, 242]; и непосредственно использовалась поперечность магнитного поля в среде:

$(\mathbf{m} \bullet \mathbf{m} = 0)$ [238, 239]. В дальнейшем не будет делаться различие между числом k и скалярной матрицей $k\hat{1}$, т.е. в записи $\alpha + k$, где α – тензор, а k – число, под k следует понимать скалярную матрицу $k\hat{1}$.

С учетом пространственной периодичности среды и разложения (2.4), выражения (2.9) примут вид, полностью аналогичный (2.7)

$$(1 + \mathbf{m}^\times \mathbf{m}^\times) \mathbf{E}_n + \sum_{\mathbf{h}} \chi_{np}^{\mathbf{h}} \mathbf{E}_p = 0, \quad (2.10a)$$

$$(1 + \mathbf{m} \mathbf{m}) \mathbf{B}_n - \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{m}_n^\times \chi_{np}^{\mathbf{h}} \mathbf{m}_p^\times \mathbf{B}_p = 0. \quad (2.10b)$$

Приравнивая детерминант уравнения (2.10a) или (2.10b) нулю, получаем дисперсионное уравнение для определения волновых векторов $\mathbf{m}$ в среде. Для дальнейшего рассмотрения воспользуемся соотношениями [241, 242]:

$$|\lambda + \hat{\alpha}| = \lambda^3 + \lambda^2 \hat{\alpha}_t + \lambda \bar{\hat{\alpha}}_t + |\hat{\alpha}|, \quad |\hat{\alpha} + \hat{\beta}| = |\hat{\alpha}| + \bar{\hat{\alpha}}_t \hat{\beta}_t + \bar{\hat{\beta}}_t \hat{\alpha}_t + |\hat{\beta}|, \quad (2.11a)$$

$$(\bar{\lambda} \pm \bar{\hat{\alpha}})_t = 3\lambda^2 \pm 2\lambda \alpha_t + \alpha_t, \quad (\bar{\lambda} \pm \bar{\hat{\alpha}}) = \lambda^2 \pm 2\lambda(\alpha_t - \alpha) + \bar{\alpha} \quad (2.11b)$$

$$|\mathbf{m}^\times| = 0, \quad \bar{\mathbf{m}}^\times = \mathbf{m} \mathbf{m}, \quad |\mathbf{m}^\times \hat{\chi} \mathbf{m}^\times| = |\mathbf{m}^\times| |\hat{\chi}| |\mathbf{m}^\times|,$$

где λ – скаляр, $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ – тензоры, нижний индекс “ t ” обозначает след тензора, черта над тензором обозначает взаимный тензор.

Проанализируем дисперсионное уравнение в одноволновом приближении. В первом порядке малости по величине $\hat{\chi}$, оправданном в рентгеновском диапазоне длин волн, так как $\chi \sim 10^{-5} \div 10^{-7}$, дисперсионные уравнения для (2.10a) и (2.10b) совпадают и принимают вид [238, 239]

$$(1 - \mathbf{m}^2)^2 + (1 - \mathbf{m}^2)(\hat{\chi}_t - \mathbf{m} \hat{\chi} \mathbf{m}) + \mathbf{m} \hat{\chi} \mathbf{m} = 0. \quad (2.12)$$

Полученное приближенное дисперсионное уравнение фактически является уравнением на собственные значения $\lambda = 1 - \mathbf{m}^2$ поперечного тензора $\hat{\chi}^\perp$. В решении уравнения можно выделить три основных приближения [239].

В первом приближении можно считать, что направление распространения плоской волны в среде известно и совпадает с направлением распространения падающей на среду волны. В оптике такое предположение может быть спра-

ведливо только при нормальном падении. В рентгеновской одноволновой оптике эффектами преломления на границе волновых векторов можно пренебречь вплоть до скользких углов падения. В этом приближении из дисперсионного уравнения определяется лишь величина волнового вектора в среде, фактически показатель преломления собственных волн.

Во втором приближении, реализующемся для рентгеновской оптики при скользких углах падения, когда $(\mathbf{m}_0 \mathbf{n}) = \sin \varphi_0 \sim \chi^{1/2}$ ($\mathbf{m}_0$ – волновой вектор падающей на поверхность плоской волны, $\mathbf{n}$ – единичный вектор нормали к поверхности, направленный вглубь среды, а φ_0 – угол падения), из дисперсионного уравнения необходимо определять не только величину волнового вектора в среде, но и его направление. Существенно при этом, что волновой вектор в среде с поглощением или в условиях полного внешнего отражения является комплексным. Для решения задачи в этом случае, пользуясь однородностью задачи вдоль поверхности, полагают, что изменяться при переходе через границу может лишь нормальная к поверхности составляющая волнового вектора, т.е. в среде волновой вектор может быть представлен в виде

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \xi \mathbf{n}. \quad (2.13)$$

При этом

$$\mathbf{m}^2 = 1 + 2 \sin \varphi_0 \xi + \xi^2, \quad (2.14)$$

откуда сразу следует, что при скользких углах падения можно ограничиться линейной зависимостью $\mathbf{m}^2$ от величины аккомодации ξ , т.е. пренебречь квадратичными членами ξ^2 по сравнению с $2 \sin \varphi_0 \xi$.

В случае скользкого падения, мнимая часть ξ , описывающая поглощение (затухание) волн, и действительная часть ξ , описывающая преломление и фазовые сдвиги между собственными волнами в среде, уже не определяются мнимой и действительной частями $\hat{\chi}^\perp$ соответственно, как это имело место для скользких углов, а определяются $\text{Im}(\hat{\chi}^\perp)$ и $\text{Re}(\hat{\chi}^\perp)$ одновременно. Таким образом, при скользких углах падения за счет эффектов преломления взаимодействие излучения со средой существенно изменяется, что требует существенной модификации кинематической [243, 244] и динамической [70] теории. С

физической точки зрения эти изменения связаны с формированием при скользких углах падения зеркально отраженной волны.

При рассмотрении точном решении дисперсионного уравнения необходимо учитывать зависимость коэффициентов дисперсионного уравнения $\mathbf{m}\hat{\chi}\mathbf{m}$, $\mathbf{m}\bar{\hat{\chi}}\mathbf{m}$ и самого тензора $\hat{\chi}$ (при наличии пространственной дисперсии) от величины аккомодации ξ . Так как при обычных углах падения $\xi \sim \chi$, а при скользких углах падения $\xi \sim \chi^{1/2}$, учет ξ при вычислении $\mathbf{m}\hat{\chi}\mathbf{m}$ или $\mathbf{m}\bar{\hat{\chi}}\mathbf{m}$ будет соответствовать следующему порядку малости, которым уже пренебрегли при выводе дисперсионных соотношений.

Более сложным является вопрос об анизотропии взаимодействия и возможном усилении эффектов преломления при дальнейшем уменьшении угла скольжения. Анализ точного решения дисперсионного уравнения провести невозможно, так как в общем случае оно не имеет явного аналитического решения. Однако анализ влияния учета преломления на коэффициенты, а тем самым и на решение дисперсионного уравнения можно провести численно, методом итераций [245]. Анализ проводился в диапазоне $\chi \sim 10^{-4} \div 10^{-8}$ и показал, что итерационный процесс является быстро сходящимся (от 1-2 итераций при $\varphi_0 \sim 3-4\varphi_C$, до 30-40 итераций при $\varphi_0 \sim 0.01-0.02\varphi_C$, где $\varphi_C = \arcsin(|\chi_0|^{1/2})$ – критический угол полного внешнего отражения), при этом соотношение корней дисперсионного уравнения на первом ξ_i и последнем ξ_f итерационном шаге составляет величину $|(\xi_i - \xi_f)/\xi_i| < 0.001$.

Подводя итог анализа, приходим к заключению, что малость восприимчивости среды в рентгеновском диапазоне длин волн ($\chi \sim 10^{-5} \div 10^{-7}$) позволяет пренебречь зависимостью коэффициентов дисперсионного уравнения от величины аккомодации.

В случае возбуждения в кристалле N -волнового поля, уравнения Максвелла сводятся к системе из N векторных уравнений вида (2.10). Эта система определяет динамическое взаимодействие составляющих поля, устанавливающееся в результате многократных перерассеяний.

В двухволновом случае, когда в кристалле распространяются только про-

ходящая и дифрагированная волны, уравнения (2.10) примут вид

$$(1 + \mathbf{m}_1^* \mathbf{m}_2^*) \mathbf{E}_1 = -\chi_{11} \mathbf{E}_1 - \chi_{12} \mathbf{E}_2, \quad (2.15a)$$

$$(1 + \mathbf{m}_2^* \mathbf{m}_2^*) \mathbf{E}_2 = -\chi_{21} \mathbf{E}_1 - \chi_{22} \mathbf{E}_2, \quad (2.15b)$$

$$(1 + \mathbf{m}_1 \mathbf{m}_1) \mathbf{B}_1 = \mathbf{m}_1^* \chi_{11} \mathbf{m}_1^* \mathbf{B}_1 + \mathbf{m}_1^* \chi_{12} \mathbf{m}_2^* \mathbf{B}_2, \quad (2.16a)$$

$$(1 + \mathbf{m}_2 \mathbf{m}_2) \mathbf{B}_2 = \mathbf{m}_2^* \chi_{21} \mathbf{m}_1^* \mathbf{B}_1 + \mathbf{m}_2^* \chi_{22} \mathbf{m}_2^* \mathbf{B}_2, \quad (2.16b)$$

где $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_0 + \xi \mathbf{n}$, $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}_1 + \mathbf{H}$, $\mathbf{H}$ – вектор обратной решетки в единицах ω/c ($H = 2 \sin \theta_B$, θ_B – угол Брэгга), нижние индексы 1 и 2 соответствуют прошедшей и дифрагированной волнам. Следует отметить, что в системе (2.15) векторы электрического поля в кристалле $\mathbf{E}_j$ в общем случае непоперечны $(\mathbf{m}_j \mathbf{E}_j) \sim \chi$, причем члены, пропорциональные продольной части поля, имеют тот же порядок малости, что и остальные члены. При этом векторы магнитного поля являются поперечными, и для дальнейшего анализа оказывается удобнее использовать уравнения (2.16).

Дисперсионное уравнение для системы (2.16) имеет вид

$$\det\{(\lambda_1 + \mathbf{A}_{11}) - \mathbf{A}_{12}(\lambda_2 + \mathbf{A}_{22})^{-1} \mathbf{A}_{21}\} = 0, \quad (2.17)$$

где введены обозначения

$$\lambda_1 = -(1 - (\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_1)) = \xi^2 + 2\xi\gamma_0,$$

$$\lambda_2 = -(1 - (\mathbf{m}_2 \mathbf{m}_2)) = \xi^2 + 2\xi\gamma_H + \varsigma,$$

$$\gamma_0 = (\mathbf{m}_0 \mathbf{n}), \quad \gamma_H = (\mathbf{m}_0 + \mathbf{H}, \mathbf{n}), \quad \varsigma = 2(\mathbf{m}_0 \mathbf{H}) + \mathbf{H}^2$$

$$\mathbf{A}_{11} = \mathbf{m}_1^* \chi_{11} \mathbf{m}_1^*, \mathbf{A}_{12} = \mathbf{m}_1^* \chi_{12} \mathbf{m}_2^*,$$

$$\mathbf{A}_{21} = \mathbf{m}_2^* \chi_{21} \mathbf{m}_1^*, \mathbf{A}_{22} = \mathbf{m}_2^* \chi_{22} \mathbf{m}_2^*.$$

С учетом (2.11) дисперсионное уравнение (2.17) преобразуется к явному виду

$$\begin{aligned} & \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{22t} + \lambda_1^2 \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{22t} + \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{11t} \lambda_2^2 + \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{11t} \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{22t} + \\ & + \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{11t} \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{22t} + \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{11t} \lambda_2^2 + \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{11t} \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{22t} + \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{11t} \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{22t} - \\ & - Sp \left\{ \begin{aligned} & \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{12} \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{21} + \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22t} \hat{\mathbf{A}}_{21} - \lambda_1 \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22} \hat{\mathbf{A}}_{21} + \\ & + \hat{\mathbf{A}}_{11t} \hat{\mathbf{A}}_{12} \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{21} + \hat{\mathbf{A}}_{11t} \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22t} \hat{\mathbf{A}}_{21} - \hat{\mathbf{A}}_{11t} \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22} \hat{\mathbf{A}}_{21} - \\ & - \hat{\mathbf{A}}_{11} \hat{\mathbf{A}}_{12} \lambda_2 \hat{\mathbf{A}}_{21} - \hat{\mathbf{A}}_{11} \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22t} \hat{\mathbf{A}}_{21} + \hat{\mathbf{A}}_{11} \hat{\mathbf{A}}_{12} \hat{\mathbf{A}}_{22} \hat{\mathbf{A}}_{21} \end{aligned} \right\} + \\ & + Sp \left\{ \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{21} \bar{\hat{\mathbf{A}}}_{12} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Таким образом, дисперсионное уравнение является уравнением 8-ой степени относительно величины ξ и по основной теореме алгебры [246, 247], оно

имеет восемь корней ξ_j в комплексной плоскости и, следовательно, внутри кристалла могут распространяться восемь проходящих и восемь дифрагированных волны без разделения на собственные поляризации дифракционной задачи. При этом в случае толстого кристалла физический смысл имеют только решения, соответствующие волнам, затухающим вглубь кристалла, т.е. обладающие положительной мнимой частью $\text{Im } \xi_j > 0$.

Как показывает анализ уравнений типа (2.18), проведенный в [248], только четыре корня уравнения (2.18) имеют положительную мнимую часть, а четыре корня – отрицательную. Эти же результаты подтверждаются численным решением уравнения.

Нахождение собственных волн дифракционной задачи сводится к нахождению собственных векторов линейного оператора

$$(\lambda_1 + \mathbf{A}_{11}) - \mathbf{A}_{12}(\lambda_2 + \mathbf{A}_{22})^{-1} \mathbf{A}_{21},$$

и детально разобрано как в общем виде [241, 242, 113], так и непосредственно для наиболее общего случая некомпланарной дифракции [239].

Для нахождения амплитуд электрического и магнитного полей в среде уравнения (2.15, 2.16) необходимо дополнить соответствующими граничными условиями, в общем виде состоящими в удовлетворении условий непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, а так же нормальных составляющих векторов электрической и магнитной индукции $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ [101, 109, 249]. В теории дифракции из условия однородности решения вдоль поверхности эти условия записываются отдельно для проходящих и дифрагированных волн (см., например, [248]), т.е. в нашем случае граничная задача имеет вид:

$$[(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_S) \times \mathbf{n}] = \sum_i [\mathbf{E}_1^{(i)} \times \mathbf{n}], \quad (\mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_S, \mathbf{n}) = \sum_i (\mathbf{D}_1^{(i)}, \mathbf{n}), \quad (2.19a)$$

$$[(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_S) \times \mathbf{n}] = \sum_i [\mathbf{H}_1^{(i)} \times \mathbf{n}], \quad (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_S, \mathbf{n}) = \sum_i (\mathbf{B}_1^{(i)}, \mathbf{n}), \quad (2.19б)$$

$$[(\mathbf{E}_{0D} + \mathbf{E}_{SD}) \times \mathbf{n}] = \sum_i [\mathbf{E}_2^{(i)} \times \mathbf{n}], \quad (\mathbf{D}_{0D} + \mathbf{D}_{SD}, \mathbf{n}) = \sum_i (\mathbf{D}_2^{(i)}, \mathbf{n}), \quad (2.20a)$$

$$[(\mathbf{H}_{0D} + \mathbf{H}_{SD}) \times \mathbf{n}] = \sum_i [\mathbf{H}_2^{(i)} \times \mathbf{n}], \quad (\mathbf{B}_{0D} + \mathbf{B}_{SD}, \mathbf{n}) = \sum_i (\mathbf{B}_2^{(i)}, \mathbf{n}), \quad (2.20б)$$

где индексы 0, S и 1 обозначают падающую, зеркально-отраженную в вакууме и проходящую в кристалл волны, индексы $0D$, SD и 2 – условную “падающую в направлении дифрагированной волны” (вводится формально для аналогии с (2.19) [239], $\mathbf{E}_{0D} = \mathbf{H}_{0D} = \mathbf{D}_{0D} = \mathbf{B}_{0D} = 0$), дифракционно-отраженную в вакууме и дифрагированную в кристалле волны соответственно, а индекс i соответствует различным собственным волнам в кристалле.

Такая задача решается следующим образом: поскольку в общем случае не представляется возможным выразить отраженную и проходящую волны через падающую, то выражают, наоборот, падающую и отраженную волны через поле в среде, которое может быть, в принципе, сколь угодно сложным. Полученная векторная связь позволяет найти скалярные коэффициенты разложения поля в среде по собственным поляризациям и определить, тем самым, коэффициенты отражения и пропускания.

Решение задачи динамической теории в наиболее общем случае скользящей некомпланарной геометрии является весьма громоздкой задачей. Однако ситуация значительно упрощается в компланарной геометрии – в этом случае собственные поляризации дифракционной и граничной задачи совпадают [49], и граничная задача может решаться в скалярном виде отдельно для σ - и π -поляризаций излучения.

Эксперименты по резонансной дифракции рентгеновского излучения проводятся в компланарной геометрии при больших углах скольжения (в симметричном случае углы скольжения могут достигать десятков градусов). При этом ситуация еще больше упрощается: как было отмечено выше, в этом случае можно пренебрегать непоперечностью электрического поля в кристалле, что позволяет записать систему уравнений (2.15) в координатной форме:

$$\delta_0 \mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} - \tilde{\chi}^0 \mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} - \tilde{\chi}^{-\mathbf{h}} \mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} = 0, \quad (2.21a)$$

$$\delta_h \mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} - \tilde{\chi}^0 \mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} - \tilde{\chi}^{\mathbf{h}} \mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} = 0, \quad (2.21б)$$

где $E_{0,h}^{(j)}$ скалярные амплитуды, а $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_0 + \mathbf{h}$ волновые векторы проходящей $\mathbf{E}_0 = \mathbf{e}_0^{(j)} E_0^{(j)}$ и дифрагированной $\mathbf{E}_h = \mathbf{e}_h^{(j)} E_h^{(j)}$ волн в кристалле соответ-

венно, $\mathbf{e}_{0,h}^j$ ($j = 1, 2$) – единичные вектора σ - и π -поляризации проходящего и дифрагированного излучения ($\mathbf{e}_0^1 = \mathbf{e}_h^1$), $\mathbf{e}_{0,h}^3$ – единичные вектора вдоль волновых векторов $\mathbf{q}_{0,h}$ соответственно, а $\delta_{0,h} = [(\mathbf{q}_{0,h}, \mathbf{q}_{0,h})/k_0^2] - 1$. В (2.21) проводится суммирование по повторяющимся индексам $j = 1-3$. Схематичное пространственное расположение векторов $\mathbf{e}_{0,h}^j$ и $\mathbf{q}_{0,h}$ приведено на рис. 2.1. Из условия поперечности полей следует, что $E_{0,h}^{(3)} = 0$.

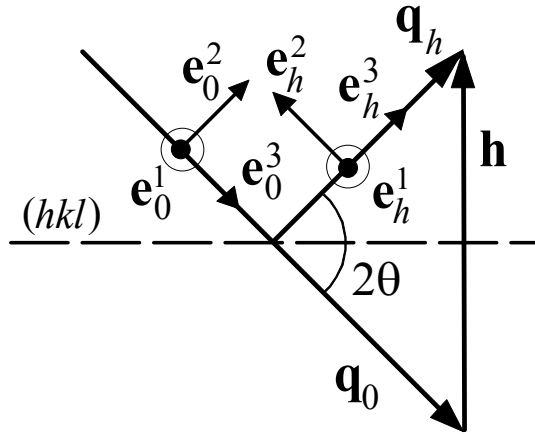


Рис. 2.1. Схема расположения единичных векторов $\mathbf{e}_{0,h}^j$, волновых векторов проходящего $\mathbf{q}_0$ и дифрагированного $\mathbf{q}_h$ излучения и вектора обратной решетки $\mathbf{h}$. (hkl) – отражающая плоскость.

Как отмечалось выше, волновой вектор проходящей в среде волны $\mathbf{q}_0$ получает приращение только вдоль нормали к поверхности (направленной в глубь среды) $\mathbf{n}$, т.е.

$$\mathbf{q}_0 = \mathbf{k}_0 + k_0 \varepsilon \mathbf{n}, \quad (2.22)$$

где ε – так называемая аккомодация [69], подлежащая дальнейшему определению, в наиболее общем случае являющаяся функцией волнового вектора и частоты падающего излучения $\varepsilon(\mathbf{k}_0, \omega)$; а $\mathbf{k}_0$ – волновой вектор падающей на кристалл волны, и от рассмотрения волновых векторов в единицах ω/c перешли к рассмотрению их в абсолютных единицах.

Домножим выражения (2.21а, б) слева на $\mathbf{e}_0^i$ и $\mathbf{e}_h^i$ ($i = 1, 2$) и введем обозначения $C^{(i)} = (\mathbf{e}_0^i, \mathbf{e}_h^i) = \{1 (i = 1); \cos 2\theta (i = 2)\}$, $C^{(3)} = \sin 2\theta$, где θ – угол между падающим излучением и отражающими плоскостями (hkl) , получим следующую основную систему уравнений динамической теории резонансной дифракции РИ:

$$(\delta_0 - \chi_{11}^0)E_0^{(1)} - C^{(1)}\chi_{11}^{-h}E_h^{(1)} - \chi_{12}^0E_0^{(2)} - (C^{(2)}\chi_{12}^{-h} - C^{(3)}\chi_{13}^{-h})E_h^{(2)} = 0, \quad (2.23a)$$

$$- C^{(1)}\chi_{11}^hE_0^{(1)} + (\delta_h - \chi_{11}^0)E_h^{(1)} - \chi_{12}^hE_0^{(2)} - (C^{(2)}\chi_{12}^0 - C^{(3)}\chi_{13}^0)E_h^{(2)} = 0, \quad (2.23b)$$

$$\begin{aligned}
& - \chi_{21}^0 E_0^{(1)} - \chi_{21}^{-h} E_h^{(1)} + (\delta_0 - \chi_{22}^0) E_0^{(2)} - (C^{(2)} \chi_{22}^{-h} - C^{(3)} \chi_{23}^{-h}) E_h^{(2)} = 0, \quad (2.23\text{в}) \\
& - (C^{(2)} \chi_{21}^h - C^{(3)} \chi_{31}^h) E_0^{(1)} - (C^{(2)} \chi_{21}^0 - C^{(3)} \chi_{31}^0) E_h^{(1)} - (C^{(2)} \chi_{22}^h - C^{(3)} \chi_{32}^h) E_0^{(2)} + \\
& + \{(\delta_h - [\chi_{22}^0 C^{(2)2} + \chi_{33}^0 C^{(3)2}]) + C^{(2)} C^{(3)} (\chi_{23}^0 + \chi_{32}^0)\} E_h^{(2)} = 0. \quad (2.23\text{г})
\end{aligned}$$

Отличие системы уравнений (2.23) от хорошо известной основной системы динамической теории в случае скалярной восприимчивости среды состоит в наличии недиагональных элементов тензора ДП χ_{ij} . В предположении χ – скалярная величина, система (2.23) совпадает с традиционной основной системой уравнений динамической теории [68-73, 227, 229].

Как видно из (2.23), наличие недиагональных элементов тензора ДП вызывает взаимосвязь σ - и π -компонент электрического поля, отсутствующую в случае скалярной ДП среды.

Система основных уравнений имеет нетривиальное решение только в случае равенства нулю детерминанта этой системы

$$\det A = 0, \quad (2.24)$$

где A – матрица коэффициентов a_{ij} (2.25) (i – строка, j – столбец). Дисперсионное уравнение (2.24) позволяет с привлечением граничных условий для волновых векторов на границе раздела сред найти комплексные величины волновых векторов $\mathbf{q}_{0, h}$ в кристалле и, тем самым, рассмотреть процессы динамического дифракционного рассеяния РИ.

Как следует из (2.23), амплитуды проходящих и дифрагированных волн в кристалле связаны соотношениями:

$$E_{hj}^\sigma = R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma, \quad E_{hj}^\pi = R_{hj}^\pi E_{0j}^\pi, \quad E_{0j}^\pi = R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad (2.25)$$

где (диагональные элементы матрицы A зависят от ϵ_j)

$$R_{hj}^\sigma = [-c_{1j} + (c_{1j}^2 - 4c_{2j}c_{0j})^{1/2}]/[2c_{2j}],$$

$$R_{hj}^\pi = -[b_{21j} + b_{22j}R_{hj}^\sigma]/[b_{23} + b_{24j}R_{hj}^\sigma],$$

$$R_{0j}^{\sigma\pi} = -[a_{21} + a_{22j}R_{hj}^\sigma]/[a_{23} + a_{24j}R_{hj}^\pi],$$

и введены обозначения

$$b_{11j} = a_{11j}a_{23} - a_{21}a_{13}, \quad b_{12j} = a_{23}a_{12} - a_{22j}a_{13},$$

$$b_{13j} = a_{11j}a_{24} - a_{21}a_{14}, \quad b_{14j} = a_{12}a_{24} - a_{22j}a_{14},$$

$$\begin{aligned}
b_{21j} &= a_{31}a_{23} - a_{21}a_{33j}, & b_{22j} &= a_{32}a_{23} - a_{22j}a_{33j}, \\
b_{23} &= a_{31}a_{24} - a_{21}a_{34}, & b_{24j} &= a_{32}a_{24} - a_{22j}a_{34}, \\
c_{0j} &= b_{11j}b_{23} - b_{13j}b_{21j}, & c_{2j} &= b_{12j}b_{24j} - b_{14j}b_{22j}, \\
c_{1j} &= b_{11j}b_{24j} + b_{12j}b_{23} - b_{13j}b_{22j} - b_{21j}b_{14j}.
\end{aligned}$$

Вдали от условий резонанса, т.е. в том случае, когда недиагональными элементами тензора ДП можно пренебречь, соотношения (2.25) принимают вид

$$R_{hj}^{\sigma} = -a_{11j}/a_{12}, \quad R_{hj}^{\pi} = -a_{33j}/a_{34}, \quad R_0^{\sigma\pi} = 0,$$

что полностью совпадает с результатами традиционной динамической теории. Как уже отмечалось выше, для нахождения амплитуд проходящей и дифрагированной волн мало одной системы (2.23) – нужно еще использовать граничные условия: условия непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей **E** и **H**, а так же нормальных составляющих векторов электрической и магнитной индукции **D** и **B**.

С учетом соотношения (2.22) и $\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_0 + \mathbf{h}$, выражения для δ_0, δ_h примут вид (в приближении больших углов падения членами более высокого порядка малости ε^2 пренебрегаем):

$$\delta_0 = 2\gamma_0\varepsilon, \quad \delta_h = 2\gamma_{h0}\varepsilon - \alpha, \quad (2.26)$$

где $\gamma_0 = \cos(\mathbf{k}_0, \mathbf{n})$, $\gamma_{h0} = \cos(\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}, \mathbf{n})$ – направляющие косинусы для падающей и дифрагированной волн соответственно. Параметр $\alpha = 2(\theta - \theta_B)\sin 2\theta_B$ характеризует угловую отстройку падающего излучения от точного угла Брэгга θ_B . Если φ_0 – скольльзящий угол падения, тогда

$$\gamma_0 = \sin\varphi_0, \quad \gamma_{h0} = \gamma_0 - \psi_B. \quad (2.27)$$

Таким образом, для решения уравнений (2.23), (2.24) необходимо знать еще только тензор ДП.

Как было показано в [34, 35], в наиболее общем виде с учетом всех вкладов, возникающих как вблизи, так и вдали от краев поглощения, тензор ДП можно представить в виде

$$\chi_{ij} = (\chi_0 + \chi_0' + i\chi_0'')\delta_{ij} + \chi_{ij}^{an} + \chi_{ij}^{mag}, \quad (2.28)$$

где χ_0 вызван потенциальным (томсоновским) вкладом в диэлектрические свойства кристалла; χ_0' , χ_0'' - добавки, включающие в себя изотропную часть эффектов дисперсии и поглощения; χ_{ij}^{mag} вызван нерезонансным магнитным вкладом; а χ_{ij}^{an} – анизотропным резонансным вкладом. Для рентгеновских длин волн можно считать пространственную дисперсию кристалла слабой и воспользоваться разложением тензора ДП по волновым векторам падающей ($\mathbf{k}$) и рассеянной ($\mathbf{k}'$) (дифрагированной) волн [31] (см. (1.7) и (1.8)):

$$\chi_{ij}^{an}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{ij}(\omega) - i(\chi_{ijl}(\omega)k_l - \chi_{jil}(\omega)k'_l) + \chi_{ijnl}(\omega)k'_n k_l + \dots \quad (2.29)$$

Как уже было отмечено выше, в силу малости анизотропного вклада в тензор ДП, волновые векторы в разложении (2.29) можно считать волновыми векторами в вакууме и, тем самым, тензор ДП не зависит от величины аккомодации ε .

Таким образом, необходимо отметить, что в предлагаемом подходе к решению задачи динамической дифракции РИ, компоненты тензора ДП χ_{ij} могут быть вычислены, а затем считаются постоянным в дальнейших расчетах по динамической теории дифракции РИ.

Дисперсионное уравнение (2.24) в общем случае является уравнением четвертой степени относительно величины аккомодации ε , обладающим аналитическим решением в форме Декарта-Эйлера или Феррари [113, 250]. Тем самым, оно имеет четыре корня ε_j в комплексной плоскости и, следовательно, внутри кристалла могут распространяться четыре проходящие и четыре дифрагированные волны каждой поляризации с амплитудами $E^{\sigma,\pi}_{gj}$. При этом в случае толстого кристалла физический смысл имеют только решения, обладающие положительной мнимой частью $\text{Im } \varepsilon_j > 0$. На основании анализа, проведенного в [248] и подтвержденного численными решениями, только два корня уравнения (2.23) имеют положительную мнимую часть, а два – отрицательную.

§ 2.2. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в геометрии Брэгга

Рассмотрим задачу о дифракционном отражении плоской монохроматической волны $\mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ от идеального монокристалла в условиях резонансной дифракции. Излучение падает из вакуума под углом $\varphi_0 \gg \varphi_C$ ($\varphi_C = \arcsin(|\chi_0|^{1/2})$ – критический угол полного внешнего отражения) по отношению к поверхности так, что имеет место дифракционное отражение от атомно-кристаллических плоскостей, составляющих угол ψ по отношению к нормали $\mathbf{n}$, направленной вглубь кристалла вдоль оси z .

Поле в вакууме над поверхностью кристалла ($z \leq 0$) состоит из двух волн:

$$\mathbf{E}_{vac}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) + \mathbf{A}_h \exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}), \quad (2.30)$$

где A_0 и A_h – амплитуды падающей и дифрагированной волн, соответственно, $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_h| = k_0$, а $k_0 = 2\pi/\lambda$. Рентгеновская волна возбуждает в кристалле когерентную суперпозицию проходящей и дифрагированной волн

$$\mathbf{E}_{cr}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}) + \mathbf{E}_h \exp(i\mathbf{q}_h \mathbf{r}), \quad (2.31)$$

где $E_{0,h}$ – амплитуды, $\mathbf{q}_{0,h}$ – волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в кристалле. Амплитуды E_0, E_h в (2.31) удовлетворяют системе динамических уравнений (2.23), а величина ε определяется из уравнения (2.24).

Для определения амплитуд полей в (2.30, 2.31) нужно записать условия непрерывности тангенциальных компонент электрических и магнитных полей на границе кристалл-вакуум. В итоге получим систему уравнений:

$$A_0^\sigma = \sum_{j=1}^2 E_{0j}^\sigma, \quad A_h^\sigma = \sum_{j=1}^2 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma, \quad (2.32a, б)$$

$$A_0^\pi = \sum_{j=1}^2 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad A_h^\pi = \sum_{j=1}^2 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad (2.33a, б)$$

где верхний индекс σ отвечает σ -компоненте, а π – π -компоненте.

Пусть φ_h – угол выхода дифрагированного излучения в вакуум по отношению к поверхности, тогда z -проекция $k_{hz} = -k_0 \gamma_h$, где $\gamma_h = \sin \varphi_h$ ($\varphi_h > 0$). Ди-

фракционное отражение в область $z < 0$ (геометрия Брэгга) реализуется при таких углах скольжения φ_0 , что $\gamma_0 < \psi_B$, т.е. $\gamma_{h0} < 0$. Угол выхода φ_h при заданных углах φ_0 и ψ определяется выражением $\gamma_h = (\gamma_{h0}^2 + \alpha)^{1/2}$, где параметр α характеризует угловую отстройку падающего излучения от угла Брэгга, а условие $\alpha > -\gamma_{h0}^2$ задает допустимые отклонения $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ от точного угла Брэгга.

Решение системы (2.32, 2.33) для амплитуд дифрагированных волн имеет вид:

$$A_h^\sigma = \sum_{j=1}^2 R_{hj}^\sigma (T_j^\sigma A_0^\sigma + T_j^\pi A_0^\pi), \quad (2.34a)$$

$$A_h^\pi = \sum_{j=1}^2 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} (T_j^\sigma A_0^\sigma + T_j^\pi A_0^\pi). \quad (2.34б)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} T_1 &= 4\gamma_0^2 (R_{01}^{\sigma\pi} - R_{02}^{\sigma\pi}), & G_{1j} &= 2\gamma_0 R_{0j}^{\sigma\pi}, & G_{2j} &= 2\gamma_0, \\ T_1^\sigma &= -2\gamma_0 G_{12}/T_1, & T_1^\pi &= 2\gamma_0 G_{22}/T_1, \\ T_2^\sigma &= 2\gamma_0 G_{11}/T_1, & T_2^\pi &= -2\gamma_0 G_{21}/T_1. \end{aligned}$$

Соотношения (2.34) представляют собой решение задачи дифракционно-го отражения РИ от идеального кристалла в геометрии Брэгга и в случае диагонального тензора ДП (пропорционального скалярной восприимчивости среды), сводятся к соотношениям, полученным ранее в нерезонансной теории [70].

На рисунке 2.2 приведены угловые зависимости интенсивности σ - (*a*) и π -компонент (*b*) дифракционно-отраженной волны, рассчитанные для отражения (220) от монокристалла германия с углом скоса $\psi = 4^\circ$ для σ -поляризованной падающей волны, при угле скольжения $\varphi_0 = 50'$, который в 4 раза превышает критический угол полного внешнего отражения (для германия $\varphi_C = 12.78'$), от отстройки от точного условия Брэгга ($\theta_B = 22.648^\circ$). Здесь и далее, вычисление тензора ДП χ_{ij} проводится с учетом всех вкладов до КК включительно.

Как видно из рис. 2.2, угловые зависимости интенсивности π -компоненты дифракционно-отраженной волны повторяют особенности соответствующих угловых зависимостей σ -компонент, однако их интенсивность значительно (на

три порядка) ниже. Это объясняется тем, что для разрешенных отражений недиагональные компоненты тензора ДП, отвечающие за “перемешивание поляризаций”, много меньше диагональных компонент.

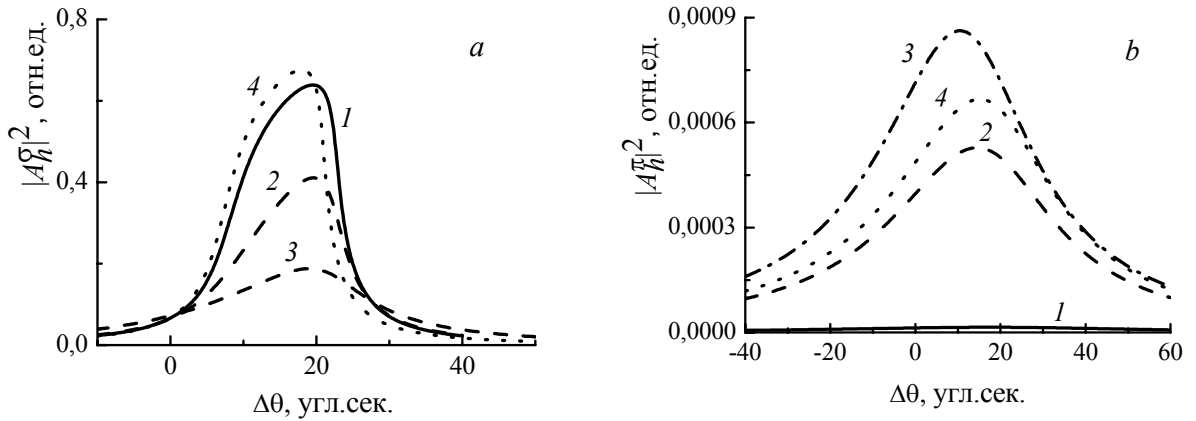


Рис. 2.2. Зависимость интенсивности σ - (а) и π -компонент (b) дифракционно-отраженной волны от идеального кристалла германия от угловой отстройки $\Delta\theta$ от угла Брэгга. Отражение Ge(220), $\Delta E = 0.6232$ кэВ ($\text{Ge}K_{\beta 1}$) (1), $\Delta E = 0.01$ кэВ (2), $\Delta E = 0$ кэВ (3) и $\Delta E = -0.015$ кэВ (4), $\varphi_0 = 50'$, $\psi = 4^\circ$, $\Delta E = E - E_K(\text{Ge})$. ΔE – отстройка энергии падающего излучения от энергии, соответствующей энергии K -края поглощения германия.

На рис. 2.2а приведены зависимости интенсивности дифракционно-отраженной волны для нескольких длин волн падающего излучения (ΔE – отстройка энергии падающего излучения от энергии, соответствующей энергии K -края поглощения германия). Видно, что при приближении к длине волны, соответствующей K -краю поглощения германия ($\lambda = 1.11664 \text{ \AA}$ (11.103 кэВ)), интенсивность дифракционно-отраженной волны уменьшается. Это объясняется тем фактом, около края поглощения возрастает коэффициент поглощения и, таким образом, уменьшается глубина проникновения излучения в вещество.

В то же время, при энергии падающего излучения меньшей, чем энергия, соответствующая краю поглощения, коэффициент поглощения уменьшается значительно более резко, чем при энергиях, больших энергии края поглощения, что приводит к более сильному увеличению интенсивности дифракционно-отраженной волны (кривые 4 на рис. 2.2).

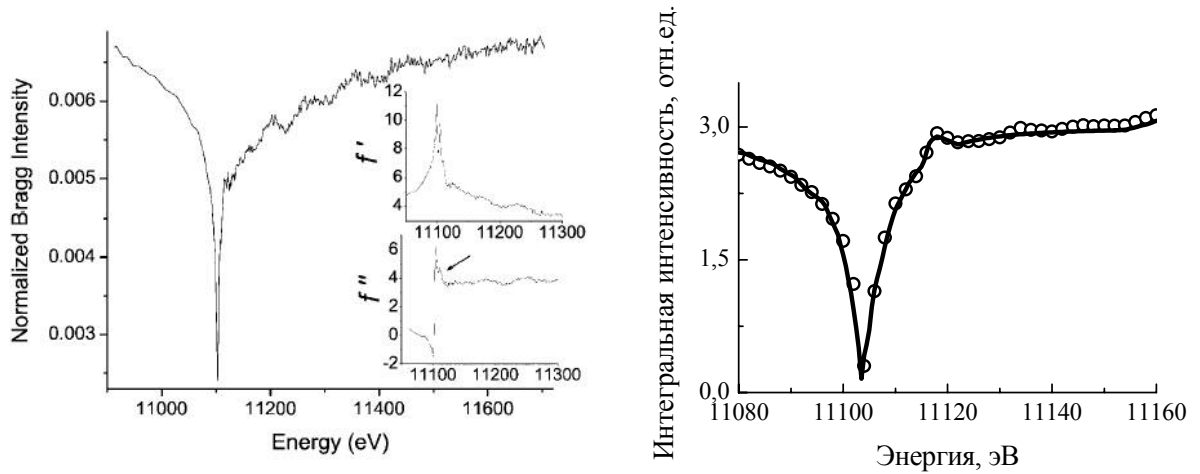


Рис. 2.3. Зависимость интегральной интенсивности дифракционно-отраженной волны от кристалла германия от энергии падающего излучения. Слева – экспериментальный результат [251], справа – сравнении экспериментальных результатов (точки) с результатами вычислений (сплошная линия). Отражение Ge(111).

На рис. 2.3 приведены зависимости интегральной (по угловой отстройке от точного угла Брэгга) интенсивности дифракционно-отраженной волны от кристалла Ge(111) в симметричной геометрии Брэгга от энергии падающего излучения (спектр *DAFS*). Расхождение полученных теоретических значений с экспериментальными результатами характеризовалось при помощи функционала невязки

$$X = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\left| I_i^{exp} - I_i^{calc} \right| / I_i^{exp} \right)^2}, \quad (2.35)$$

где N – число точек на экспериментальных зависимостях, i – номера точек, соответствующих различным энергиям падающего излучения). Видно, что результаты вычислений находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [251] ($X \approx 0.05$).

Рассмотрим частный случай дифракционного отражения РИ от совершенного монокристалла, обладающего кристаллической решеткой с кубической симметрией. В этом случае тензор ДП диагональный, а система уравнений (2.23) однородна относительно состояний поляризации. Для упрощения задачи учтем только главный ДД вклад в резонансную часть тензора ДП (2.29).

Таким образом, фурье-компоненты тензора ДП примут вид $\hat{\chi}^{0,\pm h} = \chi^{0,\pm h} \delta_{ij} + \chi_{ij}^{0,\pm h} \delta_{ij}$ ($i, j = 1-3$), где опущены верхние индексы dd у элементов χ_{ij} , а система уравнений динамической теории резонансной дифракции РИ (2.23) – вид

$$(\delta_0 - \chi^0)E_0^{(1)} - \chi_{11}^0 E_0^{(1)} - \chi^{-h} E_h^{(1)} - \chi_{11}^{-h} E_h^{(1)} = 0, \quad (2.36a)$$

$$- \chi^h E_0^{(1)} - \chi_{11}^h E_0^{(1)} + (\delta_h - \chi^0)E_h^{(1)} - \chi_{11}^0 E_h^{(1)} = 0, \quad (2.36б)$$

$$(\delta_0 - \chi^0)E_0^{(2)} - \chi_{22}^0 E_0^{(2)} - C^{(2)} \chi^{-h} E_h^{(2)} - C^{(2)} \chi_{22}^{-h} E_h^{(2)} = 0, \quad (2.36в)$$

$$C^{(2)} \chi^h E_0^{(2)} - C^{(2)} \chi_{22}^h E_0^{(2)} + (\delta_h - \chi^0)E_h^{(2)} - (\chi_{22}^0 C^{(2)2} - \chi_{33}^0 C^{(3)2})E_h^{(2)} = 0, \quad (2.36г)$$

что приводит нас к простому аналитическому выражению для корней ε_i уравнений (2.36а, 2.36б) (σ -поляризация):

$$\varepsilon_{1,2} = [\{\eta^0(1-b) - \alpha b\} \pm \{[\eta^0(1+b) + \alpha b]^2 - 4b\eta^h \eta^{-h}\}^{1/2}] / 4\gamma_0, \quad (2.37)$$

где $\eta^{0,\pm h} = \chi^{0,\pm h} + \chi_{11}^{0,\pm h}$, а $b = \gamma_0/|\gamma_{h0}|$ – фактор асимметрии. Видно, что если параметр

$$\Delta = \eta^0 \eta^0 - \eta^h \eta^{-h} = 0, \quad (2.38)$$

то при точном выполнении условия Брэгга ($\alpha = 0$) корень ε_2 обращается в нуль, и одна из волн будет распространяться без поглощения. Ситуации, в которых для одного из корней $\text{Im}\varepsilon_j = 0$, будем называть случаями аномального прохождения, в нерезонансной рентгеновской дифракции получившем название эффекта Бормана. Ранее в [77-79, 252-256] исследовался эффект аномального прохождения γ -квантов и нейтронов, резонансно взаимодействующих с ядрами в кристалле (эффект Кагана-Афанасьева).

Амплитудный коэффициент дифракционного отражения для геометрии Брэгга в рассматриваемом случае определяется выражением $R_{1,2} = (2\gamma_0 \varepsilon_{1,2} - \eta^0)/\eta^{-h}$, и кривая дифракционного отражения в резонансной дифракции вдали от условий резонанса (поглощение мало), также имеет вид пика с практически плоской вершиной в области углов $\Delta\theta_0 - \Delta\theta_B \leq \Delta\theta \leq \Delta\theta_0 + \Delta\theta_B$, где выражение под знаком квадратного корня в (2.28) отрицательно [69, 72].

$$\Delta\theta_0 = -\text{Re}(\chi^0)(1+b)/2b\sin 2\theta_B - \text{Re}(\chi_{11}^0)(1+b)/2b\sin 2\theta_B \quad (2.39)$$

– смещение брэгговского максимума от угла θ_B в результате преломления рентгеновского излучения, а $\Delta\theta_B = \text{Re}(\{\eta^h \eta^{-h}\}^{1/2})/b^{1/2} \sin 2\theta_B$ – полуширина кривой дифракционного отражения на половине высоты. Второе слагаемое в выражении (2.39) описывает дополнительное смещение брэгговского максимума за счет эффектов резонансной дифракции РИ.

В случае сильного поглощения в среде выражение для квадрата модуля амплитудного коэффициента дифракционного отражения в области углов $\Delta\theta_0 - \Delta\theta_B \leq \Delta\theta \leq \Delta\theta_0 + \Delta\theta_B$ принимает вид

$$|R|^2 \times (4|\eta^{-h}|^2) = (\xi_r^2 + W_r^2)(\eta_r^{-h2} + \eta_i^{-h2}) + (\xi_i^2 + W_i^2)(\eta_r^{-h2} + \eta_i^{-h2}) + 2(\xi_r W_i - \xi_i W_r)(\eta_r^{-h2} - \eta_i^{-h2}) - 4(\xi_r W_r - \xi_i W_i) \eta_r^{-h} \eta_i^{-h}, \quad (2.40)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \eta^{-h} &= \eta_r^{-h} + i\eta_i^{-h}, & \xi &= \eta^0(1+b) + \alpha b = \xi_r + i\xi_i, \\ W &= W^{1/2}, \\ p_r &= \xi_r^2 - \xi_i^2 - 4b\Phi_r, & p_i &= 2\xi_r \xi_i - 4b\Phi_i, \\ \Phi_r &= \eta_r^h \eta_r^{-h} - \eta_i^h \eta_i^{-h}, & \Phi_i &= \eta_r^h \eta_i^{-h} - \eta_i^h \eta_r^{-h}, \\ W_r &= [(1/2)(p_r^2 + p_i^2) + p_r]^{1/2}, & W_i &= [(1/2)(p_r^2 + p_i^2) - p_r]^{1/2}. \end{aligned}$$

Таким образом, интенсивность дифрагированной волны становится меньше единицы и уменьшается с увеличением коэффициента поглощения излучения в среде (рис. 2.2a). В случае нерезонансной дифракции РИ выражение (2.40) сводится к формуле Захариасена для коэффициента отражения [229, 69]. В случае слабого поглощения ($\text{Im}(\eta^0) = \text{Im}(\eta^h) = \text{Im}(\eta^{-h}) = 0$) из выражения (2.40) следует, что $|R|^2 = b$, а интенсивность дифрагированной волны в области брэгговского максимума $I_h = |R|^2/b = 1$, т.е. кривая дифракционного отражения имеет плоскую вершину.

Возникает вопрос: возможна ли ситуация, при которой параметр Δ (2.38) обращается в нуль или хотя бы достигает своего минимального значения? В качестве примера на рис. 2.4 приведены расчетные энергетические зависимости действительной и мнимой частей параметра Δ для отражения Ge(224) вблизи K -края поглощения германия. Вычисления проводились при помощи программы *FDMNES* для рассеивающей области Ge, состоящей из 100 атомов [197].

Видно, что при энергии падающего РИ, на несколько электронвольт меньшей энергии K -края поглощения, параметр Δ принимает свое минимальное значение. Таким образом, действительно можно говорить о том, что на левом краю K -края поглощения Ge возможно наблюдение эффекта аномального прохождения.

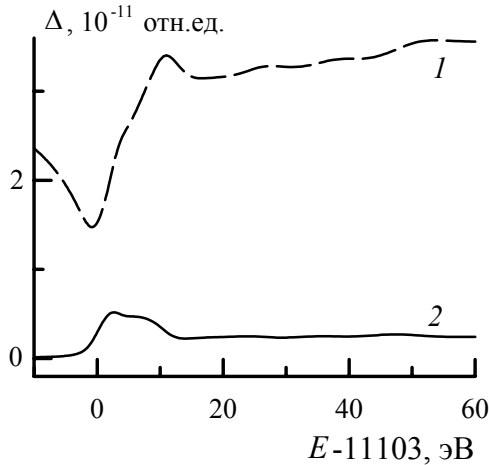


Рис. 2.4. Энергетическая зависимость действительной (пунктирная линия 1) и мнимой (сплошная линия 2) части параметра Δ (2.37) для “запрещенного” отражения (224) в кристалле германия вблизи K -края поглощения Ge ($E_K = 11103$ эВ).

В разложении (2.29) тензора ДП было сделано предположение, что, в силу малости анизотропного вклада, тензор ДП не зависит от аккомодации ε . Иными словами, в рассмотренной нами задаче легко могут быть также учтены и вклады более высоких порядков. Для этого под фурье-компонентами $\chi_{ii}^{0,\pm h}$ будем понимать не только ДД, но и ДК, КК и т.д. вклады (2.29):

$$\chi_{ij}^{0,\pm h} = \chi_{ij}^{dd0,\pm h} - i(\chi_{ijl}^{0,\pm h} k_l - \chi_{jil}^{0,\pm h} k_l') + \chi_{ijnl}^{0,\pm h} k_n' k_l + \dots \quad (2.41)$$

Таким образом, выражения (2.37 – 2.40) также остаются верными и при учете вкладов высших порядков с учетом сделанного замечания (2.41).

До настоящего момента рассмотрение “запрещенных” отражений в резонансной дифракции РИ проводилось только в кинематическом приближении теории дифракции.

Характерным параметром, определяющим область применимости кинематического приближения [68, 105], является длина первичной экстинкции $L_{ext} \approx \lambda(\gamma_0|\gamma_{h0}|)^{1/2}/(\pi|\chi_{11}^h|)$. Кинематическая теория применима, если расстояния, проходимые в кристалле и падающей, и дифрагированной волнами, много меньше L_{ext} (так, например, для разрешенного отражения Ge(220) при энергии

падающего излучения 11.103 кэВ, что соответствует K -краю поглощения германия, $L_{ext} = 0.65$ мкм). В случае “запрещенных” отражений $|\chi_{11}^h| \rightarrow 0$, длина первичной экстинкции возрастает, и этот факт позволяет исследовать кристаллы значительных (1–10 мм) размеров (например, для “запрещенного” отражения Ge(600) при энергии падающего излучения 11.103 кэВ $L_{ext} \approx 3.01$ мм). Однако количественного сравнения результатов, получаемых в рамках кинематической и динамической теорий до настоящего времени не проводилось.

Для ответа на этот вопрос рассмотрим дифракционное отражение РИ от кристаллической плоскопараллельной пластинки конечной толщины d при больших углах скольжения падающего излучения относительно поверхности. Поле в вакууме над поверхностью кристалла ($z \leq 0$) в этом случае определяется выражением (2.30). Как уже отмечалось выше, дисперсионное уравнение (2.24) является уравнением четвертой степени, и при рассмотрении поля в кристаллической пластинке нужно учитывать все корни:

$$\mathbf{E}_{cr}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^4 [\mathbf{E}_{0j} \exp(i\mathbf{q}_{0j}\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{hj} \exp(i\mathbf{q}_{hj}\mathbf{r})], \quad (2.42)$$

где $E_{0,h}$ – амплитуды, $\mathbf{q}_{0,h}$ – волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в кристалле. Поле в вакууме “под кристаллом” состоит только из проходящей волны с амплитудой $\mathbf{B}_0$ и волновым вектором $\mathbf{k}_0$, однако, для удобства, волновой вектор этой волны будем обозначать $\mathbf{b}_0$ ($\mathbf{b}_0 = \mathbf{k}_0$):

$$\mathbf{E}_{vac}^{(2)}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 \exp(i\mathbf{b}_0\mathbf{r}). \quad (2.43)$$

Граничные условия на “входной” поверхности кристалла примут вид

$$A_0^\sigma = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma, \quad A_h^\sigma = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma, \quad (2.44a, б)$$

$$A_0^\pi = \sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad A_h^\pi = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad (2.45a, б)$$

а граничные условия на “выходной” поверхности кристаллической пластинки – вид:

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma g_{0j} = B_0^\sigma f_0, \quad \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma g_{hj} = 0, \quad (2.46a, б)$$

$$\sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^{\sigma} g_{0j} = B_0^{\pi} f_0, \quad \sum_{j=1}^4 R_{hj}^{\pi} R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^{\sigma} g_{hj} = 0, \quad (2.47a, б)$$

где введены обозначения $g_{0(h)j} = \exp\{iq_{0(h)j}d\}$, $f_0 = \exp\{ib_{0z}d\}$.

Решение системы (2.44 – 2.47) для амплитуд дифрагированных и прошедших волн примет вид

$$A_h^{\sigma} = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^{\sigma} (T_j^{\sigma} A_0^{\sigma} + T_j^{\pi} A_0^{\pi}), \quad A_h^{\pi} = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^{\pi} R_{0j}^{\sigma\pi} (T_j^{\sigma} A_0^{\sigma} + T_j^{\pi} A_0^{\pi}) \quad (2.48a, б)$$

$$B_0^{\sigma} = \sum_{j=1}^4 (T_j^{\sigma} A_0^{\sigma} + T_j^{\pi} A_0^{\pi}) \frac{g_{0j}}{f_0}, \quad B_0^{\pi} = \sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} (T_j^{\sigma} A_0^{\sigma} + T_j^{\pi} A_0^{\pi}) \frac{g_{0j}}{f_0} \quad (2.48в, з)$$

где введены следующие обозначения:

$$T_1 = R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21}, \quad G_{3j} = -R_{3j}/R_{33}, \quad G_{4j} = R_{43}G_{3j} + R_{4j},$$

$$T_1^{\sigma} = R_{22}/T_1, \quad T_1^{\pi} = -R_{12}/T_1, \quad T_2^{\sigma} = -R_{21}/T_1, \quad T_2^{\pi} = R_{11}/T_1,$$

$$T_3^{\sigma(\pi)} = G_{31}(g_{h1}/g_{h3})T_1^{\sigma(\pi)} + G_{32}(g_{h2}/g_{h3})T_2^{\sigma(\pi)},$$

$$T_4^{\sigma(\pi)} = G_{41}(g_{h1}/g_{h4})T_1^{\sigma(\pi)} + G_{42}(g_{h2}/g_{h4})T_2^{\sigma(\pi)},$$

$$R_{1j} = 1 + G_{3j}(g_{hj}/g_{h3}) + G_{4j}(g_{hj}/g_{h4}), \quad R_{3j} = R_{hj}^{\pi} R_{0j}^{\sigma\pi} + R_{4j} R_{04}^{\sigma\pi} R_{h4}^{\pi},$$

$$R_{2j} = R_{0j}^{\sigma\pi} + R_{03}^{\sigma\pi} G_{3j}(g_{hj}/g_{h3}) + R_{04}^{\sigma\pi} G_{4j}(g_{hj}/g_{h4}), \quad R_{4j} = -R_{hj}^{\sigma}/R_{h4}^{\sigma}.$$

На рис. 2.5 приведены угловые зависимости интенсивности σ -компоненты дифракционно-отраженной волны, рассчитанные для “запрещенного” отражения 600 от монокристалла германия для σ -поляризованной падающей волны ($\lambda = 1.11664 \text{ \AA}$ (11.103 кэВ)) в симметричной геометрии Брэгга от отстройки от точного условия Брэгга ($\theta_B = 36.306^\circ$).

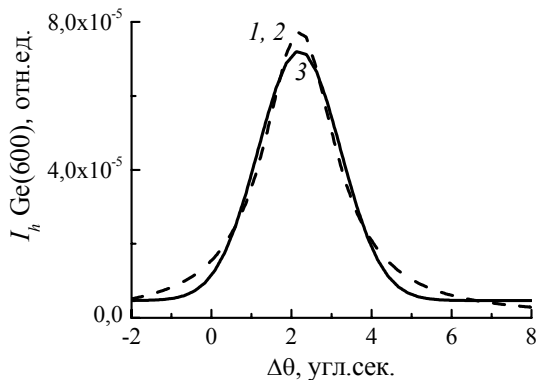


Рис. 2.5. Зависимости интенсивности σ -компоненты дифракционно-отраженной волны от идеального кристалла германия от угловой отстройки $\Delta\theta$ от угла Брэгга. Динамическая теория для полубесконечного кристалла (1) и для кристаллической пластинки толщиной $d = 1$ мм (2), кинематическое приближение (3). Отражение Ge(600), $\lambda = 1.11664 \text{ \AA}$.

Как видно из рис. 2.5 результаты, полученные в рамках кинематической

теории и динамической теории для кристаллической пластинки, находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом.

На рис. 2.6 приведены зависимости интегральной (по угловой отстройке от точного угла Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 600 в германии (размер образца 5x5x1 мм) в симметричной геометрии Брэгга от энергии падающего излучения.

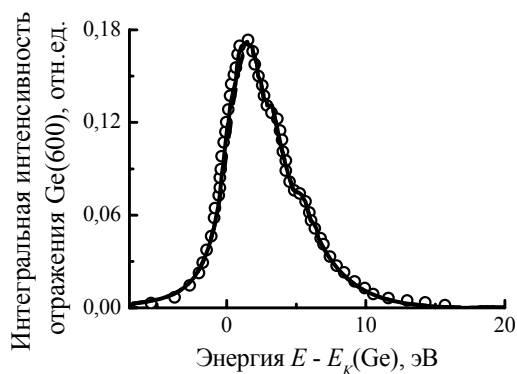


Рис. 2.6. Экспериментальная [155] (точки) и расчетные (сплошная линия – динамическое, пунктирная линия – кинематическое [112] приближение) зависимости интегральной интенсивности термоиндуцированного “запрещенного” отражения 600 в кристалле германия от энергии падающего излучения.

Как видно из рис. 2.6, экспериментальные результаты находятся в полном соответствии с расчетными результатами, выполненными в рамках динамической и кинематической теории ($X_{\text{дин}} \approx 0.06$, $X_{\text{кин}} \approx 0.07$).

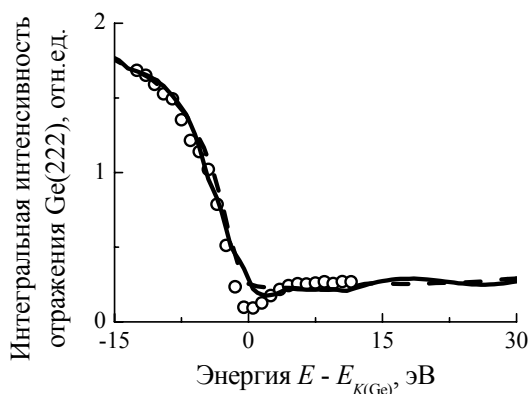


Рис. 2.7. Экспериментальная [206] (точки) и расчетные (сплошная линия – динамическое, пунктирная линия – кинематическое приближение) зависимости интегральной интенсивности отражения 222 германия от энергии падающего излучения .

На рис. 2.7 приведены зависимости интегральной (по угловой отстройке от точного угла Брэгга) интенсивности дифракционно-отраженной волны от кристалла Ge(222) в симметричной геометрии Брэгга от энергии падающего излучения. Видно, что результаты вычислений при помощи динамической теории находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [206] и результатами кинематической теории ($X_{\text{дин}} \approx 0.13$, $X_{\text{кин}} \approx 0.14$).

Худшее соответствие теоретических и экспериментальных результатов

для отражения Ge(222) объясняется тем фактом, что при вычислениях интенсивности отражения Ge(600) учитывались ДД и ДК вклады в тензор ДП, в то время как при вычислении интенсивности отражения Ge(222) учитывался только ДД вклад в тензор ДП. Как будет показано далее, учет вкладов высших порядков в тензор ДП уменьшает расхождение теоретических и экспериментальных результатов.

Таким образом, значительно более простое кинематическое приближение теории дифракции действительно можно использовать для описания “запрещенных” отражений в резонансной дифракции рентгеновского излучения.

§ 2.3. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в геометрии Лауэ. Эффект Бормана

Рассмотрение эффекта Бормана (аномального прохождения) РИ проводится в геометрии Лауэ, поэтому сначала рассмотрим задачу о дифракционном отражении плоской монохроматической волны $E_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ от идеального кристалла конечной толщины d в условиях резонансной дифракции.

Поле в вакууме над поверхностью кристалла состоит из одной падающей волны с амплитудой A_0 :

$$E_{vac}(\mathbf{r}) = A_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}). \quad (2.49)$$

Рентгеновская волна возбуждает в кристалле когерентную суперпозицию проходящей и дифрагированной волн. Как уже неоднократно отмечалось выше, дисперсионное уравнение (2.26) в этом случае является уравнением четвертой степени, и при рассмотрении поля в кристаллической пластинке нужно учитывать все корни дисперсионного уравнения:

$$E_{cr}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^4 [E_{0j} \exp(i\mathbf{q}_{0j} \mathbf{r}) + E_{hj} \exp(i\mathbf{q}_{hj} \mathbf{r})], \quad (2.50)$$

где $E_{0,h}$ – амплитуды, $\mathbf{q}_{0,h}$ – волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в кристалле. Поле в вакууме “под кристаллом” состоит из проходящей волны с амплитудой $\mathbf{B}_0$ и волновым вектором $\mathbf{b}_0$ и дифрагированной волны с

амплитудой $\mathbf{B}_h$ и волновым вектором $\mathbf{b}_h$:

$$\mathbf{E}_{vac}^{(2)}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 \exp(i\mathbf{b}_0 \mathbf{r}) + \mathbf{B}_h \exp(i\mathbf{b}_h \mathbf{r}). \quad (2.51)$$

В геометрии Лауэ волновые векторы волн в вакууме связаны соотношениями: $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{b}_0| = |\mathbf{b}_h| = k_0$, $k_{0z} = b_{0z} = \gamma_0 k_0$, $b_{hz} = \gamma_h k_0$, где $\gamma_0 = \sin \varphi_0$, $\gamma_h = \sin \varphi_h$, а φ_0 – скользящий угол падения относительно входной поверхности, φ_h – угол выхода дифрагированного излучения в вакуум по отношению к “выходной” поверхности кристалла, а $k_0 = 2\pi/\lambda$. Отличительной особенностью геометрии Лауэ является тот факт, что $\gamma_{h0} = \cos(\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}, \mathbf{n}) > 0$.

Введем обозначения $f_{0(h)} = \exp\{ib_{0(h)z}d\}$, $g_{0(hj)} = \exp\{iq_{0(h)jz}d\}$ и учтем связь между амплитудами дифрагированных и проходящих волн в кристалле (2.27). В этом случае граничные условия непрерывности тангенциальных компонент электрических и магнитных полей на границе вакуум-кристалл и кристалл-вакуум примут вид:

$$A_0^\sigma = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma, \quad 0 = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma, \quad (2.52a, \bar{b})$$

$$A_0^\pi = \sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad 0 = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad (2.52b, z)$$

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma g_{0j} = B_0^\sigma f_0, \quad \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma g_{hj} = B_h^\sigma f_h, \quad (2.53a, \bar{b})$$

$$\sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma g_{0j} = B_0^\pi f_0, \quad \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma g_{hj} = B_h^\pi f_h, \quad (2.53b, z)$$

а решение системы граничных условий (2.52, 2.53) для амплитуд дифрагированных и прошедших волн – вид

$$B_0^\sigma = R_{32}A_0^\sigma + R_{31}A_0^\pi, \quad B_0^\pi = R_{42}A_0^\sigma + R_{41}A_0^\pi, \quad (2.54a, \bar{b})$$

$$B_h^\sigma = R_{52}A_0^\sigma + R_{51}A_0^\pi, \quad B_h^\pi = R_{62}A_0^\sigma + R_{61}A_0^\pi, \quad (2.54b, z)$$

где введены обозначения

$$G_{4j} = -R_{hj}^\sigma/R_{h4}^\sigma, \quad G_{3j} = -[R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} + R_{h4}^\pi R_{04}^{\sigma\pi} G_{4j}]/[R_{h3}^\pi R_{03}^{\sigma\pi} + R_{h4}^\pi R_{04}^{\sigma\pi} G_{4j}],$$

$$F_{4j} = G_{4j} + G_{43}G_{3j}, \quad T_0 = P_{11}P_{22} - P_{21}P_{12},$$

$$P_{1r} = 1 + G_{3r} + F_{4r}, \quad P_{2r} = R_{0r}^{\sigma\pi} + R_{03}^{\sigma\pi}G_{3r} + R_{04}^{\sigma\pi}F_{4r}, \quad P_{3r} = (g_{0r} + g_{03}G_{3r} + g_{04}F_{4r})/f_0,$$

$$P_{4r} = (R_{0r}^{\sigma\pi}g_{0r} + R_{03}^{\sigma\pi}g_{03}G_{3r} + R_{04}^{\sigma\pi}g_{04}F_{4r})/f_0,$$

$$P_{5r} = (R_{0r}^{\sigma} g_{hr} + R_{0r}^{\sigma} g_{h3} G_{3r} + R_{0r}^{\sigma} g_{h4} F_{4r})/f_h,$$

$$P_{6r} = (R_{hr}^{\pi} R_{0r}^{\sigma\pi} g_{hr} + R_{h3}^{\pi} R_{03}^{\sigma\pi} g_{h3} G_{3r} + R_{h4}^{\pi} R_{04}^{\sigma\pi} g_{h4} F_{4r})/f_h, \quad r = 1, 2$$

$$T_{uv} = (-1)^v (Q_{u1} Q_{v2} - Q_{u2} Q_{v1}), \quad R_{uv} = T_{uv}/T_0, \quad u = 3, 4; v = 1, 2,$$

$$T_{wv} = (-1)^v (P_{w1} Q_{v2} - Q_{w2} Q_{v1}), \quad R_{wv} = T_{wv}/T_0, \quad w = 5, 6; v = 1, 2.$$

Еще больше задача упрощается при рассмотрении дифракционного отражения РИ от совершенного монокристалла, обладающего кристаллической решеткой с кубической симметрией при больших углах скольжения. Как уже отмечалось в части 2.2, в этом случае фурье-компоненты тензора диэлектрической поляризуемости примут вид $\tilde{\chi}^{0,\pm h} = \chi^{0,\pm h} \delta_{ij} + \chi_{ij}^{0,\pm h} \delta_{ij}$ ($i, j = 1-3$), а $\chi_{ij}^{0,\pm h}$ определяется выражением (2.41). Основная система уравнений динамической теории примет вид (2.36), где волны с разными состояниями поляризации разделяются, дисперсионное уравнение становится уравнением второй степени, его решения определяются выражением (2.37), а в кристалле распространяются только две проходящие и две дифрагированные волны.

В случае симметричной дифракции ($b = -1$) выражение для величин аккомодации еще упрощается и принимает вид

$$\varepsilon_{1,2} = [\{2\eta^0 - \alpha\} \pm \{\alpha^2 + 4\eta^h \eta^{-h}\}^{1/2}]/4. \quad (2.55)$$

В соответствии с (2.50) (в кристалле распространяются только две волны!), каждое из волновых полей затухает по мере прохождения вглубь кристалла со своим интерференционным коэффициентом поглощения μ [70, 71]

$$\mu_{1,2} = (2\pi/\lambda) \text{Im}(\varepsilon_{1,2}). \quad (2.56)$$

Таким образом, одно из волновых полей будет ослабляться с коэффициентом меньшим, чем нормальный коэффициент поглощения $\mu_{1,2} = (\pi/\lambda) \text{Im}(\eta^0)$, а другое – с большим. При этом волновое поле, соответствующее меньшему коэффициенту поглощения, имеет такое пространственное распределение, что на атомные плоскости приходятся узлы суммарного поля, что и объясняет физическую природу уменьшения поглощения – эффекта Бормана.

Впервые эффект Бормана в резонансной дифракции рентгеновского излучения экспериментально наблюдался С.П.Коллинзом с соавторами [73-76] в

симметричной геометрии Лауэ для отражения 008 в кубических кристаллах железо-иттриевого ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ – YIG) и гадолиний-галлиевого ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ – GGG) гранатов (пространственная группа $Ia\bar{3}d$).

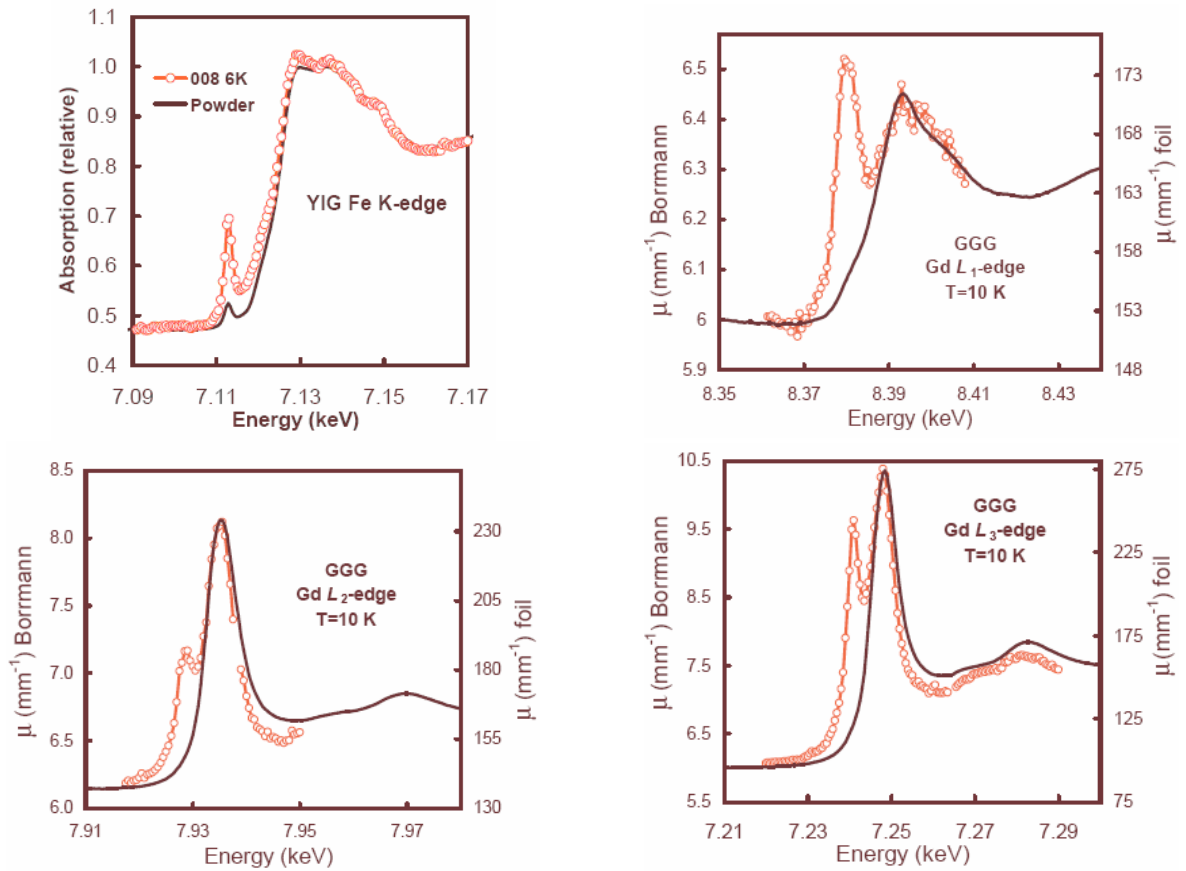


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента поглощения без учета дифракции (сплошная линия) и с учетом дифракции для отражения 008 (точки) в кристаллах YIG (K-край поглощения Fe) и GGG (L_1 -, L_2 -, L_3 -края поглощения Gd) от энергии падающего излучения [74].

Эксперимент по наблюдению эффекта Бормана в кристалле GGG проводился на линии 16.3 SRS Daresbury Laboratory, а в кристалле YIG – на линии ID16 Diamond Light Source [74]. Образцами служили пластинки GGG и YIG толщиной 0.57 мм и 0.5 мм соответственно, так что бы выполнялось условие $\mu t > 10$, где t – толщина пластинки, μ – коэффициент поглощения. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.8.

Структуры типа граната были выбраны для исследования эффекта Бормана потому, что тяжелые сильно поглощающие атомы в этих кристаллах образуют равноотстоящие друг от друга плоскости (рис. 2.9). Падающее РИ возбу-

ждает внутри кристалла суммарное волновое поле (положительная амплитуда электрического поля показана на рис. 2.9 красным, отрицательная – синим, нулевая – бесцветная).

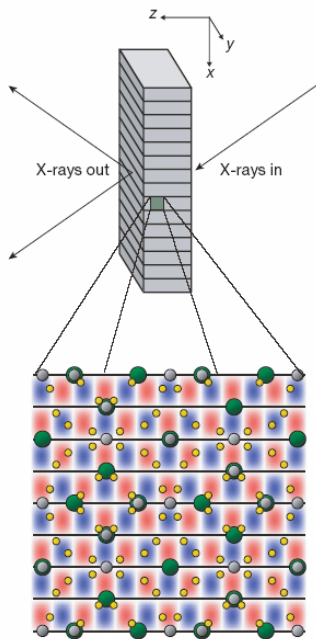


Рис. 2.9. Схематичное представление структуры полного поля в кристаллах граната.

Сильно поглощающие атомы – Ga/Fe (серые точки на рис. 2.9) и Gd/Y (зеленые) находятся в точках с нулевой амплитудой поля, но максимальным градиентом изменения поля. В то же самое время слабо поглощающие атомы О (желтые) находятся в точках с ненулевой амплитудой поля. Таким образом, обычно доминирующий ДД механизм поглощения (в данном случае в него дают вклад только атомы кислорода) уменьшается и становится сопоставимым с постоянным КК вкладом в поглощение, что приводит к возникновению дополнительной структуры краев поглощения и проявлению заметного максимума в предкраевой области.

На рис. 2.10 представлены нормированные результаты вычисления коэффициента поглощения

$$\mu = -(1/t)\log(I/I_0), \quad (2.57)$$

где t – толщина кристалла, I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего через кристалл излучения $|B_0^\sigma|^2$, а вычисление B_0^σ проводится при помощи выражения (2.54a). Как отмечалось ранее, предварительно вычислялся тензор ДП для идеального кристалла без учета колебаний атомов

около их положения равновесия (т.е. при $0K$) с учетом всех вклады до КК включительно.

Видно, что результаты вычисления находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента. Так как эксперимент проводился при конечных температурах, неизбежно присутствовали тепловые колебания атомов, что приводит к смещению атомов из узлов и пучностей поля и проявляется в увеличении коэффициента поглощения относительно идеального случая (экспериментальные значения выше теоретических, что наиболее ярко заметно на хвостах кривых).

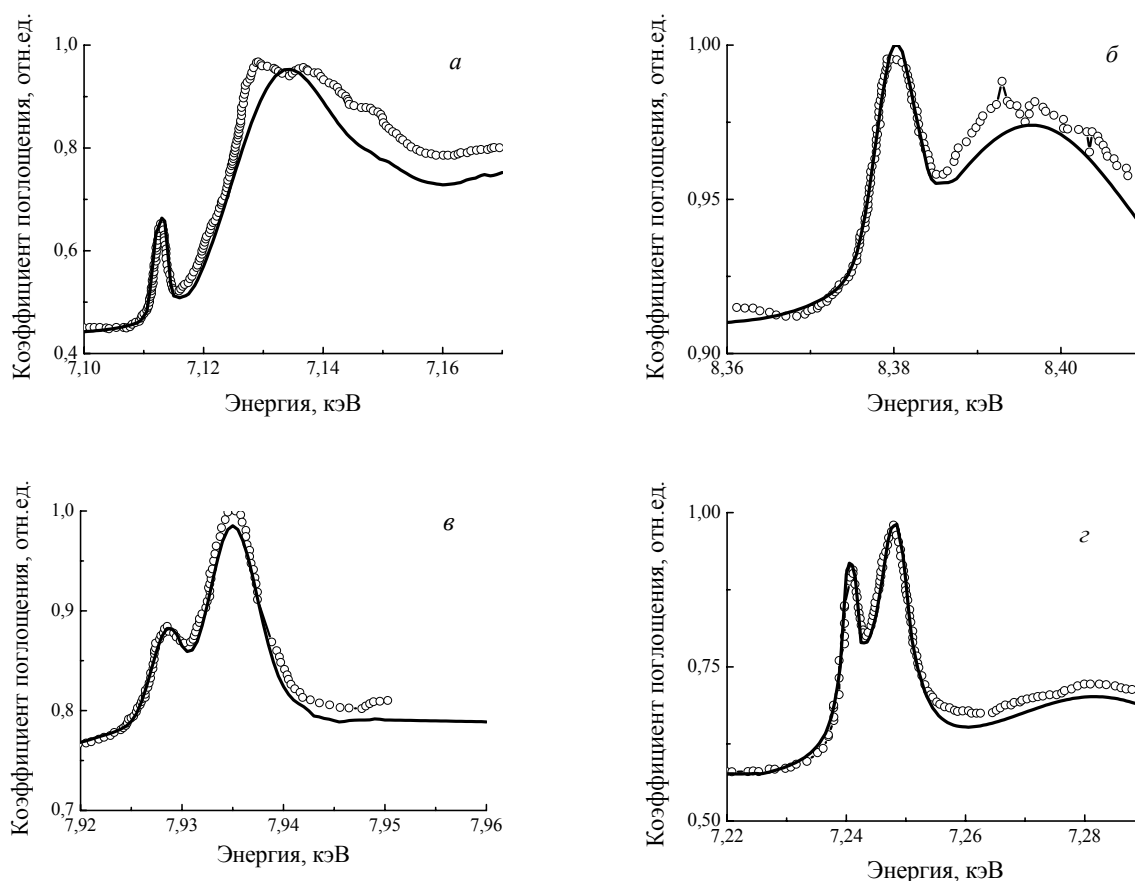


Рис. 2.10. Экспериментальная [74] (точки) и расчетная (сплошная линия) зависимости коэффициента поглощения вблизи края поглощения для отражения 008 в кристаллах YIG (толщина 0.5 мм) (а – K -край поглощения Fe) и GGG (толщина 0.57 мм) (б – L_1 -, в – L_2 -, г – L_3 -край поглощения Gd) от энергии падающего излучения.

На рис. 2.11 приведены зависимости ДД и КК вкладов в коэффициент поглощения (ДК вклад в коэффициент поглощения для кубически симметричных

кристаллов равен нулю) с учетом дифракции для отражения 008 в кристаллах YIG и GGG от энергии падающего РИ. Видно, что в этом случае величины ДД и КК вкладов сопоставимы по величине, а положение и величина максимума КК вклада соответствует максимуму полного коэффициента поглощения в предкраевой области.

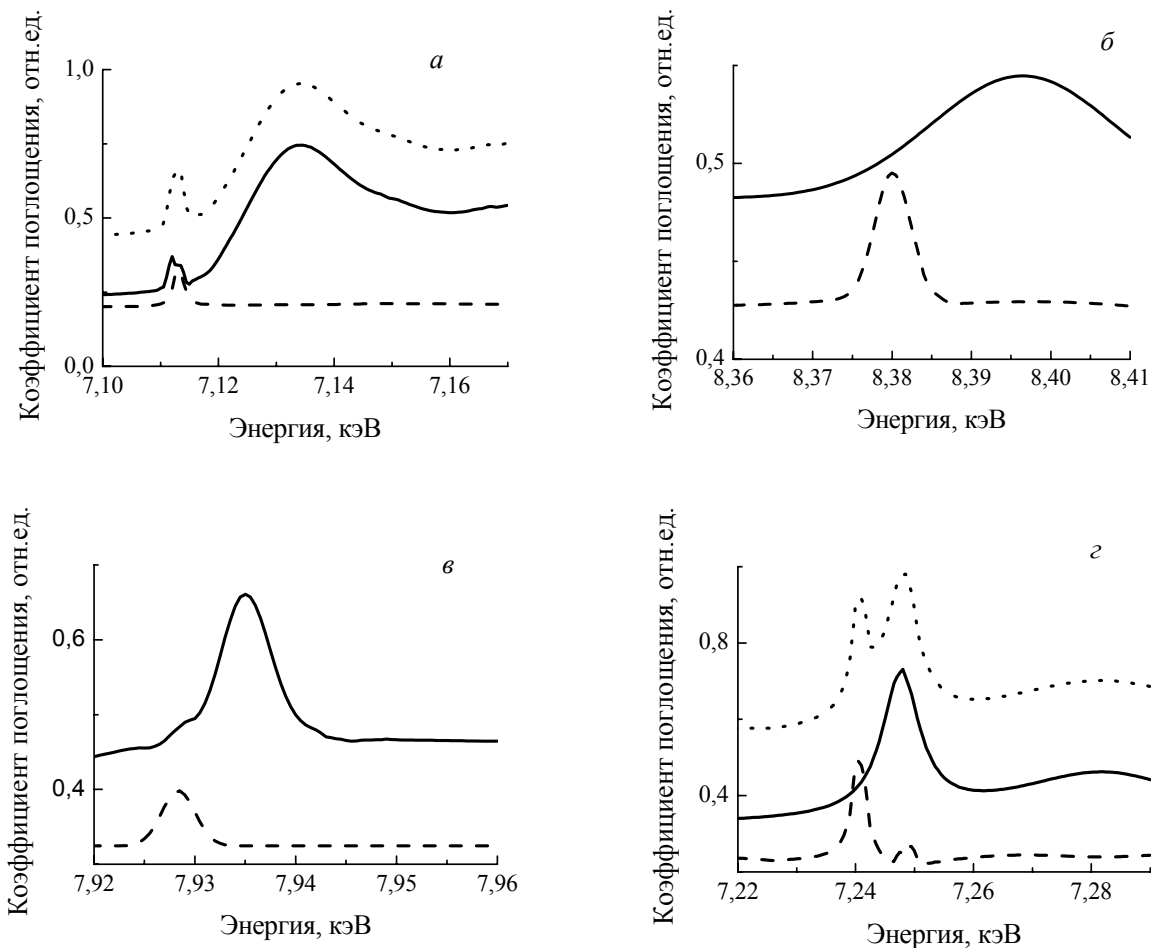


Рис. 2.11. Расчетные зависимости ДД (сплошная линия), КК (пунктирная линия) вкладов и полного коэффициента поглощения (штриховая линия) с учетом дифракции для отражения 008 в кристаллах YIG (а – К-край поглощения Fe) и GGG (б – L_1 -, в – L_2 -, г – L_3 -край поглощения Gd) от энергии падающего РИ.

Таким образом, в данном случае действительно происходит резкое (на 1-2 порядка) уменьшение ДД вклада в коэффициент поглощения РИ, что соответствует поглощению атомов кислорода. В то же самое время, в КК механизм дает вклад поглощение на тяжелых атомах. Это заметным образом проявляется на энергетической зависимости коэффициента поглощения РИ и легко может быть определено экспериментально, что позволяет нам исследовать, например, $3d$

состояния в переходных металлах по K -краям коэффициента поглощения и $4f$ состояния в редкоземельных элементах по L -краям коэффициента поглощения.

§ 2.4. Основные результаты и выводы

В настоящей главе впервые была развита теория динамической дифракции в компланарных геометриях Брэгга и Лауэ в случае двухволновой резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в анизотропной кристаллической среде.

Развитие динамической теории резонансной дифракции РИ существенно расширяет возможности использования метода резонансной дифракции. Например, новым мощным инструментом для исследования природы предкраевых пиков в ближней тонкой структуре края поглощения РИ является метод исследования спектра поглощения при одновременном выполнении условий дифракции, что подтверждается на основе интерпретации первых экспериментов по наблюдению эффекта аномального прохождения (Бормана) в резонансной дифракции РИ. Так как КК вклад в общий коэффициент поглощения увеличивается в спектрах поглощения в условиях дифракции, этот способ значительно выигрывает по сравнению со способами, где предлагается проводить сравнение слабых пиков в традиционных спектрах XANES. Изучение КК вклада в поглощение важно для исследования свойств основного состояния вещества, например $3d$ переходных металлов и соединений лантанидов.

Вместе с этим, для описания “запрещенных” отражений в резонансной дифракции РИ можно успешно использовать кинематическое приближение теории дифракции, что впервые было теоретически обосновано на основе развитой теории.

Так же следует отметить, что решение задачи динамической резонансной дифракции РИ в анизотропной среде представляет собой значительные трудности, в первую очередь связанные с необходимостью вычисления компонент тензора ДП среды при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения атомов, входящих в состав исследуемого вещества.

Глава 3.

“ЗАПРЕЩЕННЫЕ” ОТРАЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ГЕРМАНИЯ

Германий, элемент IV-ой группы с кубической гранецентрированной решеткой типа алмаза, – один из самых важных для технического прогресса элементов, наряду с кремнием и даже раньше его ставший важнейшим полупроводниковым материалом. Элемент был предсказан Д.И.Менделеевым (как экакремний) в 1871 году и открыт в 1885 году немецким химиком К.Винклером при анализе минерала аргиродита Ag_8GeS_6 .

Эра германия началась в 1942 году, когда было установлено, что в радиолокационных системах часть электронных ламп выгодно заменять полупроводниковыми детекторами. Изучение этого ранее нигде не применявшегося элемента способствовало развитию науки в целом и, прежде всего, физики твердого тела. А значение полупроводниковых приборов – диодов, транзисторов, термисторов, тензорезисторов, фотодиодов и других – для развития радиоэлектроники и техники в целом хорошо известно.

Во второй половине 60-х годов прошлого века началось постепенное вытеснение германия кремнием и арсенидом галлия. Однако до сих пор германий широко используется в микроэлектронике и, более того, является незаменимым при изготовлении некоторых полупроводниковых приборов [257-259].

В настоящее время германий широко применяется для производства оптических элементов инфракрасной оптики, работающей преимущественно в диапазоне длин волн от 8 до 14 мкм: линзы, призмы, окна датчиков, тепловизионные камеры для приборов ночного видения, противопожарные системы и системы пассивного тепловидения. Благодаря высокому показателю преломления и низкой оптической дисперсии, германий применяется в изготовлении широкоугольных объективов камер и оптического волокна [260].

Чисто резонансные брэгговские отражения типа $0kl$ ($k + l = 4n + 2$) в кристалле германия привлекли особое внимание после того как были предложены два механизма их возбуждения, ДК [141] и индуцированный тепловыми коле-

баниями ДД [132]. Последний обусловлен искажениями тетраэдрической симметрии окружения атомов вследствие тепловых смещений. В настоящее время эти отражения подробно исследованы экспериментально как при комнатной температуре [147, 156], так и в широком температурном интервале [155,157]. Очень сильная зависимость интенсивности этих отражений от температуры подтверждает теоретические выводы о том, что ТАРФ содержит и температурно-независимый ДК [147] вклад, и резко меняющийся с температурой ТМИ вклад [132, 201].

Вместе с этим, как уже неоднократно отмечалось выше, именно чисто резонансные отражения содержат уникальную информацию не только о пространственном распределении электронной или спиновой плотности (дальний порядок), но и о локальном окружении резонансного рассеивающего атома (ближний порядок). Изучение локальной атомной структуры вещества в свою очередь важно и для прикладных исследований как базис для создания новых полупроводниковых материалов для наноэлектроники.

§ 3.1. Экспериментальное наблюдение “запрещенных” отражений в кристалле германия

Впервые “запрещенные” отражения, вызванные тепловыми колебаниями атомов в кристалле германия, экспериментально наблюдались в 2001 году К.Ишидой, Дж.Кокубуном и В.Е.Дмитриенко на Photon Factory (Цукуба, Япония) [155] и в 2002 году А.Кирфелем и В.Е.Дмитриенко в HASYLAB@DESY (Гамбург, Германия) [157].

Образцом служила пластинка монокристалла германия, вырезанного вдоль направления (001), размером 5x5x1 мм. С одной стороны в пластинке было сделано отверстие диаметром 0.5 мм для установки термопары, позволяющей контролировать температуру образца во время эксперимента. Эксперимент проводился в симметричной геометрии Брэгга при энергии падающего излучения, близкой к K -краю поглощения германия ($E_K = 11.103$ кэВ) с шагом 1 эВ.

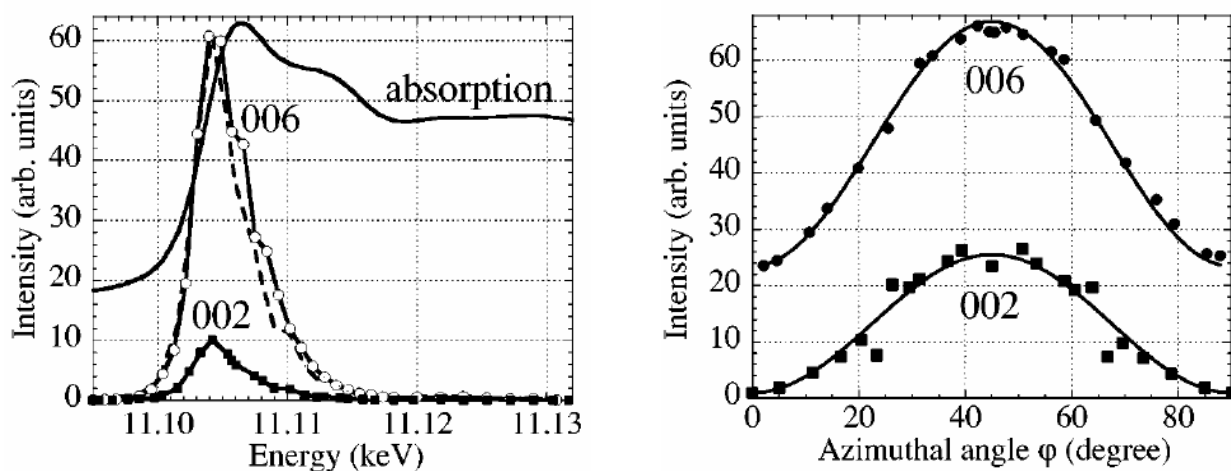


Рис. 3.1. Экспериментальная энергетическая (слева) и азимутальная (справа) зависимости интегральной интенсивности “запрещенных” ТМИ отражений 002 и 006 в кристалле германия вблизи K -края поглощения германия [155].

Энергетические спектры интегральной (по отклонению от угла Брэгга) интенсивности и азимутальная зависимость интенсивности измеренного отражения 006 в кристалле германия приведены на рис. 3.1, а температурная зависимость интегральной (по отклонению от угла Брэгга и энергии падающего излучения) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в германии в широком температурном интервале, составленная из результатов всех проведенных экс-

периментов, приведена на рис. 3.2.

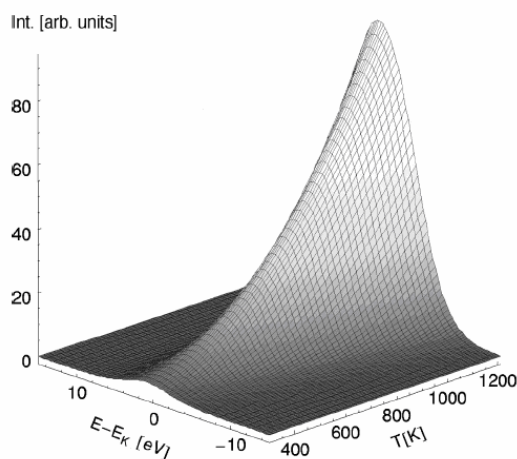


Рис. 3.2. Экспериментальная энергетическая и температурная зависимости интегральной (по отстройке от точного угла Брэгга) интенсивности отражения 006 в кристалле германия [157]. По осям отложены температура, энергия падающего излучения и интегральная интенсивность отражения 006.

Как видно из рис. 3.2, интенсивность “запрещенного” отражения 006 растет с увеличением температуры, в отличие от обычных брэгговских отражений, интенсивность которых убывает с ростом температуры в соответствии с фактором Дебая-Валлера [105].

§ 3.2. Феноменологическое описание термоиндуцированных отражений в кристалле германия

Известно, что существуют “запрещенные” отражения, вызванные ангармонизмом и анизотропией тепловых колебаний атомов и асферичностью электронной плотности [261-263]. Эти эффекты не нарушают погасаний, связанных с плоскостями скольжения и винтовыми осями. Напротив, тепловое движение может создавать анизотропию АРФ, в результате чего указанные погасания снимаются.

При резонансном рассеянии РИ ТАРФ существенно зависит от локального окружения резонансного атома, которое влияет на волновые функции возбужденного состояния (тогда как волновые функции внутренних оболочек не подвержены влиянию окружения). Из экспериментальных данных известно, что небольшие атомные смещения атомов окружения могут существенно повлиять на вид ТАРФ [34, 35].

Искажения локального окружения зависят от разностей смещений резонансного ($\mathbf{u}(0)$) и окружающих его атомов ($\mathbf{u}(N)$, $N = 1, 2, \dots$) из положений рав-

новесия. Предполагая смещения атомов малыми, можно написать следующее разложение для атомного фактора [157]:

$$f_{ij}^s = f_{ij}^{s0} + \sum_N f_{ijm}^s(N) u_m(N), \quad (3.1)$$

где суммирование ведется по всем атомам, дающим вклад в анизотропию s -го АРФ, f_{ij}^{s0} – ТАРФ s -го атома в отсутствии смещений атомов из положения равновесия, а $f_{ijm}^s = \partial f_{ij}^s / \partial u_m(N)$ – частная производная ТАРФ s -го атома в несмещенном положении, т.е. при $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}(1) = \mathbf{u}(2) = \dots = 0$. Зная смещения резонансных атомов и атомов окружения, можно найти изменение ТАРФ.

Тепловые движения атомов нарушают симметрию локального атомного окружения. Тензор f_{ij} определяется электронной подсистемой кристалла, которая следует за атомными движениями (т.н. адиабатическое приближение). Так как время электронного рассеяния $\sim 10^{-15}$ с значительно меньше характерного времени тепловых колебаний $\sim 10^{-13}$ с, то резонансное рассеяние РИ происходит на моментальной конфигурации атомов. Таким образом, в процессе резонансного рассеяния атомные смещения можно считать фиксированными, а f_{ij} зависит от моментальной атомной конфигурации, так как если бы она была статической. Величина тензора f_{ij} все время меняется в процессе теплового колебания, поэтому моментальная симметрия тензора соответствует симметрии моментальной атомной конфигурации.

Структурную амплитуду $F_{ij}(\mathbf{H})$ надо усреднить по тепловым колебаниям, т.е. по всем возможным смещениям $\mathbf{u}(s) = \mathbf{r}^s - \mathbf{r}_0^s$ атома в элементарной ячейке:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = \sum_s \left\langle f_{ij}^s(\mathbf{r}^s) \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}^s) \right\rangle, \quad (3.2)$$

где $\mathbf{r}^s$ и $\mathbf{r}_0^s$ описывают положение смещенного s -го атома и его положение равновесия, а $\mathbf{H}$ – вектор обратной решетки.

Предполагая малым скалярное произведение $\mathbf{H}\mathbf{u}(s)$, представим $\exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}^s\}$ в виде

$$\exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}^s\} = [1 + i\mathbf{H}\mathbf{u}(s) - (1/2)(\mathbf{H}\mathbf{u}(s))^2 + \dots] \exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}_0^s\}. \quad (3.3)$$

Таким образом, после усреднения по тепловым колебаниям СА содержит корреляционные функции $\langle u_m(0)u_n(0) \rangle$ и $\langle u_m(N)u_n(0) \rangle$, т.е. автокорреляционную и

корреляционную функции, а линейные члены вида $\langle u_m(N) \rangle$ исчезают при усреднении. При этом рассматривается только тот случай, когда $f_{ij}^{0,s}$ обращается в нуль вследствие симметрии. Ненулевой вклад от анизотропии ТАРФ, вызванной тепловыми колебаниями, возникает благодаря перекрестным членам $\mathbf{Hu}$ и более высоких степеней по $\mathbf{Hu}$, то есть важны как вызванная тепловыми колебаниями анизотропия, так и атомные смещения.

Если падающее РИ имеет вектор поляризации $\mathbf{e}_\alpha$, а в дифрагированной волне измеряется поляризация $\mathbf{e}_\beta$, то интенсивность “запрещенных” отражений определяется соотношением (1.12).

Следовательно, благодаря анизотропии ТАРФ, вызванной тепловыми колебаниями атомов, при энергии падающего излучения, близкой к энергии края поглощения какого-либо атома вещества, возможно возникновение дополнительных отражений, индуцированных тепловыми колебаниями. Анизотропия ТАРФ снимает погасания частного типа для высокосимметричных положений, но не влияет на погасания общего типа, так как колеблющийся атом покидает положение с высокой симметрией, и большую часть времени проводит в положении с более низкой симметрией.

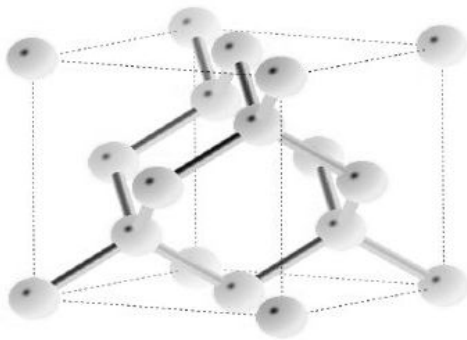


Рис. 3.3. Кристаллическая структура германия.

Германий представляет собой кристалл, симметрия которого описывается группой $Fd\bar{3}m$, а атомы занимают положение $8(a)$ с симметрией $\bar{4}3m$ (рис. 3.3). Группа $\bar{4}3m$ – кубическая, поэтому соответствующий ей тензор второго ранга изотропен $f_{ij} \sim \delta_{ij}$, и резонансное рассеяние происходит так же, как и нерезонансное. Согласно [264] эта группа допускает существование симметричного тензора третьего ранга f_{ijk} , который может являться источником “запрещенного” отражения [141]. Эти отражения, как и все обсуждаемые в дальнейшем, наблю-

даются в тех узлах обратной решетки, где СА обращается в нуль благодаря тому, что атомы германия, занимающие положения 1 – (000) и 2 – ($1/4, 1/4, 1/4$), рассеивают излучение в противофазе.

ТСА для отражений $0kl$ ($l = 2n, k + l = 4n + 2$) в кристалле германия имеет вид:

$$F_{ij}(0kl, l = 2n, k + l = 4n + 2) = 4(f_{ij}^1 - f_{ij}^2), \quad (3.4)$$

где f_{ij}^1 – ТАРФ атома германия с координатами (000), f_{ij}^2 – ТАРФ атома германия с координатами ($1/4, 1/4, 1/4$). Видно, что она обращается в нуль, если $f_{ij} \sim \delta_{ij}$, и, таким образом, в диполь-дипольном приближении “запрещенные” отражения не возникают. Однако так как атомы 1 и 2 связаны инверсией, $f_{ijk}^1 = -f_{ijk}^2$, т.е. СА становится отличной от нуля, и появляется “запрещенное” отражение, обусловленное ДК механизмом рассеяния [141].

Аналогичная ситуация возникает, когда рассматривается моментальная конфигурация, в которой атомы занимают положения с некубической симметрией. В этом случае дипольный вклад в ТАРФ не изотропен, а описывается тензором $f_{ij}(\mathbf{u}^s)$ и, как показано в [131, 132], именно перекрестный член типа $if_{ij}(\mathbf{u}^s)H_m u_m^s$, усредненный по моментальным атомным конфигурациям, и приводит к появлению “запрещенных” отражений типа $0kl$ ($l = 2n, k + l = 4n + 2$) вблизи края поглощения германия.

Если резонансный рассеивающий атом занимает положение с кубической симметрией, то $f_{jkl}^{1s} = f^1 T_{jkl}$, где $T_{jkl} = \mathbf{e}_j^1 \mathbf{e}_k^2 \mathbf{e}_l^3$, а $\mathbf{e}_j^1, \mathbf{e}_k^2, \mathbf{e}_l^3$ – правая тройка единичных векторов, совпадающая с осями кристалла, f^1 – неизвестный коэффициент. Тензор T отличен от нуля в группах 23 и $43m$, причем ненулевыми являются компоненты $T_{xyz} = T_{yzx} = T_{zxy} = T_{xzy} = T_{zyx} = T_{yxz} = 1$ ($T_{xyz} \circlearrowleft = 1$). Так как для кубической симметрии $\langle u_j u_k \rangle = \delta_{jk} \langle \mathbf{u}^2 \rangle / 3$, то, в предположении, что ТАРФ s -го атома зависит только от смещений этого атома, получим $\langle f_{jk}(\mathbf{r}^s) \exp\{i\mathbf{H}\mathbf{r}^s\} \rangle = if^1 T_{jkl} H_l \langle \mathbf{u}^2 \rangle / 3$, а атомный рассеивающий фактор в германии в приближении, что смещается только резонансный атом, примет вид [131, 132]

$$\hat{f}(0kl, l=2n, k+l=4n+2) = \frac{16}{3} \pi i f^1 \langle \mathbf{u}^2 \rangle \begin{pmatrix} 0 & l & k \\ l & 0 & 0 \\ k & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

ТАРФ пропорционален как $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$, так и H_l , при этом неизвестный феноменологический коэффициент f^1 одинаков для всех ТМИ отражений и не зависит от температуры, но существенно зависит от энергии падающего излучения.

На основании полученных выражений можно провести качественную оценку температурного эффекта. Так как для появления дополнительной анизотропии важны только относительные атомные смещения, то акустическая фононная ветвь, в которой элементарная ячейка колеблется как единое целое, не будет давать вклада в анизотропию. В простейшем случае можно считать, что каждый атом движется независимо от других атомов, занимающих среднее положение, и при вычислении $\langle u_i u_k \rangle$ надо учитывать только оптические фононы.

В кристалле германия частота оптических фононов ω_0 слабо зависит от волнового вектора [265]. Для оценки примем $\omega_0 = \text{const} = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В этом случае $\langle u_i^2 \rangle \sim (\hbar/2M\omega_0) \text{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T)$, где M – масса атома германия, а при высоких температурах справедливо соотношение $\langle u_i^2 \rangle \sim (9\hbar^2 T/2Mk_B \theta_D)$, где θ_D – температура Дебая для германия. Таким образом, амплитуда ТМИ отражений пропорциональна T и $\mathbf{H}$. С учетом вкладов высших порядков вместо $iH_m \langle u_l^s u_m^s \rangle$ надо записать $\langle u_l^s \exp\{iH_m u_m^s\} \rangle = -i(\partial/\partial H_l) \langle \exp\{iH_m u_m^s\} \rangle = -i(\partial/\partial H_l) \exp\{-H_m H_n i \langle u_m^s u_n^s \rangle / 2\} = iH_m \langle u_l^s u_m^s \rangle \exp\{-H_m \times H_n i \langle u_m^s u_n^s \rangle / 2\}$. Таким образом, необходимо добавить фактор ДВ и, следовательно, амплитуда рассеяния перестает расти с температурой и вектором обратной решетки, достигая максимума при $\mathbf{H}^2 \sim 1/\langle \mathbf{u}^2 \rangle$.

В [155] было показано, что температурная зависимость роста интенсивности “запрещенных” отражений является результатом деструктивной интерференции между вкладами от рассеяния с обычной температурной зависимостью типа ДВ (ДК и многоволновой вклады) и ТМИ вкладом. Указанная зависимость хорошо описывается функцией вида $I = |A(E) + B(E) \text{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T)|^2$, где $A(E)$ и $B(E)$ являются функциями, зависящими от энергии падающего излучения, а их температурное поведение описывается фактором ДВ. Хорошее согла-

сие феноменологической модели с экспериментом показывает, что развитый феноменологический подход достаточно верно описывает рассматриваемое физическое явление.

§ 3.3. Численное моделирование температурной зависимости и спектров термоиндуцированных отражений в кристалле германия

Хотя феноменологический подход является достаточно эффективным и позволяет описать основные черты явлений, возникающих при резонансной дифракции РИ, тем не менее, он не позволяет сделать главное: рассчитать энергетическую структуру спектров поглощения и дифракции. Для этого необходимо проведение численных расчетов резонансных ТАРФ, основанных на микроскопической квантовомеханической теории.

Как отмечалось выше, резонансный ТАРФ зависит от относительного смещения атомов, а для его вычисления необходимо знать автокорреляционную функцию $\langle u_m(0)u_n(0) \rangle$ и корреляции смещений между ближайшими соседями $\langle u_m(N)u_n(0) \rangle$.

В кристалле германия из симметрии положения атома $\bar{4}3m$ получим $\langle u_m(0)u_n(0) \rangle = \langle u_x(0)u_x(0) \rangle \delta_{mn} = (1/3)\langle \mathbf{u}^2 \rangle \delta_{mn}$, где $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ – среднеквадратичное смещение, которое может быть определено из фактора ДВ для разрешенных отражений. Тензоры $\langle u_m(N)u_n(0) \rangle$ обладают симметрией $3m$, симметричны относительно перестановки индексов $\langle u_m(N)u_n(0) \rangle = \langle u_n(N)u_m(0) \rangle$ и, таким образом, могут быть выражены через тензор $\langle u_m(1)u_n(0) \rangle$ с использованием преобразований группы $\bar{4}3m$.

Таким образом, существуют две независимые компоненты $\langle u_x(1)u_x(0) \rangle$ и $\langle u_y(1)u_x(0) \rangle$. Эти компоненты были вычислены как функции температуры для кремния и германия [266].

Тензоры третьего ранга $f_{jkm}(N)$ симметричны по первым двум индексам: $f_{jkm}(N) = f_{kjm}(N)$. Они обладают симметрией $3m$ и, следовательно, должны иметь четыре независимые компоненты [264]. Все эти тензоры связаны с тензором

$f_{jkm}(1)$ преобразованиями симметрии группы $\bar{4}3m$. Рассмотрим тензор $f_{jkm}(1)$. Все его 27 компонент ненулевые. Ось третьего порядка направлена вдоль $[111]$, следовательно, тензор должен быть инвариантен относительно циклической перестановки осей x, y и z . Кроме того, благодаря диагональным плоскостям отражения, он должен быть инвариантен относительно перестановок $x \leftrightarrow y, y \leftrightarrow z, z \leftrightarrow x$. С учетом всех этих перестановок соотношения между компонентами тензора примут следующий вид:

$$\begin{aligned} f_{xxx} &= f_{yyy} = f_{zzz}, & f_{xyz} &= f_{yzx} = f_{zxy}, \\ f_{xxy} &= f_{xxz} = f_{yyx} = f_{yyz} = f_{zzx} = f_{zzy}, \\ f_{xyx} &= f_{xyy} = f_{yzy} = f_{yzz} = f_{zxx} = f_{zxx}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где компоненты $f_{xxx}, f_{xyz}, f_{xxy}, f_{xyx}$ будут считаться независимыми параметрами.

Пусть рассеивающим является атом германия с номером 0, занимающий узел с координатами (000), а четыре его ближайших соседа занимают узлы $\mathbf{a}_s$ с координатами в долях ячейки $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}), (-\frac{1}{4} -\frac{1}{4} \frac{1}{4}), (-\frac{1}{4}\frac{1}{4} -\frac{1}{4}), (\frac{1}{4} -\frac{1}{4} -\frac{1}{4})$. Будем учитывать тепловые смещения лишь рассеивающего атома и его ближайших соседей и вычислим ТАРФ для атома с номером 0. При этом ограничимся рассмотрением $00l$ ($l = 4n + 2$) “запрещенных” отражений (ось z направлена вдоль переданного импульса, вектор обратной решетки $\mathbf{H}$ имеет координаты $(0,0,H_z)$) и запишем лишь не исчезающие после усреднения слагаемые:

$$f(0)_{ij}^{\mathbf{H}} = \left\langle -iH_z u_z(0) \left[\frac{\partial f_{ij}}{\partial u_k(0)} u_k(0) + \sum_{N=1}^4 \frac{\partial f_{ij}}{\partial u_k(N)} u_k(N) \right] \right\rangle. \quad (3.7)$$

Используя общесимметричные соотношения

$$\frac{\partial f_{xy}(1)}{\partial z(1)} + \frac{\partial f_{xy}(2)}{\partial z(2)} + \frac{\partial f_{xy}(3)}{\partial z(3)} + \frac{\partial f_{xy}(4)}{\partial z(4)} = 4 \frac{\partial f_{xy}(1)}{\partial z(1)}, \quad \frac{\partial f_{xy}(i)}{\partial x(i)} = \frac{\partial f_{xy}(i)}{\partial y(i)}$$

и связь между корреляторами $\langle u_z(0)u_x(0) \rangle = \langle u_z(0)u_y(0) \rangle = 0$, для единственной независимой компоненты рассматриваемого тензора получим соотношение

$$f(0)_{xy}^{\mathbf{H}} = \left\langle -iH_z u_z(0) \left[\frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(0)} u_z(0) + 4 \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(1)} u_z(1) + 8 \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_x(1)} u_x(1) \right] \right\rangle,$$

или

$$f(0)_{ij}^{\mathbf{H}} = -iH_n \left[\frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(0)} \overline{u_z(0)^2} + 4f_{xyz} \left(\overline{u_x(1)u_x(0)} - \overline{u_x(0)^2} \right) + \right. \\ \left. + 8f_{xyx} \overline{u_x(1)u_y(0)} \right] T_{ijn}, \quad (3.8)$$

где учтено, что через направление, соединяющее центральный атом с ближайшим соседом проходит ось 3-го порядка и плоскость симметрии $(-1 \ 1 \ 0)$, а T_{ijn} – тензор 3-его ранга, обладающий симметрией $\bar{4}$.

Окружение атома из второй подрешетки германия получается из окружения атома первой подрешетки инверсией и сдвигом на $\frac{1}{4}$ главной диагонали ($f_{ijk}^1 = -f_{ijk}^2$). Таким образом, для ТМИ компоненты ТСА отражения $00l$ получим выражение:

$$F_{ij}^{\mathbf{H}} = -8iT_{ijn}H_n \left[\frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(0)} \overline{u_z(0)^2} + 4f_{xyz} \left(\overline{u_x(1)u_x(0)} - \overline{u_x(0)^2} \right) + \right. \\ \left. + 8f_{xyx} \overline{u_x(1)u_y(0)} \right]. \quad (3.9)$$

Так как тензор T_{ijn} является симметричным по всем индексам, причем $T_{xyz\circ} = 1$, а все остальные компоненты равны нулю, то только две компоненты f_{xyz} и f_{xyx} дают вклад в “запрещенные” отражения, а ТСА пропорциональна корреляционным функциям и должна сильно зависеть от температуры.

Выражение (3.9) удобно переписать, используя средние квадраты относительных смещений параллельного $u_{\parallel}^2$ и перпендикулярного $u_{\perp}^2$ связи между атомами в положениях $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ (атом 1) и (000) (атом 0) ($\langle |\mathbf{u}(1) - \mathbf{u}(0)|^2 \rangle = u_{\parallel}^2 + u_{\perp}^2$), тогда [266]

$$u_{\parallel}^2 = 2\langle u_x^2(0) \rangle - 2\langle u_x(1)u_x(0) \rangle - 4\langle u_x(1)u_y(0) \rangle,$$

$$u_{\perp}^2 = 4\langle u_x^2(0) \rangle - 4\langle u_x(1)u_x(0) \rangle + 4\langle u_x(1)u_y(0) \rangle,$$

и для ТМИ вклада в СА получим

$$F_{xy}^{TMI}(00l, l = 4n + 2) = -8iH_z \left[\left(\frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(0)} + 4 \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(1)} \right) \overline{u_z(0)^2} - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(1)} - \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_x(1)} \right) \overline{u_{\perp}^2} - \frac{2}{3} \left(2 \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_x(1)} + \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_z(1)} \right) \overline{u_{\parallel}^2} \right] = \\ = H_z \left[A(E) \overline{u_z(0)^2} + B(E) \overline{u_{\perp}^2} + C(E) \overline{u_{\parallel}^2} \right] \quad , \quad (3.10)$$

а полное выражение для ненулевой компоненты СА примет вид

$$F_{xy}(00l, l = 4n + 2) = F_{xy}^{TMI}(00l, l = 4n + 2) + F_{xy}^{dq}, \quad (3.11)$$

где второе слагаемое описывает ДК вклад в ТСА.

Первое слагаемое в (3.10) описывает ТМИ аномальное рассеяние, связанное с движением рассеивающего атома относительно всей остальной неподвижной решетки, атомы которой находятся в положениях равновесия, тогда как остальные два слагаемых дают амплитуду, возникающую из-за деформации ближайшего окружения относительно этого “центрального” атома.

Так как для отражения 006 в кристалле германия ТСА содержит только компоненту $F_{xy}(\mathbf{H})$, то интенсивность “запрещенного” отражения может быть вычислена по формуле

$$I(006) \sim |F_{xy}(006)|^2 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta_B, \quad (3.12)$$

где φ – азимутальный угол, θ_B – угол Брэгга, равный 36.35° для отражения 006 при энергии падающего излучения, соответствующей энергии K -края поглощения германия. Таким образом, интенсивность пропорциональна квадрату модуля тензорной компоненты (3.10).

Для наиболее строго расчета величины обсуждаемого эффекта целесообразно провести моделирование моментальных атомных конфигураций, соблюдая некоторые физические условия (в частности, корреляторы смещений должны соответствовать известным из экспериментальных измерений величинам), а затем усреднить по всем возможным конфигурациям. Однако на первом этапе ограничимся более простой задачей. А именно, выбрав достаточно большую рассеивающую область, содержащую 147 атомов Ge, проведем смещение только одного атома, находящегося в положении (000). Размер области определялся из условия, что при дальнейшем увеличении числа атомов, участвующих в процессах перерассеяния, т.е. числа атомов в рассеивающей области, не происходит сколько-нибудь существенное ($\leq 1\%$) изменение полученных результатов.

В [201] для вычисления интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германии вблизи K -края поглощения был предложен метод, основанный непосредственно на использовании выражения (3.10). Вычисление тензор-

ных компонент в (3.10) проводилось как с помощью FDMNES, так и с помощью программы XKDQ, разработанной в Южном Федеральном Университете [267, 268]. Обе программы используют одноэлектронный метод многократного рассеяния в формализме функций Грина. При расчетах использовалось *MT*-приближение для кристаллического потенциала.

В XKDQ атомные электронные плотности вычисляются по Герману-Скиллману [189] с использованием локального спин-независимого X_α -потенциала, с α -параметром, определенным по Шварцу [190]. Электронная конфигурация всех атомов, исключая рассеивающий, считается такой же, как у свободных атомов. Поскольку рассеивающий атом возбужден на промежуточной стадии процесса аномального рассеяния, учитывается, что он содержит $1s$ дырку и дополнительный экранирующий заряд. При расчетах использовалась модель частичной экранировки, в соответствии с которой заселенность $4p$ оболочки ионизированного атома Ge увеличивается на 0.8 электрона. Атомные потенциалы, используемые для расчета функций Грина виртуальных фотоэлектронов, считались спин-независимыми и определялись по электронным плотностям свободных атомов, вычисленным по Герману-Скиллману. При расчете этих потенциалов использовалась уменьшенная величина α -параметра ($\alpha = 0.6$), для того чтобы исключить учет самодействия электронов при описании свободных электронных состояний, *MT*-нуль, как и при расчетах XANES, размещался на $0.5 R_y$ (6.8 эВ) ниже вакуумного нуля и потенциал полагался равным *MT*-нулю везде за пределами атомных сфер. Потенциал внутри атомных сфер полагался равным сумме соответствующего потенциала свободного атома и постоянной добавки, которая является варьируемым параметром, определяемым таким образом, чтобы добиться наилучшего согласия с экспериментальными данными. Для германия хорошие результаты были получены сразу без учета этой добавки (т.е. в данном случае она равна 0). Радиусы атомных сфер ($1.43 \text{ \AA}$) выбирались так, чтобы минимизировать разрывы потенциала на их границах.

Как уже отмечалось в главе 1, в FDMNES для вычисления электронной плотности используется процедура Хартри-Фока-Дирака с *MT*-потенциалом

Хедина-Лендквиста. Вычисление матричных элементов вида $\langle 0|\hat{O}|n\rangle\langle n|\hat{O}|0\rangle$ проводилось до КК вклада включительно. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных результатов было получено при использовании МТ-потенциала с обменно-корреляционным потенциалом Хедина-Лендквиста с 10% перекрытием МТ-сфер.

Для учета вызываемого многоэлектронными эффектами процесса распада электрон-дырочных состояний, функция Грина вычислялась для комплексных значений аргумента, определяющего полуширину электрон-дырочного возбуждения, равного сумме полуширины $1s$ уровня ($\Gamma_h = 1.6$ эВ для ХКДQ и $\Gamma_h = 1.4$ эВ для FDMNES) и полуширины фотоэлектронного состояния $\Gamma(E)$. Последняя полагалась нулевой вблизи дна полосы проводимости, а затем быстро возрастающей с ростом энергии фотоэлектрона [191], как показано на рис. 3.4. Таким образом, функция $\Gamma(E)$ является феноменологическим параметром, определяющим многоэлектронные эффекты, а ее энергетическая зависимость определяется из сопоставления расчетных и экспериментальных зависимостей коэффициента поглощения. Таким образом, нет ничего удивительного, что в различных программах ее вид различен. В дальнейшем будут использоваться зависимости, представленные на рис. 3.4.

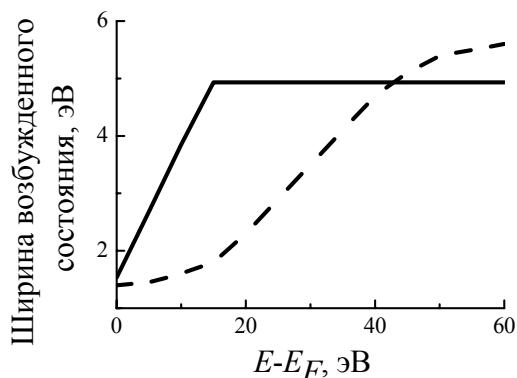


Рис. 3.4. Форма энергетической зависимости ширины промежуточного электрон-дырочного состояния, использованная в расчете. Сплошная линия — программа ХКДQ, пунктирная линия — FDMNES.

Для уточнения параметров построения кластерного потенциала и ширины промежуточного электрон-дырочного состояния, предварительно проводилось вычисление зависимости коэффициента поглощения германия от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения германия при помощи обеих программ для рассеивающей области радиусом $9.1\text{\AA}$, содержащей 147 атомов

германия. Результаты моделирования представлены на рис. 3.5.

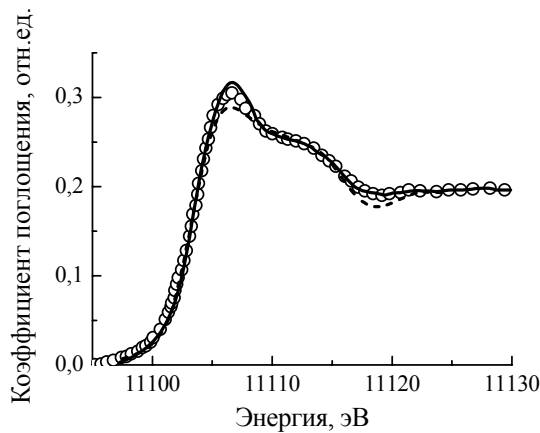


Рис. 3.5. Зависимость коэффициента поглощения Ge вблизи K -края поглощения от энергии падающего излучения. Точки – экспериментальные данные [155], сплошная линия – результаты моделирования программой FDMNES, пунктирная линия – XKDQ.

Предварительные расчеты дали следующие более или менее тривиальные результаты. Во-первых, для атомов, находящихся в состоянии равновесия, ДД вклад в ТАРФ изотропен. Во-вторых, вклад в анизотропию ТАРФ, вызванный смещениями атомов из их положения равновесия, можно считать практически линейной функцией смещения (см. рис. 3.6).

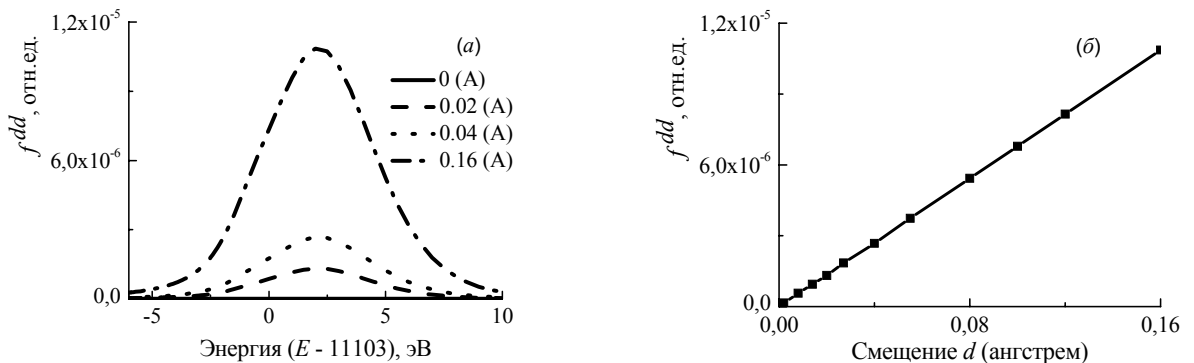


Рис. 3.6. Зависимость ДД вклада в анизотропию ТАРФ германия от энергии падающего излучения при различных величинах смещения d (Å) резонансного атома (а); зависимость ДД вклада в анизотропию ТАРФ германия от величины смещения d (Å) резонансного атома при фиксированной энергии ($E = 11103$ эВ) падающего излучения (б).

В-третьих, наибольший вклад в анизотропию ТАРФ дают смещения самого рассеивающего резонансного атома и атомов первой координационной сферы. Вклад в анизотропию ТАРФ за счет смещений атомов следующей координационной сферы, т.е. при увеличении расстояния между резонансным атомом и его соседями, уменьшается (рис. 3.7).

На рис. 3.7 приведены компоненты ТАРФ f_{ijk} для случаев смещения как самого рассеивающего атома $f_{ijk}(0)$, так и его окружения $f_{ijk}(N_c)$ из первой ($N_c = 1$) и второй ($N_c = 2$) координационной сфер. Видно, что основной вклад в анизотропию ТАРФ дают смещения из положения равновесия самого рассеивающего атома. Это объясняет, почему предложенное в [132] обоснование возникновения ТМИ отражений за счет смещения одного резонансного атома позволяет качественно описать все основные черты этого явления. Однако, более правильное объяснение требует учитывать вклады в анизотропию ТАРФ от смещений соседних атомов, в частности из первой координационной сферы.

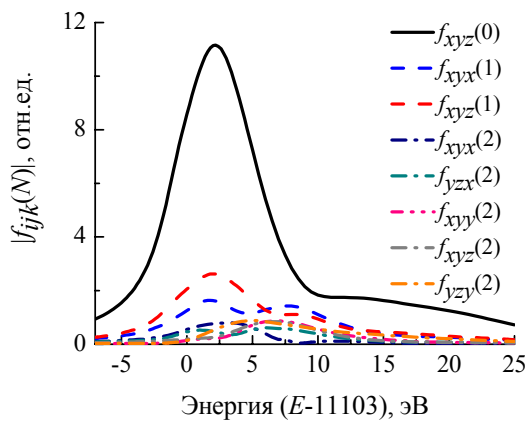


Рис. 3.7. Вклад в анизотропию ТАРФ германия от смещения рассеивающего атома (0 – сплошная линия), атомов, находящихся в 1-ой координационной сфере (в положениях $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ – пунктирная линия) и атомов, находящихся во 2-ой координационной сфере (в положениях $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ – штрих-пунктирная линия) вблизи K -края поглощения германия.

И в-четвертых, для малых смещений атомов из их положений равновесия, вклады являются аддитивными, то есть результат, полученный для одновременных смещений нескольких атомов, равен сумме ТАРФ, возникающих при смещении только одного соответствующего атома.

Для расчета температурных зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений использовались два различных метода.

В первом методе, использовалось аналитическое выражение (3.11) для ТСА и вычислялись соответствующие тензорные компоненты. В таком подходе явно учитываются корреляции между атомными смещениями, но вкладами от атомов во второй и последующих координационных сферах пренебрегают.

Во втором методе проводилось моделирование случайных тепловых смещений атомов и последующее усреднение результатов по различным конфигурациям. Такой подход позволяет принимать во внимание смещения атомов в

различных координационных сферах.

В методе, основанном на использовании выражения (3.10), предварительно необходимо вычислить величины $\partial f_{xy}/\partial u_z(0)$, $\partial f_{xy}/\partial u_z(1)$, $\partial f_{xy}/\partial u_x(1)$ и

Z_{xyz} , где $Z_{ijk} = \sum_{n>F} \frac{\langle 0|\hat{p}_i|n\rangle\langle n|\hat{r}_k\hat{p}_j|0\rangle}{E_0 + \hbar\omega - E_n + i\Gamma/2}$, а $|0\rangle$ и $|n\rangle$ – волновые функции начально-

го и промежуточного состояний, $\hat{p}$ и $\hat{r}$ – операторы импульса и координаты, $\Gamma(E)$ – ширина электронно-дырочного состояния, а суммирование ведется по всем промежуточным состояниям [31].

Величина Z_{xyz} вычисляется непосредственно, а для вычисления величины частной производной $\partial f_{xy}/\partial u_z(0)$ использовалась суперячейка, в которой все атомы германия, кроме рассеивающего, находились в своих кристаллографических позициях, а рассеивающий был сдвинут из начала координат вдоль оси z на 0.001 параметра элементарной ячейки. Компонента тензора

$Z_{xy} = -\frac{2}{m} \sum_{n>F} \frac{\langle 0|\hat{p}_x|n\rangle\langle n|\hat{p}_y|0\rangle}{E_0 + \hbar\omega - E_n + i\Gamma/2}$, рассчитанная в такой суперячейке, с точно-

стью до постоянного множителя и совпадает с искомой величиной [219].

Для вычисления оставшихся величин используется суперячейка, в которой только один атом, имеющий координаты $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, был сдвинут из своего положения равновесия на ту же самую величину вдоль оси z . При расчетах в такой суперячейке компоненты Z_{xy} и Z_{zy} дают, соответственно, искомые производные.

В гармоническом приближении средние квадраты относительных параллельного $u_{\parallel}^2$ и перпендикулярного $u_{\perp}^2$ смещений имеют вид:

$u_{\perp}^2 = u_{\perp 0}^2 \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_{\perp}}{2k_B T}\right)$, $u_{\parallel}^2 = u_{\parallel 0}^2 \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_{\parallel}}{2k_B T}\right)$, где $u_{\parallel 0}^2 = 0.00178\text{\AA}^2$, $u_{\perp 0}^2 =$

$0.00574\text{\AA}^2$, $\omega_{\parallel} = 7.21$ ТГц, $\omega_{\perp} = 3.74$ ТГц, а для определения $\langle u_z(0)^2 \rangle$ используется выражение $\langle (Hu)^2 \rangle = D \text{cth}\{(\hbar\omega_0)/(2k_B T)\}$, где $D = 0.001068\text{K}^{-1}$ [157].

На рис. 3.8 представлены зависимости действительных и мнимых частей коэффициентов $A(E)$, $B(E)$, $C(E)$ в выражении (3.10) для германия от энергии

падающего излучения вблизи K -края поглощения. Из рисунка видно, что основной вклад в ТМИ анизотропию СА связан со смещениями рассеивающего резонансного атома, в то время как смещения параллельно и перпендикулярно связи дают меньший вклад в интенсивность “запрещенных” отражений. Вклад в анизотропию СА особенно мал от смещений, перпендикулярных связи, однако, так как амплитуда таких смещений почти в два раза больше амплитуды смещений вдоль направления связи, то величина обоих этих вкладов в анизотропию сравнима.

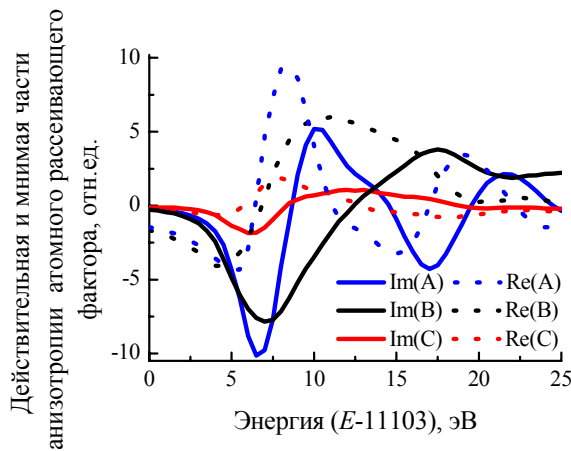


Рис. 3.8. Зависимости действительных и мнимых частей коэффициентов $A(E)$, $B(E)$, $C(E)$ в выражении (3.10) для германия от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения германия.

На рис. 3.9 представлена зависимость интегральной (по отклонению от угла Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия для комнатной температуры от энергии падающего излучения. Видно, что результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наилучшее соответствие экспериментальных данных с результатами моделирования происходит при учете смещений как самого резонансного атома, так и его четырех ближайших соседей. Однако, различие между результатами наиболее значительно на правом плече пика, где может быть более существенным вклад от атомов, находящихся в более высоких координационных сферах. Также видно, что при комнатной температуре ТМИ механизм преобладает над ДК механизмом. Вычисления обоих вкладов, проведенные при различных температурах, показали, что ТМИ ДД вклад растет с увеличением температуры, в то время как ДК вклад уменьшается.

В рассмотренном способе при вычислении интенсивности ТМИ “запре-

щенного” отражения учитывались вклады только от атомов первой координационной сферы, а все остальные атомы рассеивающей суперячейки не смещаются из своего положения равновесия. Безусловно, такая модель является не полной, так как на самом деле в процесс резонансного рассеяния вовлечено большое количество атомов рассеивающего кристалла. Также в рассматривавшейся модели предполагается линейная зависимость компонент ТАРФ от атомных смещений, что может нарушаться при высоких температурах.

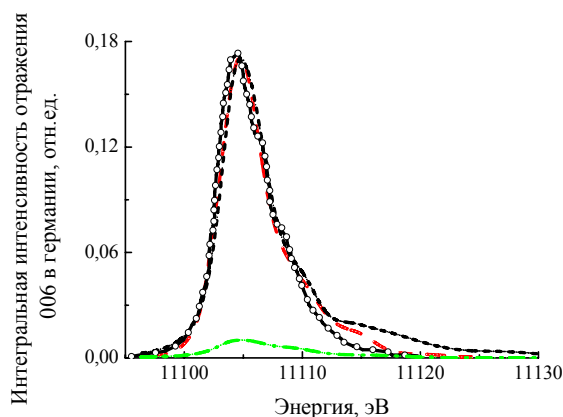


Рис. 3.9. Зависимость интегральной (по углу Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия при температуре 300K от энергии падающего излучения. Точки – экспериментальные данные [155], штриховая линия – модель “хаотических” смещений, пунктирная линия – модель смещений ближайших соседей, штрих-пунктирная линия – ДК вклад.

Для оценки эффектов, возникающих при смещении атомов из других координационных сфер, в [197] была применена следующая процедура. В рамках рассеивающей суперячейки группа атомов, состоящая из возбужденного “центрального” атома и его ближайшего окружения, была смещена на $0.071\text{\AA}$ (амплитуда нулевых колебаний) относительно других атомов кластера, что привело к возникновению дополнительных вкладов в ДД компоненте ТАРФ. Таким образом вклад от смещений атомов, находящихся вне первой координационной сферы, оказался значительным, а для учета этого вклада был предложен метод “хаотических” смещений.

Для проведения вычислений в этом методе, предварительно проведем моделирование “хаотических” мгновенных атомных конфигураций всех атомов в $2 \times 2 \times 2$ суперячейке германия. При этом будем предполагать, что величина всех атомных смещений равна величине среднеквадратичного смещения, соответствующего выбранной температуре. Такой подход не позволяет разделить

продольные $\Omega_{\parallel}$ и поперечные $\Omega_{\perp}$ колебательные моды, поскольку в модели Эйнштейна выражение, связывающее величину среднеквадратичного атомного смещения с температурой имеет вид

$$\langle u^2 \rangle = u_0^2 \text{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T), \quad (3.13)$$

где $u_0 = 0.071 \text{ \AA}$ – величина нулевых колебаний, а $\omega_0 = 5.5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [265]. Предположим, что вектора смещений атомов “заполняют” сферу радиуса $(\langle u^2 \rangle)^{1/2}$, тогда для задания “хаотических” смещений достаточно случайным образом выбирать сферические углы θ и ϕ , а затем провести вычисление интенсивностей отражений для каждой конфигурации. В работе была осуществлена выборка двух независимых последовательностей случайных чисел, состоящих из 30 элементов, на основе которых были определены сферические углы θ и ϕ , однозначно задающие направления тепловых смещений.

При помощи программы FDMNES вычислялся вклад, создаваемый различными атомами элементарной ячейки, в $SA\ f_{ij}^{s,dd} \sin\{\mathbf{H}\mathbf{u}_s\}$. Эти значения суммировались по атомам, принадлежащим различным подрешеткам, основанным на (000) и $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ базисных векторах, что позволило провести непосредственные вычисления.

Учет температуры проводился путем изменения $|u_s|$ в соответствии с (3.13). Было получено, что ДД ТМИ вклад в интенсивность “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия увеличивается с ростом температуры, в то время как ДК вклад уменьшается. Следует отметить, что в предлагаемом методе рост ТМИ вклада следует непосредственно из численного моделирования, а не из аналитического рассмотрения.

На рис. 3.10 представлены зависимости интегральной (по отклонению от угла Брэгга и энергии) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия вблизи K -края поглощения при различных температурах. Вычисления программой XRDQ проводились в модели смещения резонансного атома и его окружения в первой координатной сфере, а программой FDMNES – в рамках модели “хаотических” смещений.

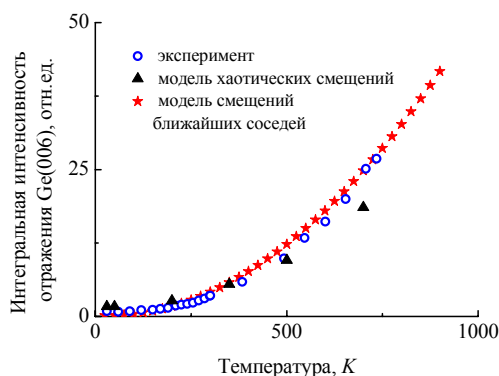


Рис. 3.10. Температурная зависимость интегральной (по отклонению от угла Брэгга и энергии) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия вблизи K -края поглощения.

Сравнение двух предлагаемых подходов дает следующее. Метод, основанный на аналитическом рассмотрении, имеет следующие преимущества: во-первых, позволяет учитывать корреляцию между атомными смещениями и учитывать различие между “параллельной” и “перпендикулярной” модами колебаний; а во-вторых, значительно более простую реализацию. Преимущества метода, основанного на моделировании случайных смещений, состоят в следующем: во-первых, данный метод позволяет принимать во внимание вклады от атомов во всех координационных сферах; во-вторых, температурный рост исследуемого рефлекса следует из непосредственных вычислений; а в-третьих, данный подход работает и при высоких температурах, где может быть нарушена линейность атомного рассеивающего фактора по смещениям. Однако оба подхода дают хорошее соответствие с экспериментом.

§ 3.4. Численное моделирование температурной и энергетической зависимости “запрещенных” отражений в кристалле германия первопринципными методами

В работах [209, 211, 219] для описания ТМИ “запрещенных” отражений в кристалле германия был предложен принципиально новый подход, основанный на моделировании мгновенных атомных конфигураций при различных температурах методами первопринципной молекулярной динамики и последующем квантово-механическом вычислении ТАРФ для каждой из конфигураций при энергии падающего излучения, близкой к энергии K -края поглощения германия. Так как время резонансного рассеяния существенно меньше периода теп-

ловых колебаний атомов, то в процессе резонансного рассеяния атомные смещения можно считать фиксированными, а предложенный подход является наиболее точным.

История метода молекулярной динамики (МД) берет начало в середине 50-х годов XX века, когда были проведены первые компьютерные моделирования простых систем [269-273]. Сущность этого метода заключается в численном интегрировании уравнений движения Ньютона для системы N частиц с заданным законом межчастичного взаимодействия. Специфика любой системы выражается в форме потенциалов и сил межчастичного взаимодействия. Поскольку эти потенциалы для реальных веществ либо неизвестны, либо определяются приближенно, то в методе молекулярной динамики имеют дело с более или менее точной моделью вещества. Обзоры теории и приложений метода молекулярной динамики можно найти в работах [274-289].

Особенно отметим, что расчеты по методу МД проводятся в рамках классической механики, что является очень хорошим приближением до тех пор, пока исследуемые свойства не связаны с движением легких атомов (в первую очередь водорода) или с колебаниями атомов с частотой ν ($h\nu > k_B T$). В этом случае метод МД необходимо комбинировать с решением уравнений квантовой механики или полностью перейти к квантовой динамике [290-294].

Знание траекторий каждой частицы в модели объекта в принципе позволяет рассчитать любое свойство системы, и в настоящее время существует множество алгоритмов, позволяющих проводить такие вычисления [295]. Однако задача нахождения межчастичных потенциалов значительно осложняет использование метода МД [296].

Для того чтобы начать моделирование, необходимо задать начальные координаты частиц системы в объеме так называемого основного куба. Для увеличения эффективного размера системы и повышения точности расчетов, применяют периодические граничные условия. Для этого основной куб со всем его содержимым транслируют по трем осям координат, создавая простую кубическую сверхрешетку. Частицы взаимодействуют не только с другими частицами

основного куба, но и с частицами в соседних кубах сверхрешетки. Полученная система более упорядочена, чем реальная, и ее свойства отличаются от фактических.

В 1985 году Р.Кар и М.Паринелло [297] предложили новый метод МД моделирования, получивший название моделирование “из первых принципов” (*ab initio*), в котором межчастичные силы рассчитываются при помощи теории функционала плотности на каждом временном шаге МД. Взаимодействие внешних электронов с внутренними электронами ионных оболочек описывается специально подобранными псевдопотенциалами. Для каждого конкретного расположения ионов в основном кубе необходимо решить уравнение Шрёдингера для всех валентных электронов. После расчета волновых функций внешних электронов определяются силы, действующие на каждый атом модели. Значительное преимущество первопринципного метода моделирования состоит в отказе от подбора эффективных межчастичных потенциалов. Более подробно с этим методом и его реализацией можно ознакомиться в [293].

Для моделирования тепловых колебаний атомов в германии воспользуемся методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном в программе CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) [291, 293, 298, 299].

Перед тем, как приступить непосредственно к моделированию тепловых колебаний атомов германия, следует сделать принципиальное замечание относительно метода МД.

Может сложиться ошибочное впечатление, что обилие разработанных пакетов программ приводит к упрощенному выводу: “взял готовую программу, пошел считать и сразу же, без проблем, получил интересующий результат”.

Однако определение устойчивой структуры кристаллических твердых тел с точки зрения вычислительной математики представляет собой сложную проблему нелинейной оптимизации, а успех во многом зависит от выбора начального приближения. Знание свойств симметрии, энергетических характеристик, разработанных в квантовой химии, позволяет сделать этот выбор. Это принципиальный вопрос, а не просто вопрос о времени вычислений, так как неверный

выбор начального приближения может привести к расходимости тех итерационных процессов, которые заложены в существующих программах. Универсального метода для любого начального приближения не существует.

При проведении вычислений первым и одним из важных вопросов является тестирование расчетов. Эта проблема решается единственным способом – сравнением с экспериментальными результатами или известными, проверенными экспериментом полученными ранее вычислениями.

Вычисление тепловых смещений атомов в германии проводилось для 2x2x2 суперячейки, содержащей 64 атома, с учетом периодических граничных условий. Такой выбор размера суперячейки достаточен для минимизации вклада от “остовой дырки” в процесс резонансного рассеяния. При расчетах использовались псевдопотенциалы Гоедеккера [300] и Пердью [301] в приближении локальной плотности (Local Density Approximation – **LDA**), а для задания температуры – термостаты Берендсена [302] и Нозе-Гувера [303, 304], при этом проводилась релаксация параметров суперячейки и положений атомов.

Так как характерный период колебаний оптических фононов в германии составляет $\sim 10^{-13}$ с [265], то величина временного шага МД была выбрана равной 1 фс. Расчеты проводились до тех пор, пока на протяжении 3000 шагов МД для величины среднеквадратичных смещений атомов в суперячейке не выполнялось условие $\left| \left(\sqrt{\langle u_{N+1}^2 \rangle} - \sqrt{\langle u_N^2 \rangle} \right) / \sqrt{\langle u_N^2 \rangle} \right| \leq 0.01$, что соответствовало примерно 60000-70000 шагам МД. Для дальнейших расчетов выбирались атомные конфигурации, полученные на шаге МД, соответствующем центру отмеченного выше интервала.

В табл. 3.1 представлены величины среднеквадратичных тепловых смещений атомов германия, полученные в результате моделирования при помощи программы CPMD, моделирования [305] и вычисленные в модели Эйнштейна (3.13). В дальнейшем для моделирования тепловых колебаний атомов в германии будут использоваться псевдопотенциал Гоедеккера и термостат Берендсена, так как именно эти результаты находятся в наилучшем соответствии с полу-

ченными ранее результатами [305].

Температура, K	псевдопотенциал				расчет [305]	расчет (3.16)
	Гоедеккер		Пердью			
	термостат		термостат			
	Берендсен	Нозе-Гувер	Берендсен	Нозе-Гувер		
0.001	0.00171	0.00173	0.00171	0.00173	0.00172	0.071
100	0.00318	0.00322	0.00317	0.00322	0.00319	0.07103
200	0.00565	0.00572	0.00564	0.00571	0.00566	0.07316
400	0.01091	0.01104	0.01088	0.01102	0.01093	0.09081
600	0.01625	0.01644	0.01621	0.01641	0.01628	0.11746
800	0.02161	0.02187	0.02155	0.02183	0.02165	0.14742
1000	0.02698	0.02731	0.02691	0.02726	0.02703	0.17884

Таблица 3.1. Среднеквадратичные атомные смещения $\langle u^2 \rangle$ ($\text{\AA}^2$) атомов германия, вычисленные в рамках разных моделей при различных температурах.

Для вычисления ТАРФ вблизи K -края поглощения германия использовалась программа FDMNES с параметрами МТ-потенциала и шириной электрон-дырочного состояния, использовавшимися ранее. Такой подход оправдан, так как коэффициент поглощения практически не зависит от тепловых смещений атомов.

В работах [209, 211] вычисления проводились для 47 рассеивающих атомов – минимального числа атомов, при увеличении которого результат моделирования коэффициента поглощения не изменялся. В работе [219] для того, чтобы полностью исключить нерезонансный вклад, тензорная атомная амплитуда рассеяния вычислялась для всех 64 резонансных атомов 12 различных конфигураций суперячейки и всех дополнительных конфигураций, связанных с исходными операциями симметрии группы $\bar{4}3m$, с последующим усреднением по всем полученным конфигурациям. Все атомные конфигурации берутся после релаксации системы.

В феноменологическом подходе, использовавшимся ранее и описываю-

щимся выражением (3.11), температурно-независимый (ТН) вклад непосредственно связан с ДК вкладом, а температурно-зависимый (ТЗ) – с ДД. Если ДК вклад в ТСА сам по себе не зависит от температуры, то интенсивность отражения должна уменьшаться с ростом температуры в соответствии с поведением фактора Дебая-Валлера, для кубических структур принимающего вид $\exp\{-(1/6)H^2\langle u^2 \rangle\}$ [306], где $\langle u^2 \rangle$ – величина среднеквадратичных смещений.

Расчеты показали, что температурная зависимость интенсивности отражения, вызванная ДК вкладом в ТСА, совпадает с температурной зависимостью фактора ДВ и, с учетом того, что спектральная зависимость интенсивности, вызванной ДК вкладом в ТСА, с температурой не изменяется, диполь-квадрупольный вклад действительно является температурно-независимым (рис. 3.11).

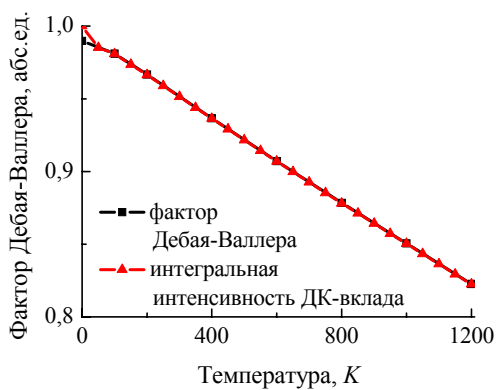


Рис. 3.11. Температурные зависимости диполь-квадрупольного вклада в интегральную интенсивность отражении 006 в кристалле германия и фактора Дебая-Валлера германия.

Интенсивность отражения, вызванная ДД вкладом в ТСА, в свою очередь, сильно зависит от температуры, и эта зависимость определяется двумя конкурирующими механизмами: увеличением интенсивности при увеличении температуры за счет роста анизотропии, вызванной тепловыми колебаниями атомов и уменьшением интенсивности рассеяния за счет фактора ДВ. В расчетах учитывались оба этих фактора.

На рис. 3.12 представлено сравнение зависимости интегральной (по отклонению от угла Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в германии от энергии падающего излучения после усреднения по всем возможным конфигурациям атомов с экспериментальными результатами [155] при температурах 30K и 300K.

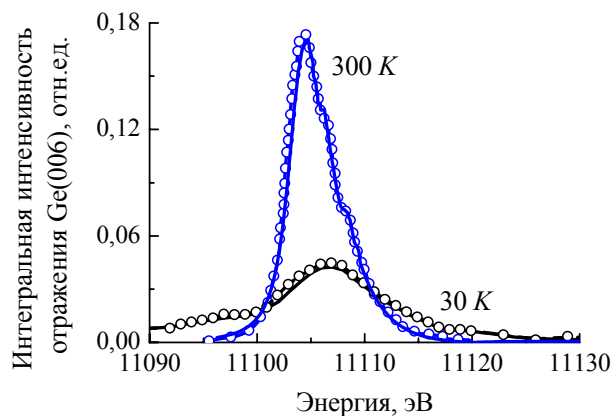


Рис. 3.12. Экспериментальная (точки) [155] и расчетная (сплошная линия) зависимости интегральной (по отклонению от угла Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия от энергии падающего излучения при температурах 30K и 300K.

На рис. 3.13 проводится сравнение зависимостей интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия при температуре 300K от энергии падающего излучения, вычисленных в разных моделях.

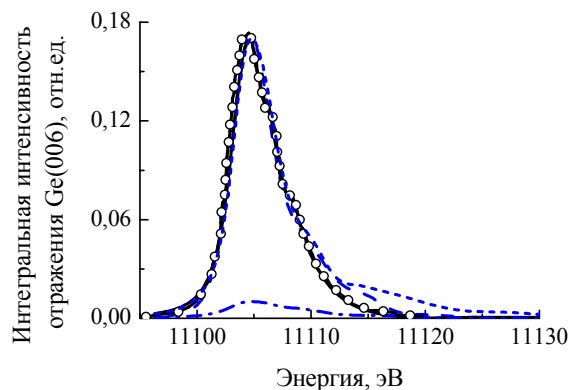


Рис. 3.13. Зависимость интегральной (по углу Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в германии при температуре 300K от энергии падающего излучения. Сплошная линия – моделирование для мгновенных конфигураций. Остальные обозначения – рис. 3.9.

Как видно из рис. 3.13, наилучшее согласие экспериментальных и расчетных результатов соответствует модели, в которой атомные конфигурации моделируются первопринципными методами ($X \sim 0.08$), т.е. подходу, в котором во внимание принимаются все вклады в “запрещенное” отражение: а) вклад непосредственно от самого резонансного рассеивающего атома, б) вклады, вызванные смещениями соседних атомов (особенно атомов первой координационной сферы), в) диполь-квадрольный вклад. Последний вклад значительно меньше ДД вклада в интенсивность “запрещенного” отражения.

Рост интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 006 с увеличением температуры (рис. 3.14) подтверждает, что основной вклад в интенсивность “запрещенного” отражения дает ТЗ ДД вклад, а влиянием s - p гибридизации на интенсивность отражения можно пренебречь.

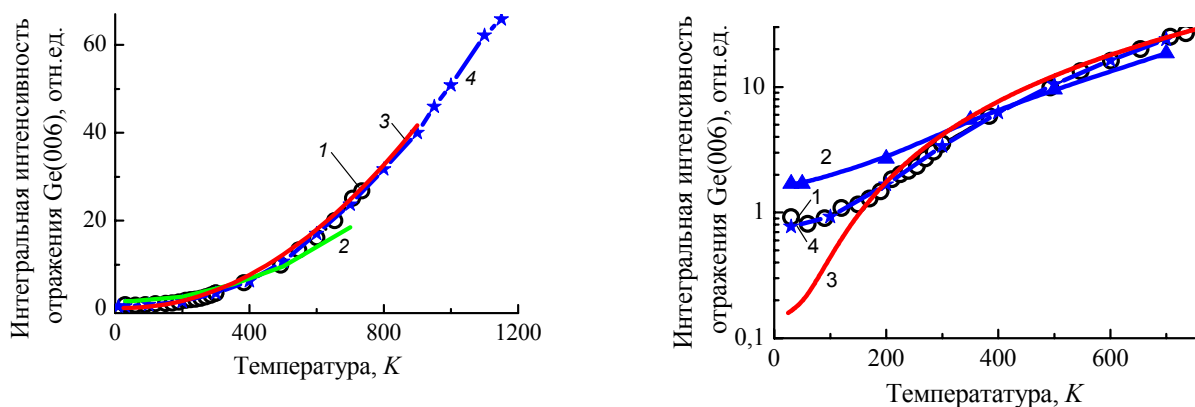


Рис. 3.14. Температурная зависимость интегральной (по энергии) интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия. 1 – экспериментальные данные [157], 2 – модель “хаотических” смещений, 3 – модель смещений ближайших соседей, 4 – моделирование мгновенных конфигураций.

§ 3.5. Интерференция резонансного и нерезонансного вкладов в рассеяние рентгеновского излучения в кристалле германия

Как было отмечено в главе 1, в общем случае энергетическая зависимость интенсивности отражений определяется интерференцией резонансного и нерезонансного вкладов ((1.13)), что позволяет непосредственно из сравнения результатов расчета спектров интенсивности отражений с экспериментальными данными определить как абсолютную величину, так и фазу резонансной СА. Эта задача всегда достаточно трудоемка и до настоящего времени измерения проделаны всего в нескольких случаях. Достаточно сказать, что работа [156] посвящена измерению амплитуды и фазы отражений 600 и 222 в кристалле германия всего для одного значения энергии, что, однако, не позволяет разделить ДК и ТЗ вклады. Впервые анализ интерференционного вклада в отражения проводился в [93, 94] при исследовании отражений в кристалле тетрахлорплатината калия, а затем в [307] при исследовании отражений в кристалле пирита FeS_2 .

В настоящем параграфе ([206]) спектральная зависимость абсолютной величины и фазы резонансной СА определяется из интерференции резонансного и нерезонансного вкладов в отражение 222 в кристалле германия. Это отражение запрещено частными правилами погасаний пространственной группы

$Fd\bar{3}m$, но разрешено общими. Поэтому даже в нерезонансной области оно является слабо разрешенным вследствие асимметрии электронной атомной плотности и ангармонизма колебаний атомов [263, 308]. Нерезонансная СА отражения 222 в кристалле германия была неоднократно измерена экспериментально и составляет при комнатной температуре +1.02 электрон на элементарную ячейку [308], т.е. нерезонансный вклад в АРФ составляет примерно 0.128 электрона на атом. Интерференция резонансного и нерезонансного вкладов должна проявляться в особенностях формы энергетической зависимости интенсивности этого отражения. Для сравнения была измерена так же энергетическая зависимость отражения 006 в кристалле германии. При этом следует отметить, что в отличие от отражения 006 энергетическая зависимость отражения 222 зависит от соотношения фаз резонансного и нерезонансного вкладов.

При отсутствии резонансной части АРФ зависимость интенсивности разрешенного отражения от энергии падающего излучения в кинематическом приближении теории дифракции описывается выражением (1.12) Поскольку в случае разрешенного отражения квадрат модуля СА практически не зависит от энергии, а коэффициент поглощения испытывает скачок, то энергетическая зависимость интенсивности отражения имеет вид провала (рис. 3.16).

Эксперимент по наблюдению брэгговских отражений 600 и 222 в кристалле германия вблизи K -края поглощения при комнатной температуре был выполнен Э.Х.Мухамеджановым на станции “Прецизионная рентгеновская оптика” (ПРО) на канале 6.6 Курчатовского источника синхротронного излучения (КЦСИиНТ) [309], оснащенной вакуумным двухкристальным монохроматором с водяным охлаждением первого кристалла и четырехкружным гониометром. Наличие систем динамической стабилизации пространственного положения пучка СИ в канале вывода (точность ~ 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 кри-

сталлы германия с плоскостями 111 и 100, параллельными поверхностям. Измерения азимутальной зависимости интенсивности дифракционного отражения осуществлялись путем вращения образца вокруг нормали к отражающей плоскости. Кривые дифракционного отражения измерялись при различной энергии СИ в области K -края поглощения германия с шагом 1 эВ. Энергетическое разрешение составляло 1.5 эВ. Для исключения влияния высокоинтенсивного Ge K -флуоресцентного излучения из каждой кривой вычитался фон и определялась интегральная интенсивность чисто дифракционного рассеяния. Измерения проводились при различных азимутальных положениях образца, что позволило исключить искажения резонансных кривых, связанные с многоволновыми рефлексиями.

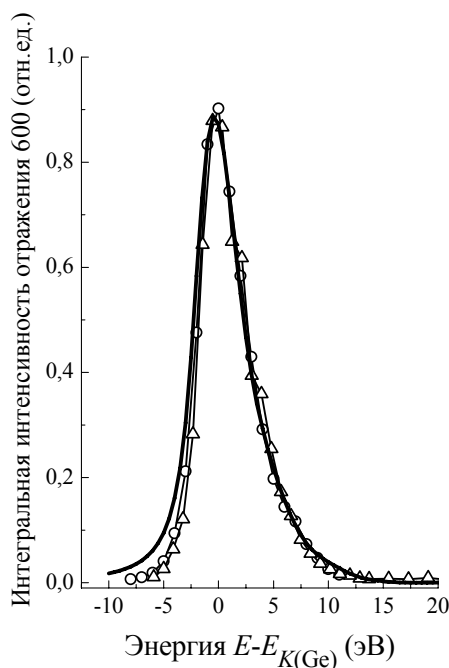


Рис. 3.15. Зависимость интегральной (по отклонению от угла Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 600 в кристалле германия от энергии падающего излучения: точки — измерения на КЦСИиНТ, сплошная линия — результат численного моделирования, треугольники — результат измерений на фотонной фабрике в Цукубэ [155].

Измерения отражения 600 показали хорошее совпадение с результатами, полученными ранее в Японии [155], Франции [156, 147] и Германии [157]. На рис. 3.15 приведены результаты измерений, выполненные на КЦСИиНТ (точки) и фотонной фабрике в Цукубэ [155] (треугольники). Для интерпретации экспериментальных данных был выполнен расчет зависимости интегральной (по углу Брэгга) интенсивности “запрещенного” отражения 600 в кристалле германии при температуре 300K с помощью программы FDMNES (сплошная линия на рис. 3.15).

В отличие от отражения 600, отражение 222 имеет провал в интенсивности вблизи края поглощения, связанный с увеличением коэффициента поглощения (см. рис. 3.16, кривая 1). Энергетическая структура отражения 222, вычисленная без учета резонансного вклада так же представлена на рис. 3.16 (кривая 2).

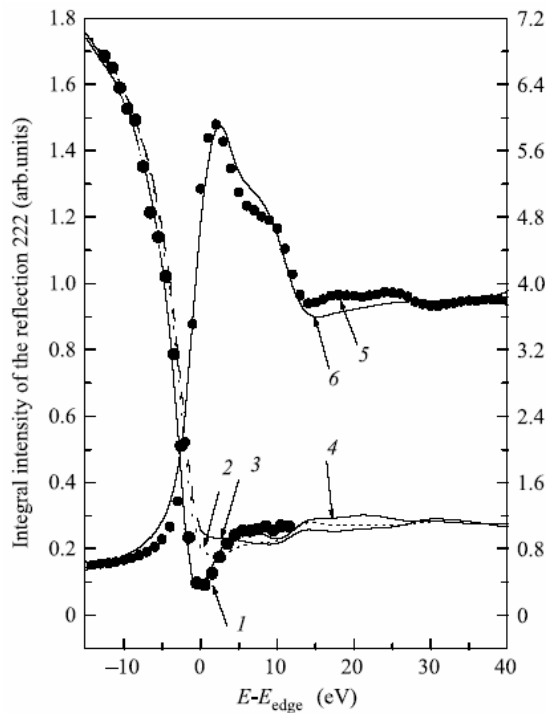


Рис. 3.16. Энергетическая зависимость интенсивности отражения 222 в германии вблизи K -края поглощения германия E_{edge} : 1 – экспериментальные данные, полученные на КЦСИиНТ; 2 – расчет без учета резонансного вклада; 3 – расчет с учетом резонансного ДК вклада; 4 – расчет с учетом ДК и ТЗ вкладов, 5 – коэффициент поглощения (эксперимент [310]), 6 – коэффициент поглощения (расчет). Справа на оси ординат показана абсолютная величина мнимой части АРФ, пропорциональная коэффициенту поглощения.

Коэффициент поглощения германия вблизи K -края был взят из работы [310]. Он также приведен на рис. 3.16 (кривая 5), чтобы было ясно расположение минимума отражения 222 относительно края поглощения. Как видно, результат расчета интенсивности отражения с учетом только нерезонансного вклада в структурный фактор плохо описывает экспериментальные данные как раз в области резонансного рассеяния.

В действительности, АРФ вблизи края поглощения должен учитывать тензорную резонансную часть, которая, в свою очередь, может быть представлена в виде вкладов разных порядков: ДД, ДК и КК, причем величина вклада с увеличением мультипольности уменьшается. В кристалле германия ДД вклад в ТАРФ, отвечающий симметрии среднего положения отдельного резонансного атома $\bar{4}3m$, является скалярным, и при суммировании по всем атомам структурный фактор обращается в нуль для отражений типа hkl ($h + k + l = 4n + 2$).

Однако, как показано в предыдущих параграфах, благодаря тепловым колебаниям, нарушающим локальную симметрию положения атомов, даже в ДД приближении появляется анизотропия ТАРФ, и эта анизотропия дает вклад в интенсивность отражения. В результате энергетическая зависимость интенсивности отражения 222 в германии может быть представлена в виде (1.13)

$$I(222) \sim \frac{1}{\mu(E)} \left| F_0(222) \delta_{jk} + F_{jk}^{TMI}(E) + F_{jk}^{dq}(E) \right|^2, \quad (3.14)$$

где $F_0(222) = +1.02$ – скалярная СА нерезонансного рассеяния, $F_{jk}^{TMI}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dd}(222)$ – ТЗ вклад в резонансную часть СА, $F_{jk}^{dq}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dq}(222)$ – ДК вклад.

Ранее было показано, что ДК вклад в ТАРФ слабо зависит от температуры, тогда как ТЗ вклад резко растет по абсолютной величине и при комнатной температуре является преобладающим для отражения 600. Падающее излучение в проделанном эксперименте имело σ -поляризацию. В таком случае нерезонансная часть АРФ дает вклад только в $F_{\sigma\sigma}$ -компоненту ТСА (которая является матрицей размерности 2×2), тогда как резонансная часть, в принципе, может для разных отражений давать вклад и в $F_{\sigma\sigma}$, и в $F_{\sigma\pi}$ -компоненты, однако для отражения 222 в кристалле германия отличным от нуля оказывается только резонансный вклад в $F_{\sigma\pi}$ -компоненту. Ширина электронно-дырочного состояния $\Gamma(E)$ была определена из сопоставления расчетной и экспериментальной зависимости коэффициента поглощения $\mu(E)$ (рис. 3.16) и подбора их наилучшего соответствия по методу наименьших квадратов.

Для расчета ТЗ вклада в резонансное рассеяние РИ была также использована программа *FDMNES*, в которую закладывались атомные координаты, смоделированные для тепловых смещений атомов с учетом корреляции смещения ближайших соседей. Такой подход дал достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными для отражения 600 (см. рис. 3.15), и был также использован для отражения 222. При вычислениях сразу учитывался ДК вклад в ТАРФ. Результаты расчетов представлены на рис. 3.16 (кривая 4), и достаточно

хорошо описывают экспериментальную кривую. Однако учет только ДК компоненты ТАРФ дает плохое согласие с экспериментом (кривая 3), что показывает необходимость учета при комнатной температуре ТЗ вклада в ТАРФ при моделировании процессов резонансного рассеяния вблизи края поглощения.

Важно отметить, что при сопоставлении расчетной и экспериментальной кривых для отражения 600 существенна только их форма, так как из эксперимента известна лишь относительная величина эффекта. Однако для интерпретации отражения 222 важно знать точное значение действительной и мнимой частей резонансной ТСА, поскольку вид кривой определяется интерференцией резонансного и нерезонансного механизмов рассеяния, последний из которых известен.

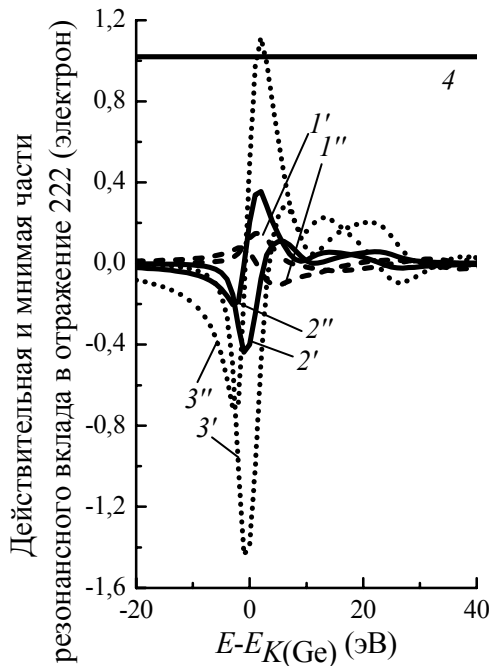


Рис. 3.17. Энергетические зависимости резонансных вкладов в СА: кривые $1'$ и $1''$ — действительная и мнимая части ДК резонансного вклада в $F(222)$; $2'$ и $2''$ — действительная и мнимая части полного резонансного вклада в $F(222)$ при комнатной температуре; $3'$ и $3''$ — действительная и мнимая части резонансного вклада в $F(222)$ при температуре 700 K (расчет). Кривая 4 — нерезонансный вклад в $F(222)$.

На рис. 3.17 приведены значения действительной и мнимой частей полной резонансной СА (кривые $2'$ и $2''$). Для сравнения приведены аналогичные кривые ($1'$ и $1''$), описывающие ДК вклад в СА. Из рисунка видно, что излучение, рассеяние которого описывается ТМИ и ДК вкладами в ТАРФ, почти во всей области спектра интерферирует деструктивно. Это совпадает с выводами, которые получены ранее из анализа энергетических зависимостей интенсивности отражения 600 для разных температур (см. предыдущие параграфы). На рис. 3.17 приведены рассчитанные действительная и мнимая части полного ре-

зонансного вклада в отражение 222 при 700K. В расчете использованы результаты измерений температурного роста интенсивности отражения 600 [157]. Из рис. 3.17 видно, что величина резонансного вклада в СА растет с температурой и для 700K при некоторых энергиях может стать больше нерезонансного вклада в отражение 222 (прямая 4). Высокие температуры, при которых нерезонансный и резонансный вклады сравнимы, были бы наиболее оптимальными для наблюдения интерференции этих двух вкладов.

§ 3.6. Основные результаты и выводы

Резонансная дифракция РИ является уникальным методом изучения влияния тепловых колебаний на электронные состояния в кристалле: существует вклад в ТАРФ, зависящий от смещения всех атомов кристалла относительно друг друга, т.е. обусловленный тепловыми движениями атомов. Этот вклад является причиной появления чисто резонансных отражений, обладающих аномальной температурной зависимостью, что подтверждается численными расчетами энергетических зависимостей “запрещенных” отражений на примере отражения 006 в кристалле германия вблизи K -края поглощения.

Аномальная температурная зависимость “запрещенных” отражений в кристалле германия, состоящая в увеличении интенсивности отражения с ростом температуры, определяется интерференцией температурно-независимого и температурно-зависимого вкладов. Температурно-независимый вклад в ТАРФ напрямую связан с ДК механизмом; а температурно-зависимый вклад в ТАРФ, обусловленный тепловыми движениями атомов и обладающий аномальной температурной зависимостью – с ДД механизмом, что непосредственно подтверждается численными расчетами энергетических зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений. Особо следует отметить, что использованный в данной работе способ вычисления ДК вклада в ТАРФ является единственным методом, который может точно показать температурное поведение данного вклада.

Для описания термоиндуцированного вклада в ТАРФ были разработаны

три различных подхода. Первый подход основан на квантовомеханическом вычислении коэффициентов, входящих в феноменологические выражения, описывающие ТСА и использовании предварительно известных корреляционных функций смещений. Во втором подходе непосредственное вычисление интенсивности “запрещенных” отражений проводится для конфигурации атомов, полученной в рамках модели некоррелированных “хаотических” атомных смещений. Третий подход состоит в моделировании мгновенных атомных конфигураций, соответствующих смещениям атомов из положения равновесия при различных температурах, с помощью методов первопринципной молекулярной динамики с последующим использованием этих конфигураций для непосредственного вычисления интенсивности “запрещенных” отражений.

Все эти подходы имеют свои преимущества и недостатки, подробно описанные в настоящей главе. Первый подход выглядит предпочтительнее для компьютерной реализации, но он нуждается в предварительной информации о корреляционных функциях смещений. Т.е., в кристалле с более сложной структурой, где следует учитывать вклады от большого числа координационных сфер, реализация такого подхода может вызывать значительные трудности. Второй подход свободен от необходимости получения такой информации, но зато в нем не учитываются корреляции смещений атомов. Третий метод свободен от всех перечисленных выше недостатков и является наиболее универсальным, однако его использование осложняется необходимостью проведения большого объема вычислений.

Несмотря на различные детали расчетов, были получены результаты, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Более того, полученные результаты так же предполагают возможность прогнозирования фазы ТЗ вклада в ТАРФ, с последующим сравнением с экспериментальными результатами.

В более общем случае, энергетическая зависимость интенсивности отражений определяется интерференцией резонансного и нерезонансного вкладов в СА, что позволяет непосредственно из экспериментальных данных определить

как абсолютную величину, так и фазу резонансной СА. На основании этого определена абсолютная величина и фаза резонансной СА отражения 222 в кристалле германия и сделано заключение о преобладании при комнатной температуре ТМИ эффекта. Аналогичные измерения при низких температурах позволят в дальнейшем надежно выделить ДК вклад в ТАРФ. В них лучше использовать отражения более высоких порядков, например отражение 442 в кристалле германия, чтобы резонансный и нерезонансный вклады в СА были сравнимы по величине.

Подводя итоги, можно заключить, что результаты, представленные в настоящей главе, представляют собой надежное количественное описание рентгеновской анизотропии, вызванной фононными колебаниями решетки. Разработанная методика расчета может быть применена для исследования других кристаллов, в которых будет наблюдаться температурная зависимость интенсивности “запрещенных” отражений. В случае германия невозможно разделить вклады в анизотропию рассеяния, вызванные различными фононными модами, однако это может быть возможным в других кристаллах.

Глава 4.

“ЗАПРЕЩЕННЫЕ” ОТРАЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ВЮРЦИТА

Полупроводниковые соединения элементов второй/шестой и третьей/пятой групп таблицы Менделеева занимают значительное место в современной физике и технике полупроводников, являясь одними из наиболее важных и перспективных материалов для ряда быстро развивающихся областей науки и техники, в особенности фото-, акусто- и оптоэлектроники. Это связано главным образом с тем, что соединения этого класса обладают различными значениями ширины запрещенной зоны (от нулевых до нескольких электрон-вольт), что позволяет в весьма широких пределах варьировать их электрические, фотоэлектрические и оптические свойства. Значения проводимости веществ такого класса могут изменяться от проводимости, соответствующей полуметаллу, до проводимости изолятора. Отсутствие центра инверсии и сильное электрон-фононное взаимодействие делают полупроводники $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ незаменимыми в акусто- и оптоэлектронной технике.

Несмотря на то, что упомянутые соединения открыты и начали изучаться достаточно давно [310-316], до сих пор не ослабевает интерес к исследованию различных физических свойств указанных соединений [317-320].

Первая информация о получении соединения элементов третьей и пятой групп таблицы Менделеева было опубликовано в 1910 Тилем и Колчем [321]. Они синтезировали соединение индия и фосфора и сделали вывод о том, что его наиболее вероятная химическая формула InP. О факте, что одно из соединений элементов третьей и пятой групп, InSb, является полупроводником, родственным Ge и α -Sn, сообщили в 1950 Блюм и др. [322].

С 1970-х годов наиболее перспективными системами для разработки полупроводниковых синих и ультрафиолетовых диодов считаются нитриды элементов третьей группы, т.е. соединения типа $A^{III}N$, а именно подгруппа AlN-GaN-InN и их соединения, обычно кристаллизующиеся в гексагональную

структуру типа вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$, рис. 4.1). Данные соединения так же отличаются высокой механической и температурной стабильностью, большими константами пьезоэлектрического эффекта. Прямая ширина запрещенной зоны указанных соединений стимулировала разработку оптоэлектронных устройств, основанных именно на этих материалах, в особенности на системах GaN-InGaN [323-327].

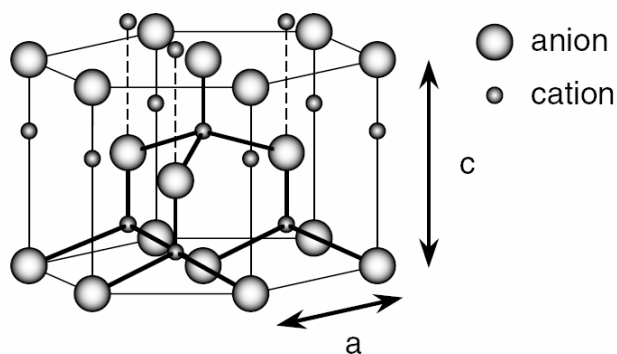


Рис. 4.1. Кристаллическая структура типа вюрцита.

В настоящее время большое внимание уделяется так же изучению оксида цинка ZnO со структурой вюрцита, полупроводникового соединения типа $A^{II}B^{VI}$ [328-331]. Эти исследования начались еще в 1935 году [332], но до сих пор не утратили своей актуальности. Интерес к ZnO вызван широкими перспективами применения в оптоэлектронике вследствие его прямой широкой запрещенной зоны ($E_g \sim 3.3$ эВ при 300K). Некоторые оптоэлектронные применения ZnO перекликаются с применениями GaN ($E_g \sim 3.4$ эВ при 300K), широко используемого для производства зеленых, синих, ультрафиолетовых и белых LED устройств. Однако у ZnO есть ряд преимуществ перед GaN, например, более простая технология выращивания совершенных монокристаллов и высокая энергия связи экситонов (60 мэВ).

Новые применения соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ со структурой вюрцита связаны с огромным разнообразием выращиваемых наноструктур, которые обладают физическими свойствами, отличными от кристаллического состояния. Одним из их перспективных применений является создание материалов для спинтроники на основе оксида цинка с примесями Mn или Co.

§ 4.1. Экспериментальное наблюдение “запрещенных” отражений в оксиде цинка и нитриде галлия со структурой вюрцита

Экспериментальные спектры поглощения и резонансного рассеяния СИ в кристалле ZnO со структурой вюрцита вблизи K -края поглощения Zn ($E_K = 9.659$ кэВ) были получены С.П.Коллинзом, Д.Лонди, Д.Манниксом, П.Томпсоном и В.Е.Дмитриенко на станции XMaS (BM28) ESRF [158]. Образцом служил монокристалл оксида цинка размером 10x10x1 мм производства MaTecK GmbH, помещенный в криокамеру с диапазоном рабочих температур 50 - 800 К. Поляризация падающего пучка была перпендикулярна плоскости дифракции.

Монохроматизация СИ проводилась при помощи двухкратного кристалла-монохроматора Si(111), энергетическое разрешение составляло примерно 1.6 эВ. При изменении энергии падающего излучения отражающий кристалл “доворачивался” до соответствующего угла Брэгга и снималась кривая качания, для разрешенных отражений ее ширина составляла $\sim 0.01\text{--}0.02^\circ$, что указывает на высокое качество исследуемого образца. В экспериментальных зависимостях, представленных на рис. 4.2, каждое значение соответствует интегральной (по отстройке от точного угла Брэгга) интенсивности отражения 115 при данном значении энергии падающего излучения. Далее, если не оговорено отдельно, под “интегральной интенсивностью” будем подразумевать “интегральную (по отстройке от угла Брэгга) интенсивность”.

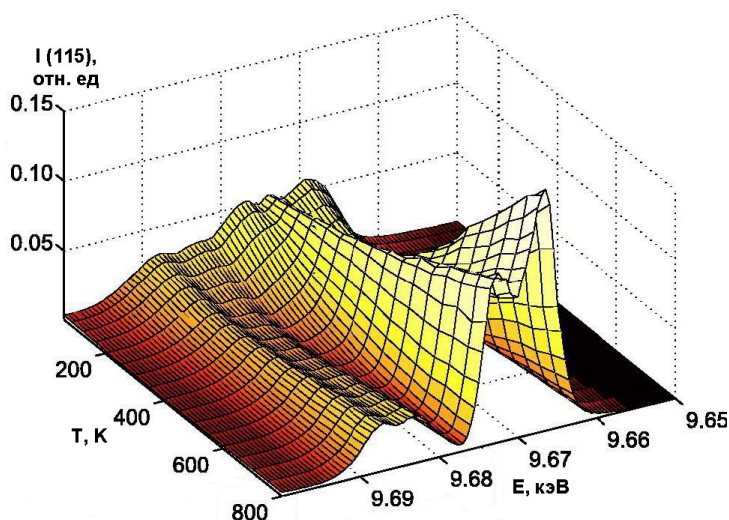


Рис. 4.2. Экспериментальная энергетическая и температурная зависимости интегральной интенсивности отражения 115 в кристалле оксида цинка [158]. По осям отложены температура, энергия падающего излучения и интегральная интенсивность отражения 115.

На рис. 4.3 показаны экспериментальные зависимости коэффициента поглощения и интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в кристалле оксида цинка от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения цинка при двух различных температурах: 59K и 800 K. Из рис. 4.2 и 4.3 хорошо видно, что при резонансной дифракции СИ в кристалле оксида цинка происходит не только увеличение интенсивности “запрещенного” отражения с ростом температуры, но и существенная перестройка энергетического спектра интенсивности отражения.

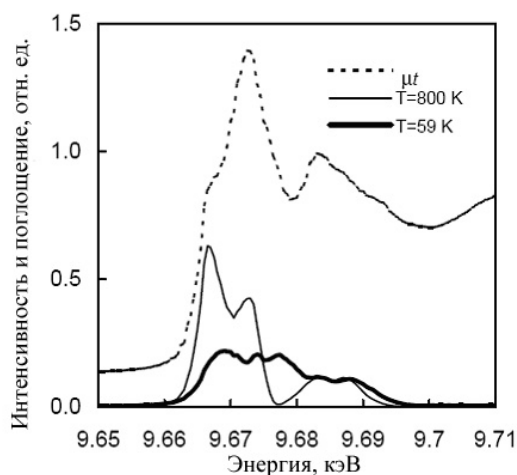


Рис. 4.3. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения (пунктирная линия) и интегральной интенсивности “запрещенного” отражения ZnO(115) от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Zn при температурах 59K (тонкая линия) и 800 K (толстая линия) [158].

Эта перестройка спектра интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в ZnO с изменением температуры детально показана на рис. 4.4.

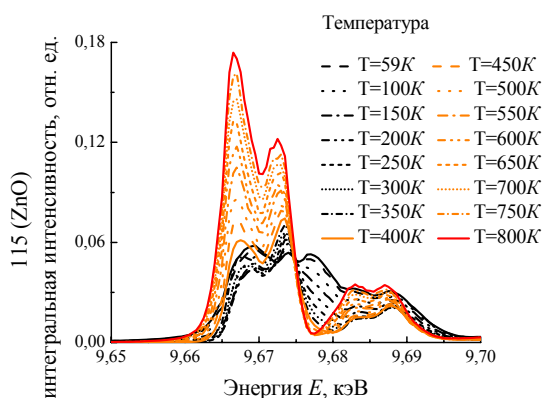


Рис. 4.4. Экспериментальные зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения ZnO(115) от энергии падающего излучения и температуры [158].

Измерения интенсивности “запрещенного” отражения 115 в кристалле нитрида галлия со структурой вюрцита вблизи K -края поглощения галлия ($E_K = 10.367$ кэВ) проводились С.П.Коллинзом, Г.Бютье, Г.Нисбетом, Е.Н.Овчинниковой и В.Е.Дмитриенко на линии $XMaS$ ESRF [159]. Монохроматизация СИ проводилась при помощи двухкратного кристалла-монохроматора

Si(111). В измерениях использовалась естественная горизонтальная поляризация СИ. Измерения дифракционной картины проводились в вертикальной плоскости, что позволило разделить и одновременно зарегистрировать и картину упругого рассеяния, и кривую выхода флуоресцентного излучения. Исследуемый образец представлял собой монокристалл площадью несколько десятков квадратных миллиметров с осью c , перпендикулярной поверхности, производства Lumilog и механо-химически полированный Novasic. Образец был установлен на дифрактометре в криокамеру, а температурный диапазон измерений варьировался от 35K до 800K.

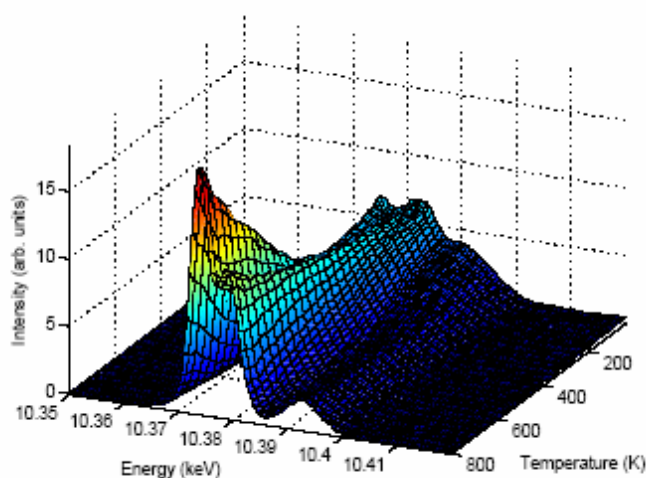


Рис. 4.5. Экспериментальная энергетическая и температурная зависимости интегральной интенсивности отражения 115 в кристалле нитрида галлия [159]. По осям отложены температура, энергия падающего излучения и интегральная интенсивность отражения 115.

Разрешенные отражения обладали высокой интенсивностью ($\geq 10^{10}$ импульсов в секунду для отражения 002) и ширина их кривой качания составляла примерно 0.1° . Интенсивность “запрещенных” отражений при высокой температуре составляла около 10^4 импульсов в секунду для азимутального угла и энергии, соответствующим максимуму кривой качания отражения 002. Азимутальный угол был выбран вдали от области многократного рассеяния ($\psi = -24^\circ$) и оставался постоянным при измерении интенсивности “запрещенного” отражения 115 при различных температурах (рис. 4.5).

Для учета самопоглощения проводилось измерение поперечного сечения поглощения. Выход флуоресценции регистрировался для одного и того же образца в различных геометриях. Измерения проводились на линии I16 Diamond Light Source с детектором, расположенным перпендикулярно падающему пучку при двух различных углах падения (20° и 70°), двух перпендикулярных поляри-

зациях и различных азимутальных углах относительно оси c (рис. 4.6). Изменение поляризации производилось переходом от вертикальной к горизонтальной плоскостям регистрации дифракционной картины. Как и ожидалось для точечной группы $3m$ и квадрупольного приближения [52], величина поперечного сечения поглощения зависит от угла между направлением поляризации, направлением падающего излучения и осью c , но не обладает никакой азимутальной зависимостью.

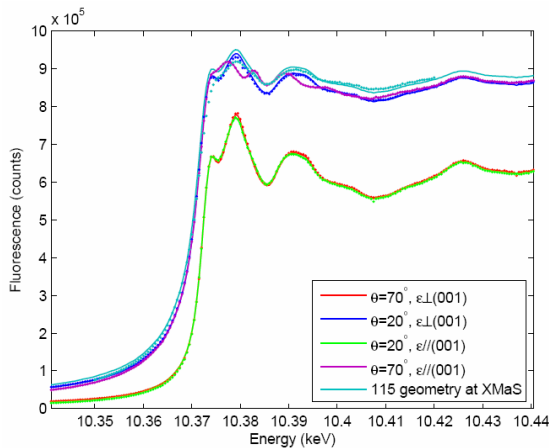


Рис. 4.6. Интенсивность выхода флуоресцентного излучения: эксперимент (точки) и расчет (сплошные линии) в кристалле w -GaN вблизи K -края поглощения Ga [159].

Первые четыре зависимости, представленные на рис. 4.6, измерены на линии I16: горизонтальная поляризация, детектор находился под углом 90° по вертикали или горизонтали к падающему излучению, измерения проводились для двух углов падения θ (20° и 70°). Фиттируемые параметры определялись по этим измерениям. На пятой зависимости представлена интенсивность выхода флуоресцентного излучения, полученная при измерении отражения 115 на линии XMaS, и результаты моделирования с использованием ранее полученных параметров. Данные, полученные на линии I16, сдвинуты на 1 эВ относительно данных линии XMaS.

Эффекты, связанные с квадрупольным вкладом в рассеяние, примерно на порядок слабее дипольных эффектов, а так как анизотропный вклад в поглощение намного меньше изотропного, то сечение поглощения будет рассматриваться в дипольном приближении. В рамках этого приближения линейный коэффициент поглощения μ пропорционален сечению поглощения и в формализме Брудера [52] может быть записан в виде:

$$\mu(E, \theta) = \mu_{nres} + \mu_K(E, \theta) = \mu_{nres} + \mu_0(E) - (1/2)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)\delta\mu(E), \quad (4.1)$$

где нерезонансная часть коэффициента поглощения μ_{nres} практически постоянна около K -края поглощения, в то время как резонансная часть μ_K отличается для различных состояний собственной поляризации. $\mu_0(E)$ и $\delta\mu(E)$ – изотропная и анизотропная части μ_K , а сечение поглощения зависит только от угла θ между вектором поляризации и осью c . Для толстого образца измеряемая интенсивность выхода флуоресцентного излучения равна [333]:

$$I_f(E)/I_0(E) \sim \mu_K(E)/(\mu(E) + g\mu(E_f)), \quad (4.2)$$

и не обладает явной угловой зависимостью, g – геометрический коэффициент, зависящий от угла падения и выхода, но не зависящий от θ . E_f – средняя энергия $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,2}$ линий, нормированная на их относительные интенсивности [334].

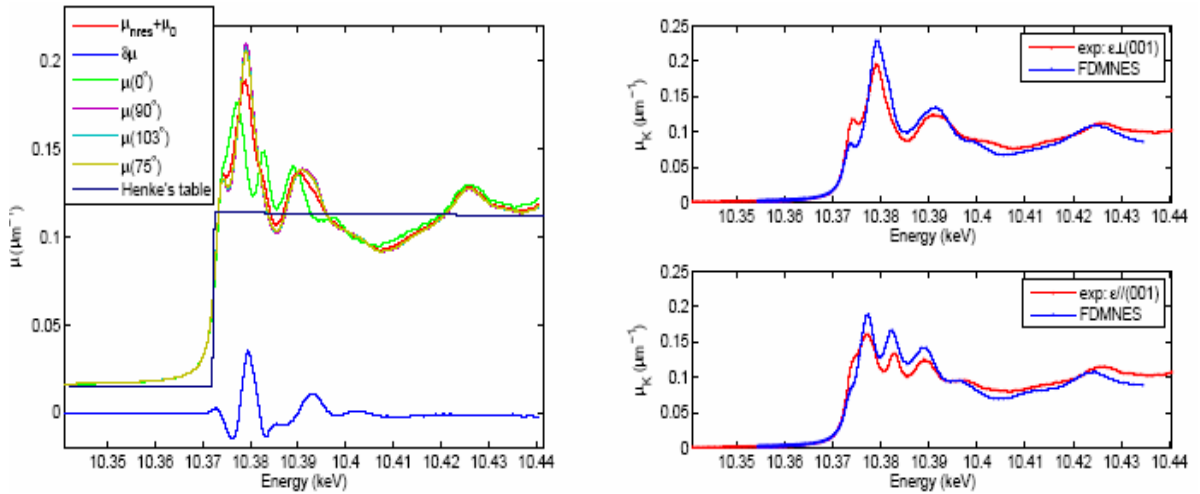


Рис. 4.7. Слева: изотропная ($\mu_{nres} + \mu_0$) и анизотропная ($\delta\mu$) части линейного коэффициента поглощения в GaN [159]. Полный коэффициент поглощения вычислен для нескольких углов, для сравнения представлен линейный коэффициент поглощения, вычисленный по таблицам Хенке [335]. Справа: $\mu_K(E, \epsilon)$ для различных состояний поляризации ϵ падающего излучения (параллельно или перпендикулярно оси 001). Форма коэффициента поглощения совпадает с результатами численного моделирования при помощи программы FDMNES.

Зависимости выхода флуоресцентного излучения рассчитывались по выражениям (4.1) и (4.2) с фиттируемыми параметрами $\mu_0(E)$ и $\delta\mu(E)$. Результаты расчета представлены на рис. 4.7, откуда видно хорошее соответствие экспериментальных и расчетных результатов. Явно видна анизотропия поглощения, при этом величина анизотропной части на порядок меньше изотропной. Наиболее сильно дихроизм наблюдается при углах θ между 0° и 90° . Аналогичные ре-

зультаты получены и при помощи моделирования энергетических зависимостей спектров XANES при помощи FDMNES с использованием МТ-потенциала. Используя только эти две зависимости, коэффициенты поглощения и выход флуоресцентного излучения могут быть вычислены в любой геометрии.

Экспериментально полученная интенсивность картины резонансного рассеяния рентгеновского излучения $I_{mes}(E)$ определяется выражением (1.12), которое преобразуется к виду:

$$I_{mes}(E, \alpha, \beta) \approx \frac{|\beta^* \hat{F}(E, \alpha, \beta) \alpha|^2}{\mu(E, \alpha) + g\mu(E, \beta)} e^{-2M}, \quad (4.3)$$

где $g = \sin\varphi_1/\sin\varphi_2$ (φ_1 (φ_2) – угол между волновым вектором рассеянного (падающего) излучения и поверхностью образца). В эксперименте вектора σ и π' поляризации (штрих соответствует рассеянной волне) составляли угол θ примерно 103° и 75° с осью c . Так как $\mu(E, \sigma) \approx \mu(E, \pi')$, то в данной геометрии эксперимента для любых векторов поляризации рассеянного излучения выполняется условие $\mu(E, \alpha) \approx \mu(E, \beta)$. Таким образом, с учетом поглощения, для интенсивности резонансного рассеяния получим

$$|F(E, \alpha, \beta)|^2 \approx (1 + g)\mu(E, \alpha)I_{mes}(E). \quad (4.4)$$

§ 4.2. Феноменологическое описание резонансного рассеяния рентгеновского излучения в кристаллах типа вюрцита

Структуры типа вюрцита обладают кристаллографической пространственной группой $P6_3mc$ (№. 186) [106]. Все атомы этой структуры занимают частные кристаллографические положения $2b$ с точечной симметрией $3m$, включающей в себя ось симметрии третьего порядка, параллельную кристаллографической оси z , и 3 плоскости зеркального отражения типа $(x, -x, z)$. Таким образом, в структурах типа вюрцита возможно возникновение “запрещенных” отражений двух типов: типа hhl (l – нечетное), запрещенных общими правилами погасаний данной пространственной группы, и типа hkl (l – нечетное, $h - k = 3n$), запрещенных специальными правилами погасаний для положения $2b$.

Резонансное рассеяние РИ обычно описывается в терминах разложения по электрическим мультиполям, при этом практически могут наблюдаться только дипольный и квадрупольный члены. ДД, КК и смешанный ДК члены в ТАРФ могут давать вклад в резонансное рассеяние РИ, вызывая различные азимутальные и энергетические зависимости “запрещенных” отражений, особенно если резонансные атомы занимают различные кристаллографические положения [336].

В структурах типа вюрцита из-за того, что частные положения обладают симметрией третьего порядка, все тензоры второго ранга обращаются в ноль для обоих типов “запрещенных” отражений. Это позволяет наблюдать более слабые вклады в резонансное рассеяния, являющиеся результатом мультипольных переходов высших порядков и ТМИ эффекта, рассмотренного ранее в главе 3. Также важным свойством положения $2b$ является отсутствие центра симметрии, что приводит к существованию оптической активности, наблюдавшейся в этих кристаллах [337]. В данной структуре тензоры рассеяния для ДК и ТМИ вкладов имеют один порядок малости [159], а так как вклад в резонансное рассеяние РИ дают одни и те же их компоненты, то ДК и ТМИ вклады невозможно различить ни из азимутальных, ни из поляризационных зависимостей интенсивности отражений. Эти вклады в ТАРФ, возможно, могут быть разделены только благодаря их энергетическим и температурным зависимостям.

В предположении, что ТАРФ зависит от смещения только резонансного атома, а тепловые колебания изотропны, для описания температурной зависимости “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO и w -GaN было получено следующее феноменологическое выражение [158]:

$$I(E) = \left| A(E)e^{i\varphi(E)} + B(E)\text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) \right|^2 e^{-2M}, \quad (4.5)$$

где A и B феноменологические параметры, φ – фаза между двумя резонансными вкладами. $A(E)$ описывает ТН вклад в резонансное рассеяние, который может иметь ДК природу, $B(E)$ – ТЗ часть, которая может быть вызвана тепловыми колебаниями атомов. В оксиде цинка и нитриде галлия шесть оптических фо-

нонных мод в точке Γ [338]. Наиболее сильная температурная зависимость среднеквадратичных смещений должна быть обусловлена самой низколежащей модой с эффективной энергией $\hbar\omega_0$, равной 12.4 мэВ и 50 мэВ для w -ZnO и w -GaN соответственно. Акустические фононные моды не дают вклад в ТЗ член, так как в каждой моде элементарная ячейка сдвигается как целое, и анизотропия атомного фактора не возникает. Фактор ДВ e^{-2M} так же является температурно-зависимым и вычисляется в рамках обычного формализма.

§ 4.3. Полуфеноменологическое описание температурной зависимости “запрещенных” отражений в w -ZnO

Поскольку два резонансных рассеивающих атома цинка в элементарной ячейке лежат на оси третьего порядка, в ДД приближении им соответствуют симметричные тензоры второго ранга, которые геометрически могут быть представлены осесимметричными эллипсоидами, вытянутыми вдоль оси c кристалла. Пространственная симметрия кристалла приводит к погасаниям отражений, обусловленных наличием плоскостей скользящего отражения. СА “запрещенных” отражений равна:

$$F(\mathbf{H}) = f_{ij}^1 - f_{ij}^2, \quad (4.6)$$

где f_{ij}^1 и f_{ij}^2 – АРФ цинка. В ДД приближении АРФ атомов цинка одинаковы как вдали от K -края поглощения, так и вблизи него. Таким образом, хотя каждый атом цинка рассеивает РИ анизотропно, никаких чисто резонансных отражений не возникает.

В том случае, когда погасания не снимаются в ДД приближении, они могут возникать за счет вклада от переходов высших порядков: ДК [141] или КК [140]. Проанализируем возможность появления таких вкладов в оксиде цинка.

ДК вклад в СА в немагнитном кристалле описывается симметричным тензором третьего ранга [31]. Так как симметрия положения атомов цинка – $3m$, то тензоры третьего ранга имеют по 4 независимых компоненты [264]: $f_{xxy} = -f_{yxx} = f_{xyx}$, $f_{xxz} = f_{yyz}$, $f_{xzx} = f_{yzy}$, f_{zzz} (отметим, что в гексагональной системе тензор-

ные компоненты указываются в кристаллофизических ортогональных координатах). Учитывая то, что два атома цинка в элементарной ячейке вюрцита связаны плоскостью скользящего отражения, вклад в “запрещенное” отражение могут дать только те тензорные компоненты, которые под действием этой плоскости меняют знак.

Введем обозначения: $f_{xxy} = f_{xyx} = -f_{yyx} = e_{22}$, $f_{xxz} = f_{yyz} = e_{31}$, $f_{xzx} = f_{yzy} = e_{15}$, $f_{zzz} = e_{33}$. Тензорными компонентами, которые меняют знак под действием плоскости скользящего отражения, являются $f_{xxy} = -f_{yyx} = f_{xyx}$. Свернув тензоры 3-го ранга с вектором обратной решетки $\mathbf{H} = (hhl)$, получим АРФ для двух атомов цинка. Они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} f_{ij}^1 &= \begin{pmatrix} -e_{22}H_y + e_{31}H_z & -e_{22}H_x & e_{15}H_x \\ -e_{22}H_x & e_{22}H_y + e_{31}H_z & e_{15}H_y \\ e_{15}H_x & e_{15}H_y & e_{31}H_x + e_{33}H_z \end{pmatrix}, \\ f_{ij}^2 &= \begin{pmatrix} e_{22}H_y + e_{31}H_z & e_{22}H_x & e_{15}H_x \\ e_{22}H_x & -e_{22}H_y + e_{31}H_z & e_{15}H_y \\ e_{15}H_x & e_{15}H_y & e_{31}H_x + e_{33}H_z \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Тензоры приведены в ортогональной кристаллофизической системе координат, где оси x и z совпадают соответственно с гексагональными осями a и c кристалла, а ось y перпендикулярна x и составляет угол 30° с осью кристалла b .

Подставив найденные тензоры в выражение (4.6), получим выражение для ДК вклада в СА “запрещенного” отражения hhl :

$$F^{dq}(hhl) \sim hf_{xyx}^{dqs} \hat{A}, \quad (4.8)$$

где

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, для резонансного рассеяния существенна только одна тензорная компонента f_{xyx}^{dqs} . Этот вклад должен убывать с температурой в соответствии с фактором ДВ.

Причиной, которая может приводить к появлению вклада в чисто резонансные отражения, растущего с температурой, является тепловое движение

атомов [132] (рис. 4.8).

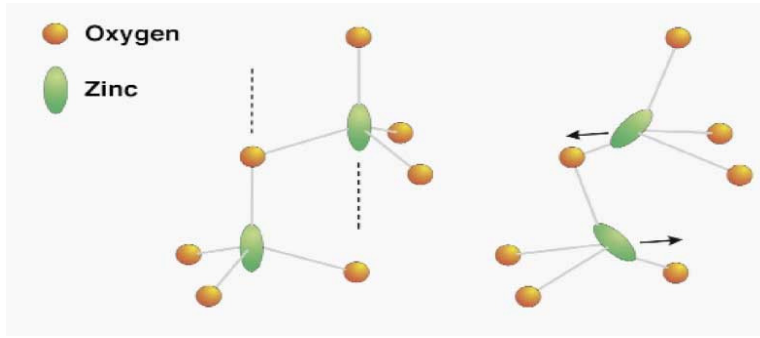


Рис. 4.8. Тепловые колебания атомов w -ZnO.

ТАРФ f_{ij} определяется электронной подсистемой кристалла, которая следует за атомными движениями (адиабатическое приближение). Важным параметром является время резонансного рассеяния $1/\Gamma$, которое для электронной подсистемы существенно меньше периодов тепловых колебаний. Поэтому можно считать, что в процессе резонансного рассеяния РИ атомные смещения фиксированы. Предположим, подобно рассмотренному в главе 3 для кристалла германия, что в ДД приближении АРФ f_{ij} зависит от моментальной атомной конфигурации так, как если бы она была статической, и можно использовать разложение по смещениям как по малому параметру.

Тензор f_{ij} все время меняется в процессе теплового колебания, поэтому моментальная симметрия этого тензора соответствует симметрии моментальной атомной конфигурации. В работе [158] было получено выражение для индуцированного тепловыми смещениями ДД вклада в ТАРФ в предположении, что тепловые колебания являются изотропными, как в кристалле германия. Тогда выражение, описывающее индуцированный тепловыми колебаниями вклад аналогично (4.6), но перед ним появляется множитель $\langle \mathbf{u}^{s2} \rangle$, где $\mathbf{u}^s$ - смещение s -го атома из положения равновесия. Несмотря на грубость такого приближения, качественно оно описывает ход температурной кривой. Однако, в вюртците тепловые колебания анизотропны и их тензор был определен в работе [339] из рентгеновских данных.

Колебательное представление кристалла может быть классифицировано по неприводимым представлениям группы C_{6v} , и в точке Γ (волновой вектор колебательной моды $\mathbf{q} = 0$) разложение колебательного представления имеет

вид [340]:

$$T = A_1 + E_1 + B_{1l} + B_{1h} + E_{2l} + E_{2h}, \quad (4.9)$$

где учитываются только оптические фононы (рис. 4.9), так как акустические сдвигают ячейку целиком и не изменяют локальной атомной конфигурации, которая важна для анизотропии ТАРФ. Следует отметить, что именно моды с волновым вектором $\mathbf{q} = 0$ должны давать наибольший вклад в брэгговские отражения. Относительные направления движения атомов, соответствующие частоты колебаний и векторы поляризации определены для всех мод [339].

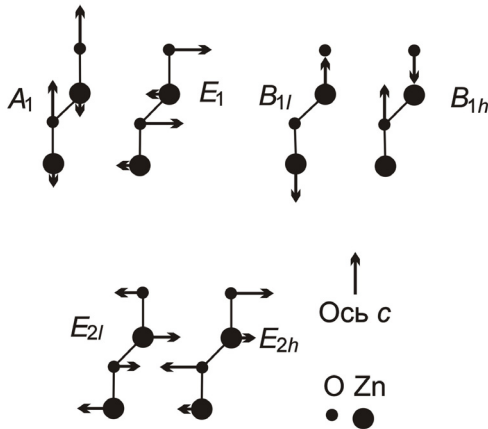


Рис. 4.9. Фононные моды колебаний в кристалле *w*-ZnO [338].

Учет анизотропного характера колебаний в оксиде цинка проводился в предположении, что смещение каждого атома является линейной комбинацией смещений атома в различных колебательных модах. В общем случае смещение s -го атома в n -й ячейке может быть представлено в виде [11]:

$$\mathbf{u}^{ns} = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{t}_n) \sum_p c_p \mathbf{u}(p, s), \quad (4.10)$$

где $\mathbf{u}(p, s)$ – базисные функции p -го неприводимого представления, соответствующего v -й строке λ -го неприводимого представления звезды $q = 0$, $p = (v, \lambda)$. Подставляя (4.10) в (4.8), (4.6), а затем в (4.7) и проводя усреднение по конфигурациям, было получено выражение для усредненной ТСА. Использовался также тот факт, что колебания, принадлежащие каждому неприводимому представлению, образуют линейно независимые подпространства (т.е. корреляторы типа $\langle \mathbf{u}(p, s) \mathbf{u}(p', s') \rangle$ обращаются в нуль). Кроме того, при рассмотрении введено ограничение, состоящее в том, что добавка к ТАРФ зависит только от смещения самого резонансного атома и атомов первой координационной сферы, т.е.:

$$\Delta f_{ij}^s = \sum_{n=0}^4 g_{ijk}^n u_k^n. \quad (4.11)$$

где g_{ijk}^n - вклад, который вносит смещение v^{sn} n -го атома в изменение атомного фактора s -го атома. Каждый из тензоров g_{ijk}^n инвариантен относительно группы симметрии связи Zn-O. Из рассмотрения видно, что g_{ijk}^0 и g_{ijk}^1 инвариантны относительно группы $3m$, а тензоры g_{ijk}^2 , g_{ijk}^3 и g_{ijk}^4 инвариантны относительно группы симметрии m .

При вычислении СА надо учитывать также и смещение самого резонансного атома. Поэтому, добавка к СА после усреднения по времени (при этом исчезают все линейные по смещениям вклады), имеет вид:

$$\Delta F_{ij}(hhl) = i \sum_{n,p,p'} c_p c_{p'} g_{ijk} \overline{u_k(p,n) u_l(p',0)} H_k. \quad (4.12)$$

Используя для смещений представление в виде суммы базисных неприводимых представлений группы C_{6v} , а также инвариантность тензора g_{ijk}^n относительно группы симметрии, описывающей симметрию связи между атомами Zn и O, получим выражение для СА чисто резонансного отражения в виде [199]:

$$F(hhl) = i \{ f_{xyx}^{(0)} (c_2^2 u_2^2 + c_5^2 u_5^2 + c_6^2 u_6^2) + f_{xyx}^{(1)} (-c_2^2 k_2 u_2^2 - c_5^2 k_5 u_5^2 + c_6^2 k_6 u_6^2) + \\ + f_{xyx}^{(2)} (-c_2^2 k_2 u_2^2 + c_5^2 k_5 u_5^2 - c_6^2 k_6 u_6^2) + f_{xyx}^{dq} \} \begin{pmatrix} H_y & H_x & 0 \\ H_x & -H_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

где каждой моде колебаний соответствуют свои отношения смещений атомов Zn и O k_i ; атомы 1 и 2 принадлежат первой координационной сфере и той же элементарной ячейке, что и рассеивающий атом; а нижний индекс 2 соответствует моде E_1 , 5 – E_{2l} , 6 – E_{2h} . Было учтено, что корреляторы смещений для разных мод равны нулю, а для каждой моды: $\langle u_i(p,0) u_j(p',0) \rangle = u_p^2/2$ и $\langle u_i(p,n) u_j(p',0) \rangle = k u_p^2/2$.

Из выражения (4.13) следует, что амплитуда рассеяния растет как квадрат амплитуды колебаний, а вклад в отражение дают только три моды колебаний E_1 , E_{2l} и E_{2h} (см. рис. 4.9).

Считая, что каждой моде колебаний соответствует своя частота ω_i , можно преобразовать выражение (4.13) к виду:

$$\begin{aligned}
F(hhl) = & i \left[c_2^2 u_{02}^2 \operatorname{cth} \left\{ \frac{\hbar \omega_2}{2k_B T} \right\} \left(f_{yx}^{(0)} - k_2 f_{yx}^{(1)} - k_2 f_{yx}^{(2)} \right) + \right. \\
& + c_5^2 u_{05}^2 \operatorname{cth} \left\{ \frac{\hbar \omega_5}{2k_B T} \right\} \left(f_{yx}^{(0)} - k_5 f_{yx}^{(1)} + k_5 f_{yx}^{(2)} \right) + \\
& \left. + c_6^2 u_{06}^2 \operatorname{cth} \left\{ \frac{\hbar \omega_6}{2k_B T} \right\} \left(f_{yx}^{(0)} + k_6 f_{yx}^{(1)} - k_6 f_{yx}^{(2)} \right) + f_{yx}^{dq} \right] \times \begin{pmatrix} \sqrt{3}h & h & 0 \\ h & -\sqrt{3}h & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

где u_{0i} – амплитуды нулевых колебаний в каждой моде. Поскольку в выражении (4.14) содержится много феноменологических параметров, то трудно сделать выводы о характере роста интенсивности “запрещенного” отражения и перестройке его спектра. Однако можно предположить, что с повышением температуры больший вклад должна давать та мода колебаний, которой соответствует более низкая частота. Для расчета феноменологических параметров, входящих в (4.14) было проведено численное моделирование, с использованием данных, полученных ранее из анализа спектра резонансного поглощения СИ.

§ 4.4. Вклад в чисто резонансные отражения рентгеновского излучения в вюртцитах, обусловленный точечными дефектами

Сильная температурная зависимость чисто резонансных отражений может быть также обусловлена вкладом в ТАРФ вызванным наличием дефектов в кристалле, так как количество дефектов (например, вакансий и межузельных атомов) сильно зависит от изменения температуры.

Для возникновения “запрещенных” отражений необходимо изменение ТАРФ кристаллографически эквивалентных атомов цинка. Наиболее ярко это изменение проявляется при возникновении точечного дефекта в ближайшем кристаллографическом окружении атома цинка. Влияние протяженных дефектов, таких как дислокации, хотя и может внести вклад в “запрещенное” отражение, но должно быть менее значительным. Возникновение комплексов дефектов также может существенно сказаться на резонансной дифракции РИ, но моделирование такого вклада должно учитывать корреляцию расположения де-

фектов и не будет рассмотрено в рамках данной главы. Так же ограничимся лишь рассмотрением только вклада в резонансное рассеяние РИ от статистически распределенных независимых точечных дефектов.

Наличие дефекта в ближайших координационных сферах должно существенно влиять на ТАРФ рассеивающего резонансного атома. Например, допустим существование вакансии в первой координационной сфере. Такая вакансия нарушает симметрию локального положения резонансного атома, что должно повлечь появление дополнительных членов в ТАРФ уже в ДД приближении. Кроме того, резонансный атом в общем случае сдвигается под действием вакансии, что также влияет на АРФ. Эти два эффекта – наведенная анизотропия и сдвиг атома – коррелируют между собой. Таким образом, при наличии точечного дефекта ТАРФ можно представить в виде:

$$f_{ij}^s = f_0^s + f_{ij}^{sn}, \quad (4.15)$$

где f_0^s – АРФ s -го атома в отсутствии дефекта, f_{ij}^{sn} – добавочные тензорные компоненты, обусловленные наличием дефекта в n -м положении и смещением s -го резонансного атома. Надо отметить, что по величине эти тензорные компоненты могут быть существенно больше, чем рассмотренные ранее и обусловленные только смещениями атомов.

Таким образом, при наличии точечных дефектов СА имеет вид:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = \sum_s \left(f_0^s + C_d f_{ij}^{sn} \right) e^{-M} \exp(i\mathbf{H}[\mathbf{r}_0^s + \mathbf{u}_n^k]), \quad (4.16)$$

где C_d – концентрация точечных дефектов. С ростом температуры количество дефектов может расти, вклад от них в АРФ должен увеличиваться. Концентрация точечных дефектов изменяется с ростом температуры [341]:

$$C_d = N \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{k_B T}\right), \quad (4.17)$$

где N – число положений, которые могут занимать дефекты, ΔG_g – свободная энергия образования точечного дефекта, k_B – постоянная Больцмана и T – температура. В [341, 342] вычислены энергии образования различных точечных дефектов в оксиде цинка, в том числе заряженных и незаряженных вакансий кислорода и цинка, а также замещения атомов разных подрешеток. Несмотря на

многообразие точечных дефектов, из симметричных соображений они одинаковым образом действуют на ТАРФ, хотя величины возникающих тензорных добавок различны и зависят от концентрации C_d .

В [204] было проведено вычисление вклада от точечных дефектов в СА “запрещенных” отражений на примере вакансий кислорода. Предположим, что в первой координационной сфере около рассеивающего атома цинка появляется кислородная вакансия.

Исходя из соображений симметрии, добавочные тензоры, обусловленные кислородными вакансиями в первой координационной сфере одного из атомов цинка должны иметь вид:

$$f_{ij}^{11} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad f_{ij}^{13} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}c + \frac{3}{4}d & -\frac{\sqrt{3}}{4}c + \frac{\sqrt{3}}{4}d & -\frac{\sqrt{3}}{2}\gamma \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}c + \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{3}{4}c + \frac{1}{4}d & -\frac{1}{2}\gamma \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\gamma & -\frac{1}{2}\gamma & e \end{pmatrix},$$

$$f_{ij}^{12} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & d & \gamma \\ 0 & \gamma & e \end{pmatrix}, \quad f_{ij}^{14} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}c + \frac{3}{4}d & \frac{\sqrt{3}}{4}c - \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma \\ \frac{\sqrt{3}}{4}c - \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{3}{4}c + \frac{1}{4}d & -\frac{1}{2}\gamma \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma & -\frac{1}{2}\gamma & e \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, c, d, e$ – феноменологические коэффициенты, величина которых пропорциональна смещениям, но которые также определяются еще и локальными свойствами структуры (т.е. отсутствием одного соседнего атома кислорода).

Для второго атома Zn в элементарной ячейке соответствующие тензоры, полученные из соображений симметрии, имеют вид:

$$f_{ij}^{25} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad f_{ij}^{26} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4}c + \frac{1}{4}d & -\frac{\sqrt{3}}{4}c + \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{1}{2}\gamma \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}c + \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{1}{4}c + \frac{3}{4}d & \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma \\ \frac{1}{2}\gamma & \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma & e \end{pmatrix},$$

$$f_{ij}^{27} = \begin{pmatrix} d & 0 & -\gamma \\ 0 & c & 0 \\ -\gamma & 0 & e \end{pmatrix}, \quad f_{ij}^{28} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4}c + \frac{1}{4}d & \frac{\sqrt{3}}{4}c - \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{1}{2}\gamma \\ \frac{\sqrt{3}}{4}c - \frac{\sqrt{3}}{4}d & \frac{1}{4}c + \frac{3}{4}d & -\frac{\sqrt{3}}{2}\gamma \\ \frac{1}{2}\gamma & -\frac{\sqrt{3}}{2}\gamma & e \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Изменения радиусов-векторов смещенных атомов в гексагональной системе координат имеют вид:

$$\begin{aligned} u_1^1 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_1^2 = \begin{pmatrix} 2\Delta y \\ \frac{2}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_1^3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ -\frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_1^4 = \begin{pmatrix} -\frac{2}{\sqrt{3}}\Delta y \\ -\frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}, \\ u_2^5 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_2^6 = \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}}\Delta y \\ 2\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_2^7 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}; \quad u_2^8 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}}\Delta y \\ -\frac{2}{\sqrt{3}}\Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где Δy – проекция атомного смещения на плоскость xy , а Δz – на ось z .

Проводя усреднение по всем положениям вакансий, получим следующий вид СА, описывающей вклад в “запрещенное” отражение hhl :

$$F(hhl) \sim \frac{3}{4}(c-d)C_d\Delta y\hat{A}. \quad (4.21)$$

Поскольку C_d растет с увеличением температуры, вклад в резонансное рассеяние РИ от точечных дефектов должен также возрастать с температурой. Сравнение выражений (4.21) и (4.14) показывает, что ТЗ вклад и вклад от точечных дефектов по-разному зависят от температуры, т.е. можно ожидать преобладания того или иного механизма возбуждения чисто резонансных отражений в зависимости от температуры.

§ 4.5. Вклад в чисто резонансные отражения рентгеновского излучения в вюрцитах, обусловленный деформациями кристалла

Резонансный АРФ зависит от локального окружения резонансного атома в области, охватывающей несколько координационных сфер. Как было показано выше, деформация этого окружения вследствие каких-либо причин, например, тепловых колебаний или дефектов, может привести к изменению резонансной части АРФ. Наиболее ярко этот эффект может проявиться в “запрещенных” отражениях, где отсутствует нерезонансная часть ТСА. Однако без внимания оставался вопрос о том, влияет ли деформация кристалла, статическая или вызванная длинноволновыми акустическими колебаниями, на “запрещенные” отражения в кристаллах.

Полагая, что ТАРФ зависит от смещения $\mathbf{u}$ из положения равновесия только резонансного атома, в соответствии с (3.1) – (3.3) интенсивность брэгговского отражения можно представить в виде

$$I(\mathbf{H}) \approx \alpha_i \beta_j \left| \sum_s (f_0 + f_{ij}(E) + f_{ijk} u_k) (1 + i H_k u_k) e^{i \mathbf{H} \mathbf{r}_0^s} \right|^2, \quad (4.22)$$

где f_0 – нерезонансный вклад в АРФ, $f_{ij}(E)$ – резонансная часть ТАРФ, включающая как ДД, так и вклады высших порядков. Чтобы выявить наиболее сильный эффект влияния деформации на резонансное рассеяние СИ, нужно рассмотреть такие отражения, которые запрещены и для нерезонансного рассеяния, и в ДД приближении. В отличие от ТМИ отражений, где при вычислении интенсивности проводится усреднение СА по всем возможным конфигурациям расположения атомов, эквивалентное усреднению по времени, при наличии однородной деформации необходимо усреднить интенсивность по периоду воздействия, вызывающего деформацию:

$$I(\mathbf{H}) \approx \alpha_i \beta_j \left\langle \left| \sum_s f_{ij}^{dq}(E) e^{i \mathbf{H} \mathbf{r}_0^s} + \sum_s i H_k (f_0 + f_{ij}(E) + f_{ijk}) u_k e^{i \mathbf{H} \mathbf{r}_0^s} \right|^2 \right\rangle, \quad (4.23)$$

где опущены члены, квадратичные по величине смещений атомов.

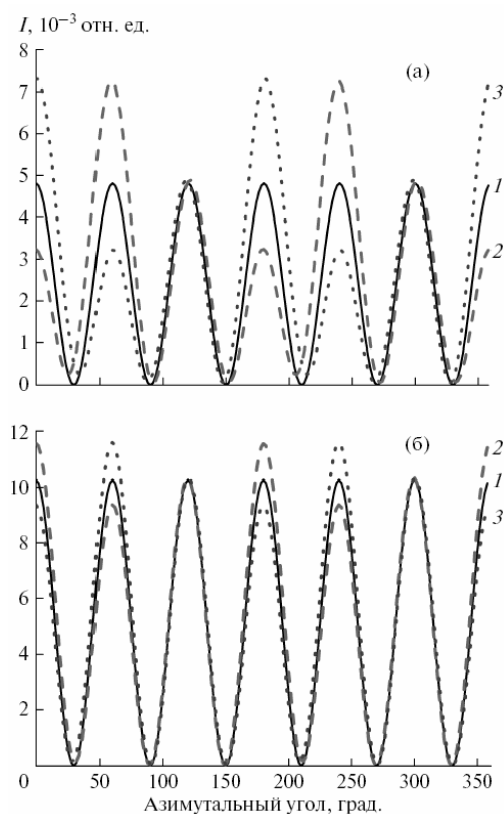


Рис. 4.10. Азимутальная зависимость интегральной интенсивности отражения 001 в кристалле оксида цинка при энергиях падающего излучения на 7 (а) и 20 эВ (б) выше K -края поглощения цинка: 1 – в отсутствие деформации; 2 – при растяжении вдоль оси x на величину 0.01% параметра решетки; 3 – при сжатии вдоль оси x на величину 0.01% параметра решетки.

Рассмотрим “запрещенное” отражение $00l$, $l = 2n + 1$ в кристалле оксида цинка [213]. Оно остается запрещенным при энергии падающего излучения вблизи энергии K -края поглощения цинка при учете ДД резонансных переходов, однако возможно за счет ДК и КК резонансных вкладов. Азимутальная зависимость такого отражения имеет симметрию 6-го порядка, но является чрезвычайно слабой. С помощью FDMNES были рассчитаны изменения в картине дифракции для случая однородной деформации кристалла. Параметр элементарной ячейки изменялся на величину 0.01% вдоль оси x , что соответствует нагреванию кристалла от 300 до 500K. Такая деформация нарушает симметрию 6-го порядка, искажает симметрию локального окружения атомов цинка, что, в свою очередь, приводит к иному виду азимутальной зависимости интегральной интенсивности отражений $00l$ (рис. 4.10).

В отсутствие деформации атомы кислорода, окружающие атом цинка в плоскости $xу$, образуют правильный треугольник, а рассматриваемая деформация приводит к его искажению и изменению расстояний цинк-кислород на 0.3%. Хотя эта величина достаточно мала, она вызывает появление диполь-дипольных тензорных компонент атомного резонансного фактора и, как след-

ствие, ведет к изменению интенсивности отражений $00l$, $l = 2n + 1$. На рис. 4.10а, 4.10б представлены азимутальные зависимости интегральной интенсивности отражения 001 в оксиде цинка при значениях энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения цинка в отсутствие деформации и при наличии растяжения ячейки или сжатия на 0.01% вдоль оси x . Из рисунка следует, что вследствие деформации происходит изменение азимутальной зависимости интегральной интенсивности по сравнению с той, которая существовала бы в недеформированном кристалле. Величина этого изменения неодинакова при разной энергии.

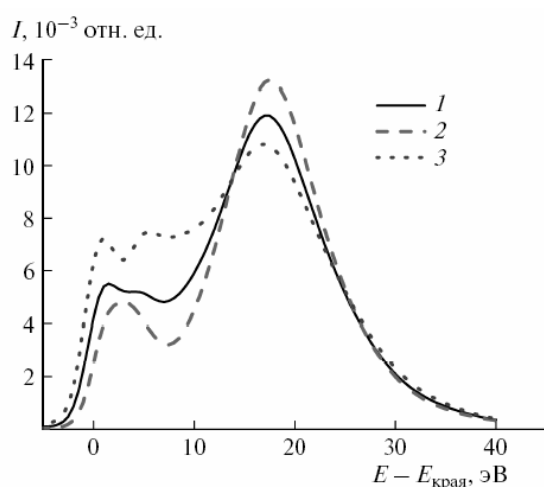


Рис. 4.11. Зависимость интенсивности отражения 001 в кристалле оксида цинка при нулевом азимутальном угле в отсутствие деформации (а), при растяжении (б) и при сжатии (в) вдоль оси x на величину 0.01% параметра решетки от энергии падающего излучения.

На рис. 4.11 представлен вид зависимости интенсивности отражения 001 при нулевом азимутальном угле для недеформированного кристалла, растяжения и сжатия на 0.01% параметра решетки вдоль оси x от энергии падающего излучения.

Из рис. 4.10, 4.11 видно, что сжатие или растяжение ячейки вдоль оси x , меняющее симметрию окружения резонансного атома, приводит к изменению как азимутальной, так и энергетической зависимости интегральной интенсивности отражения 001 в кристалле w -ZnO. Кроме того, растяжение и сжатие решетки по-разному влияют на СА, т.е. интенсивность отражения несимметрична относительно замены $\mathbf{u}$ на $-\mathbf{u}$ (4.23).

Не смотря на то, что интенсивность отражения 001 при наличии однородной деформации растяжения или сжатия в несколько раз меньше интенсивности “запрещенного” отражения 115, неоднократно экспериментально наблю-

давшегося, она достаточна для того, чтобы быть обнаруженной экспериментально.

§ 4.6. Численное моделирование температурной и энергетической зависимости чисто резонансного отражения 115 в кристалле $w\text{-ZnO}$

В энергетической зависимости коэффициента поглощения $w\text{-ZnO}$ проявляется линейный дихроизм, который состоит в том, что двум ортогональным линейным поляризациям падающего излучения отвечают разные коэффициенты поглощения. В данном случае по-разному поглощаются волны, вектор поляризации которых параллелен и перпендикулярен оси 3 кристалла. Суммарное поглощение равно сумме коэффициентов поглощения, соответствующих различным поляризациям.

При численном моделировании спектра K -края поглощения цинка в оксиде цинка со структурой вюрцита был использован формализм многократного рассеяния. Таким образом, точность вычислений зависела от размера рассеивающей области, то есть в рассеяние фотоэлектронной волны принимают участие только те атомы, которые находятся на расстоянии от рассеивающего резонансного атома, меньшем радиуса рассеивающей области, однако при построении кристаллического потенциала кристалл считается бесконечным с периодическими граничными условиями. Вычисления были проведены для сферических рассеивающих областей с радиусом от 4 Å до 9 Å. Рассеивающая область радиусом 8 Å и содержащая 177 атомов, является оптимальной, поскольку при дальнейшем увеличении радиуса результат не меняется (<1%). Далее было необходимо выбрать наилучшую зависимость ширины электронно-дырочного состояния (см. § 3.3), дающую оптимальное совпадение с экспериментальным спектром. Этот выбор проходил с помощью процедуры фиттирования, состоящей в варьировании следующих параметров: положения уровня Ферми, максимальной ширины и скорости роста ширины электронно-дырочного состояния от энергии, с последующим сравнением полученных ре-

зультатов с экспериментальными по методу наименьших квадратов.

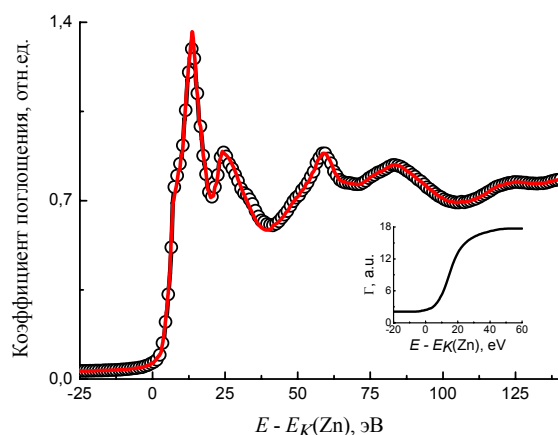


Рис. 4.12. Зависимость коэффициента поглощения w -ZnO от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Zn. Сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты [158].

На рис. 4.12 приведена зависимость коэффициента поглощения w -ZnO от энергии падающего излучения, рассчитанная с помощью программы FDMNES, и затем нормированная на высоту и положение главного максимума экспериментальной зависимости. Моделирование коэффициента поглощения проводилось для рассеивающей области w -ZnO радиусом $5.4 \text{ \AA}$, содержащей 50 атомов. Выбранная модельная зависимость ширины электронно-дырочного состояния от энергии $\Gamma(E)$ имеет вид, приведенный в вкладке к рис. 4.12.

Таким образом, моделирование спектра резонансного поглощения в оксиде цинка позволило подобрать параметры, которые затем использовались для моделирования чисто резонансных отражений.

Азимутальная зависимость “запрещенных” рефлексов отражает зависимость интегральной интенсивности от угла вращения вокруг нормали к отражающей плоскости. Она зависит также от поляризации падающего и рассеянного излучения. В эксперименте, выполненном в [158], падающее излучение было σ -поляризованным, а в отраженном пучке анализа по поляризациям не проводилось. Соответственно, азимутальная зависимость может быть вычислена как:

$$I = I_{\sigma\sigma} + I_{\sigma\pi}, \quad (4.24)$$

где $I_{\sigma\sigma}$ и $I_{\sigma\pi}$ определяются (1.12). Поскольку ТСА имеет одинаковый вид для всех вкладов, то и азимутальная зависимость является универсальной и представлена на рис. 4.13. К сожалению, экспериментально такие зависимости не

измерялись.

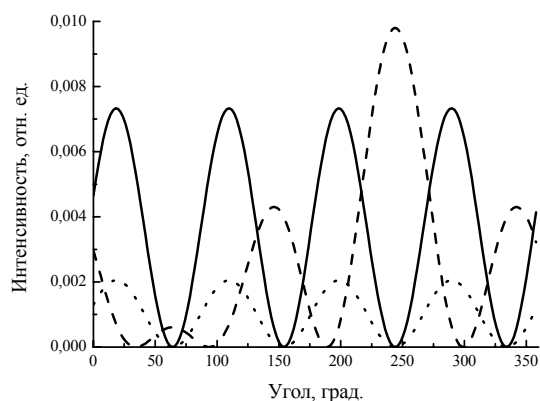


Рис. 4.13. Зависимость интегральной интенсивности отражения 115 от азимутального угла вращения вокруг вектора обратной решетки в кристалле $w\text{-ZnO}$. Сплошная линия – $\sigma\sigma$ -поляризация, пунктирная линия – $\sigma\pi$ -поляризация, штриховая линия – $\pi\pi$ -поляризация.

Процедуру численного моделирования зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в $w\text{-ZnO}$ от энергии падающего излучения при различных температурах удобно начать с моделирования на основании феноменологических формул, полученных ранее.

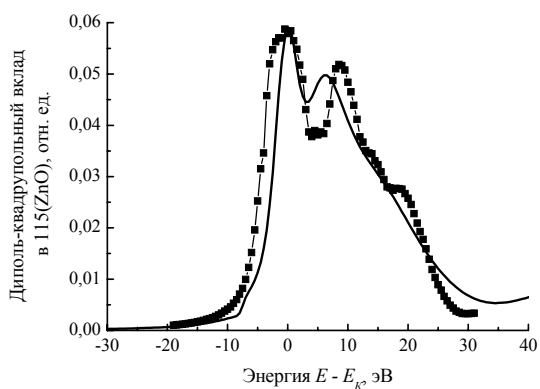


Рис. 4.14. Зависимость интенсивности диполь-квадрупольного вклада в отражение 115 в $w\text{-ZnO}$ от энергии падающего излучения. Сплошная линия – расчет, точки – экспериментальные результаты [158].

При низких температурах, как ожидается из феноменологического рассмотрения энергетических зависимостей, ДК вклад в отражение 115 является преобладающим, и имеет форму температурно-независимого вклада, полученного в [158] (рис. 4.14).

Основную трудность представляет вычисление ТМИ вклада и для этого использовались несколько различных моделей смещений атомов из положения равновесия.

§ 4.6.1 Модель изотропных колебаний

В выражении (4.5), использовавшемся в [158] для интерпретации температурного изменения энергетического спектра интенсивности “запрещенного” отражения, для улучшения согласия с экспериментальными данными был введен сдвиг фаз между температурно-зависимым и температурно-независимыми коэффициентами, которые сложным образом изменялись в зависимости от энергии падающего излучения. При помощи FDMNES было проведено вычисление интенсивности отражения 115 в кристалле w -ZnO вблизи K -края поглощения цинка при разных температурах. ТН вклад был интерпретирован как ДК, а для определения ТЗ вклада вычислялась производная ДД компоненты по смещениям.

Методика вычисления производной была следующей: s -й атом в рассеивающей области сдвигался из положения равновесия на величину 0.001 параметра элементарной ячейки вдоль оси x , и вычислялась компонента тензора второго ранга f_{xy}^{dd} , отвечающая ДД вкладу в ТАРФ, которая в отсутствии смещений равна нулю. Эта компонента делилась затем на величину смещения. Таким образом, была рассчитана энергетическая зависимость тензорных коэффициентов $f_{xyx}^{dd} = \Delta f_{xy}^{dd} / u_x$. Для моделирования использовалось выражение (4.5), в котором коэффициентам $A(E)$ и $B(E)$ был придан конкретный смысл:

$$|F(115, E)|^2 \sim \left| f_{xyx}^{dq} H_x e^{i\phi(E)} + 2\pi i \frac{\partial f_{xy}^{dd}}{\partial x} H_x \langle u^2 \rangle \right|^2 e^{-2M}, \quad (4.25)$$

где H_x – проекция вектора обратной решетки на ось x , $\langle u^2 \rangle = b(T) \langle u_0^2 \rangle$, где $\langle u_0^2 \rangle = 0.0009 \text{ \AA}^2$ – амплитуда колебаний при 20K [339]. В [339] также приведены значения среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов в w -ZnO для различных температур, которые были использованы при моделировании интенсивности отражения 115. Также для вычисления среднеквадратичных величин смещений атомов в расчетах была опробована модель, предложенная в [158]:

$\langle u^2 \rangle = \langle u_0^2 \rangle \text{cth} \{ \hbar\omega / (2k_B T) \}$, где $\hbar\omega = 12.5$ мэВ. Сравнение результатов для двух подходов приведено ниже.

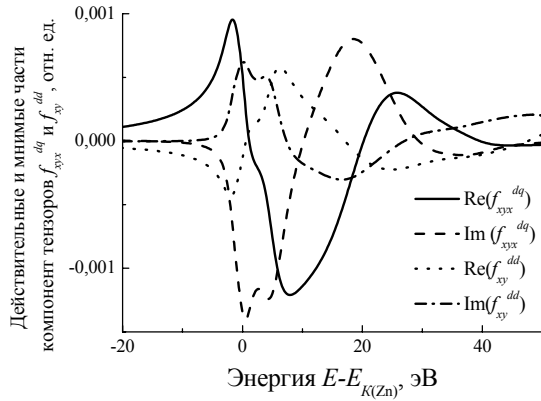


Рис. 4.15. Действительная и мнимая части ДК компоненты ТАРФ (f_{yx}^{dq}) и ДД компоненты ТАРФ, возникающей в результате смещения атома цинка (f_{xy}^{dd}).

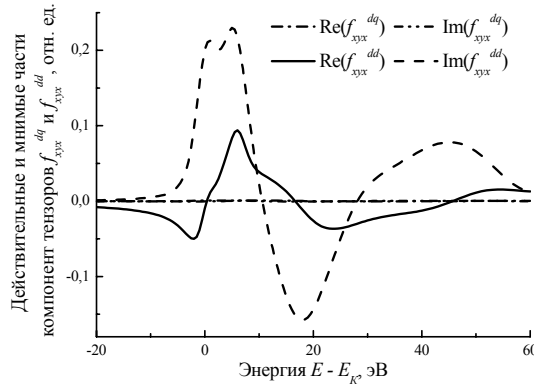


Рис. 4.16. Действительные и мнимые части ДК компоненты ТАРФ (f_{yx}^{dq}) и компоненты тензора, составленного из производных ДД компоненты ТАРФ по смещениям атома цинка (f_{xy}^{dd}).

На рис. 4.15 представлена энергетическая зависимость ДК компоненты ТАРФ f_{yx}^{dq} , которая дает вклад в резонансное отражение 115, а также ДД компонента ТАРФ f_{xy}^{dd} , которая возникает при смещении атома цинка из положения равновесия. Видно, что ДД компонента ТАРФ мала по сравнению с ДК компонентой. Тем не менее, при вычислении производной оказывается, что компоненты возникающего тензора третьего ранга существенно больше, чем компоненты ДК тензора (см. рис. 4.16), что и дает возможность проявиться термоиндуцированному эффекту.

Как и для спектров поглощения, расчеты спектров отражения проводилось для рассеивающей области w -ZnO радиусом $5.4 \text{ \AA}$, содержащей 50 атомов. Кроме того, был рассчитан и КК вклад в чисто резонансное отражение, который существует и в отсутствии атомных смещений. Он оказался малым и в дальнейших расчетах не учитывался.

Вычисления интенсивности “запрещенного” отражения производились в

кинематическом приближении теории дифракции, в котором интенсивность брэгговского отражения равна (1.12):

$$I(\mathbf{H}) \sim \frac{|F(\mathbf{H})|^2}{\frac{\mu_0}{\gamma_0} + \frac{\mu_H}{\gamma_H}}, \quad (4.26)$$

где μ_0 и μ_H – коэффициенты поглощения в направлении падающего и отраженного лучей, $\gamma_0 = \sin(\theta_B - \varphi)$ и $\gamma_H = \sin(\theta_B + \varphi)$, $\gamma_0 = \sin(\theta_B - \varphi)$, θ_B – угол Брэгга, φ – угол наклона отражающей плоскости к поверхности. Так как пластинка была вырезана параллельно отражающей плоскости, то углы γ одинаковы. В расчетах пренебрегали эффектом линейного дихроизма, который может быть в анизотропной среде.

Для удобства сравнения теории с экспериментом, экспериментальные результаты были умножены на коэффициент поглощения, и результаты расчетов сопоставлялись именно с этими данными.

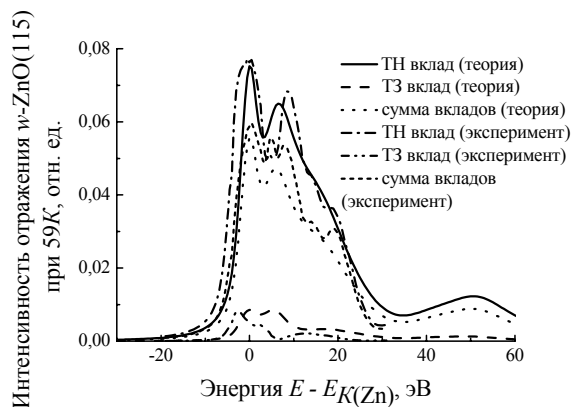


Рис. 4.17. Экспериментальные [158] и теоретические энергетические зависимости температурно-зависимого и температурно-независимого вкладов в отражение 115 в w-ZnO при 59K.

На рис. 4.17 и 4.18 показаны результаты численного моделирования энергетической зависимости интегральной интенсивности чисто резонансного отражения 115 в кристалле w-ZnO при температурах 59K, 300K, 600K и 800K. Видно, что расчет дает качественное согласие с экспериментом [158], т.к. удовлетворительно описывает изменение вида и интенсивности энергетической зависимости отражения. Однако, при высоких температурах явно видно различие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями. Это различие может быть результатом того, что не учитывались смещения всех остальных атомов, кроме резонансного атома цинка, а также возможного вклада в ТАРФ,

вызванного дефектами. Поэтому следующим шагом было проведение численного моделирования энергетической зависимости интенсивности отражения 115 при разных температурах с учетом отмеченных выше вкладов в ТАРФ.

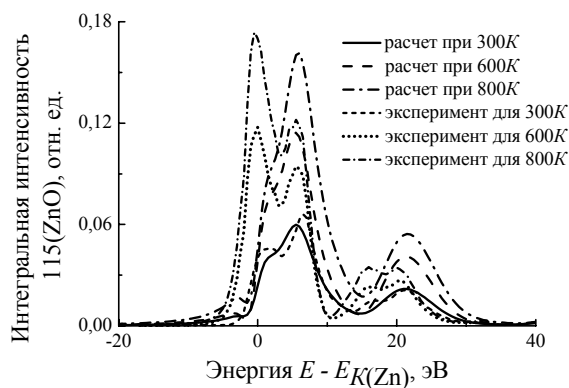


Рис. 4.18. Зависимость интегральной интенсивности отражения 115 в w -ZnO от энергии падающего излучения при температурах 300K, 600K и 800K.

На рис. 4.19 приведены зависимости тензорных компонент f_{xy}^{dd} ДД вклада в резонансный ТАРФ (без свертки с шириной электрон-дырочной пары) атома цинка, возникающих при смещении атома цинка и окружающих его атомов кислорода от энергии падающего излучения.

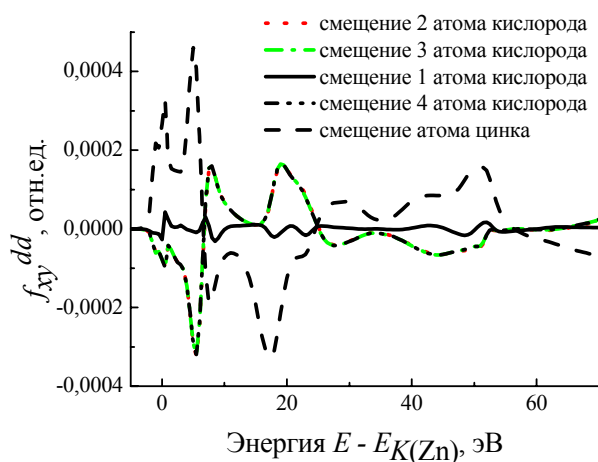


Рис. 4.19. Зависимости ДД компоненты ТАРФ f_{xy}^{dd} атома цинка, вызванные смещением различных атомов 1-ой координационной сферы от энергии падающего излучения.

Из рисунка видно, что наибольший вклад в ТАРФ дает смещение самого резонансного атома, но вклады от смещений кислорода также существенны. При этом следует отметить, что вклады в ТАРФ от смещений 2, 3 и 4-го атомов кислорода одинаковые, а вклад в ТАРФ от 1-го атома кислорода минимален (1 и 234 – атомы кислорода, лежащие в вершинах тетраэдра выше и ниже рассеивающего атома цинка соответственно (рис. 4.8)). Неудивительно, что модель, в которой учитываются только смещения одного резонансного атома цинка, дает неудовлетворительное согласие с экспериментом.

§ 4.6.2 Учет температурно-независимого и температурно-зависимого вкладов в структурную амплитуду отражения 115 в кристалле w -ZnO

Для моделирования энергетических зависимостей интегральной интенсивности отражения можно предложить два пути: 1) провести моделирование смещений атомов, соответствующих какой-либо фоновой моде, задавая абсолютную величину смещения соответствующую выбранной температуре, с последующим вычислением структурной амплитуды чисто резонансного отражения; 2) провести вычисление структурной амплитуды на основании выражения (4.14), неизвестные тензорные компоненты f_{xyx} в котором вычисляются как производные по процедуре, описанной выше для модели изотропных колебаний.

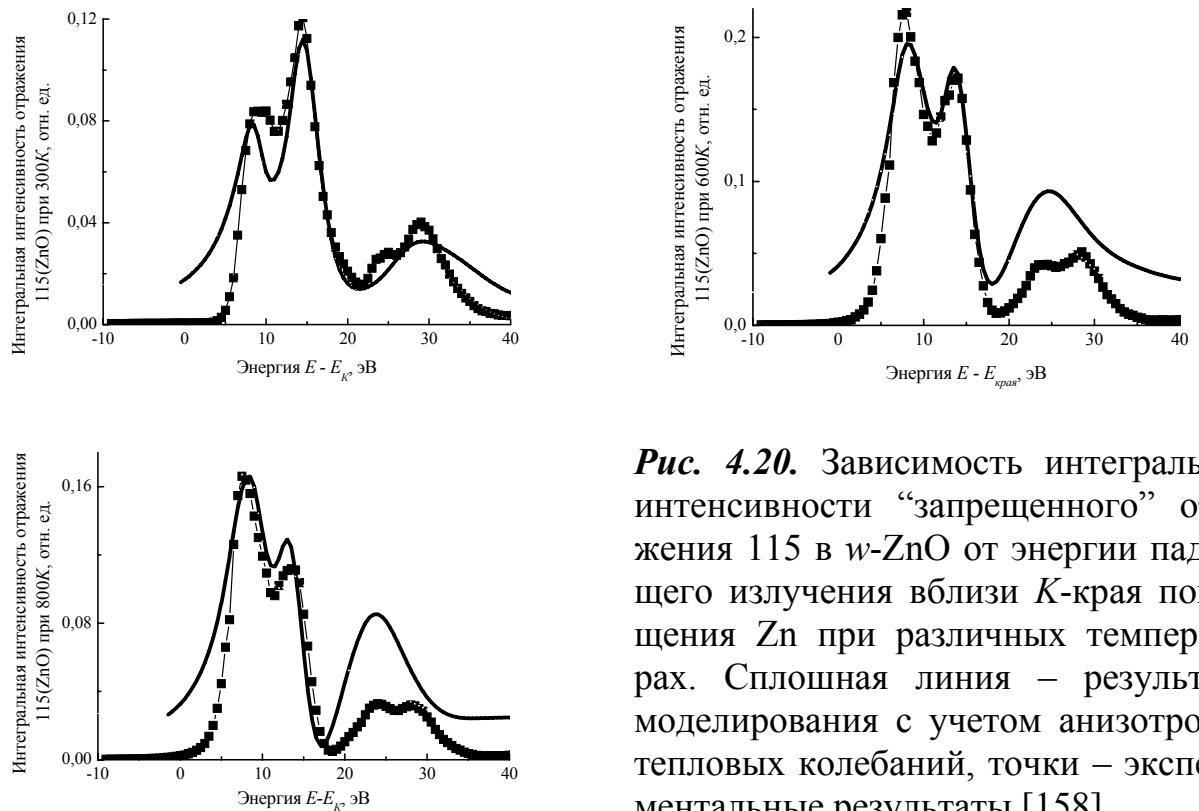


Рис. 4.20. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Zn при различных температурах. Сплошная линия – результаты моделирования с учетом анизотропии тепловых колебаний, точки – экспериментальные результаты [158].

Первый путь, основанный на моделировании смещений атомов, соответствующих какой-либо фоновой моде, был реализован в [199], а результаты моделирования интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в оксиде цинка приведены на рис. 4.20. Они показывают, что хотя учет анизотропии колебаний атомов и дает значительный вклад в вид спектральных зависимостей интенсивности отражения, но хорошего согласия с экспериментальными

ми данными при помощи учета только лишь анизотропии колебаний достичь не удастся. Для улучшения количественного совпадения теоретических и экспериментальных данных необходимы новые подходы к расчету эффекта или учет новых вкладов в ТАРФ.

Для улучшения количественного соответствия экспериментальных и теоретических данных, были рассчитаны вклады в чисто резонансное отражение, возникающие из-за наличия в кристалле точечных дефектов. Расчеты проводились для рассеивающей области w -ZnO радиусом $5.5 \text{ \AA}$, содержащей 52 атома в 5 координационных сферах. Для моделирования из идеальной суперячейки $3 \times 3 \times 3$ w -ZnO убирался атом кислорода из первой координационной сферы резонансного атома цинка, при этом, в результате релаксации структуры, происходило смещение резонансного атома. В результате этого смещения происходит возникновение дополнительной ДД компоненты в ТАРФ цинка, вклад от которой в СА определяется выражением (4.21).

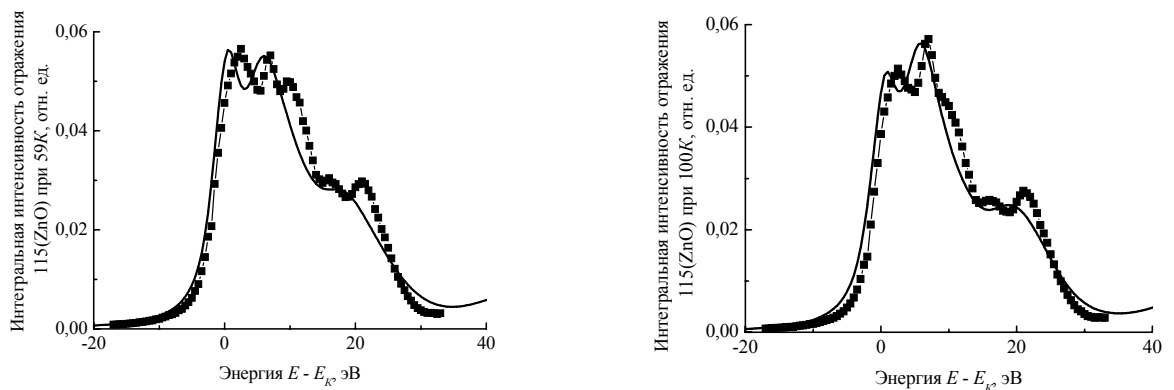


Рис. 4.21. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Zn при различных температурах (59K – слева, 100K – справа). Сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты [158].

Результаты моделирования представлены на рисунках 4.21 и 4.22. При каждой температуре энергетическая зависимость интенсивности “запрещенного” отражения определяется интерференцией излучения, рассеянного которого описывается как ДК и КК вкладами в ТАРФ, так и вкладами в ТАРФ от смещений атомов из положения равновесия за счет тепловых колебаний (4.14) и дефектов (4.21).

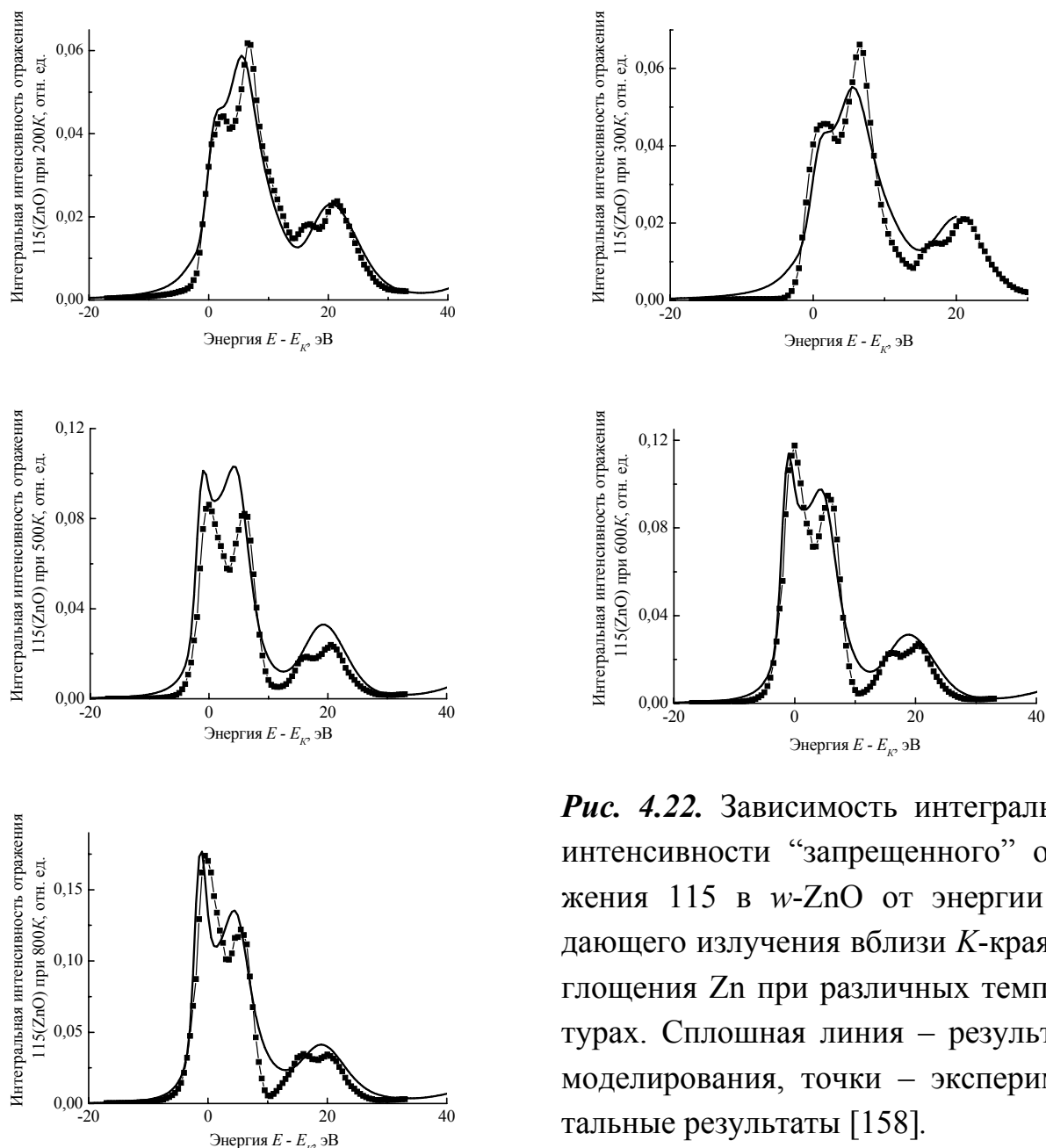


Рис. 4.22. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Zn при различных температурах. Сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты [158].

Анализ коэффициентов, обуславливающих вхождение различных вкладов в интенсивность “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO, полученных при фиттировании экспериментальных результатов (таблица 4.1), позволяет сделать заключение о том, что вплоть до температуры 300K расчеты адекватно описывают эксперимент с помощью только ТЗ и ДК вкладов. Однако температурный рост ТМИ вклада происходит медленнее, чем рост ТЗ вклада, использованного в [158] и соответствующего E_{2l} моде колебаний (рис. 4.23), а для соответствия модельных и экспериментальных данных, при расчетах интенсивности “запрещенного” отражения для температур от 300K необходимо учитывать вклад в

ТАРФ, вызванный наличием дефектов (рис. 4.24).

Температура, K	Фактор Дебая-Валлера	ДК вклад	Вклад от моды E_1 (4.14)	Вклад от моды E_{2h} (4.14)	Вклад от моды E_{2l} (4.14)	Вклад от точечных
50	0.99	1	0.2	0.2	0.55	0
100	0.91	0.97	0.2	0.2	0.528	0
200	0.85	0.95	0.2	0.2	0.484	0
300	0.813	0.93	0.3	0.3	0.44	0
500	0.78	0.91	0.5	0.5	0.35	0.15
600	0.74	0.88	0.7	0.7	0.33	0.2
800	0.69	0.85	0.8	0.8	0.23	0.24

Таблица 4.1. Значения фактора Дебая-Валлера и коэффициентов обуславливающих вхождение различных вкладов в ТАРФ в интенсивность “запрещенного” отражения 115 в *w*-ZnO: ДК вклад; вклады, вызванные смещением атомов за счет тепловых колебаний, соответствующим различным оптическим модам, и наличия дефектов при различных температурах.

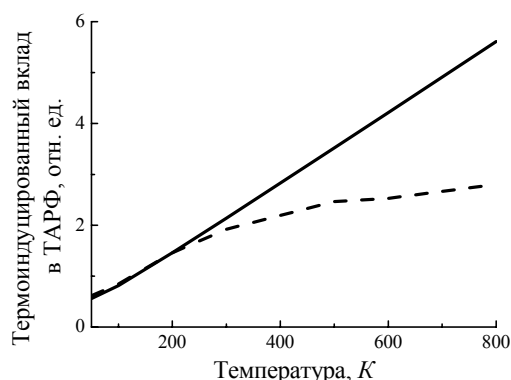


Рис. 4.23. Температурная зависимость коэффициент вхождения вкладов в ТАРФ: сплошная линия – термоиндуцированный (4.5); пунктирная линия – вклад, вызванный смещением атомов, соответствующих моде E_{2l} .

Зависимость, приведенная на рис. 4.24, достаточно хорошо описывается экспонентой с показателем -2.3 , что соответствует энергии активации дефекта 0.1 эВ. Из [340], где проведены первопринципные расчеты энергии активации разнообразных точечных дефектов, следует, что возможно, таким дефектом является однократно заряженная вакансия кислорода.

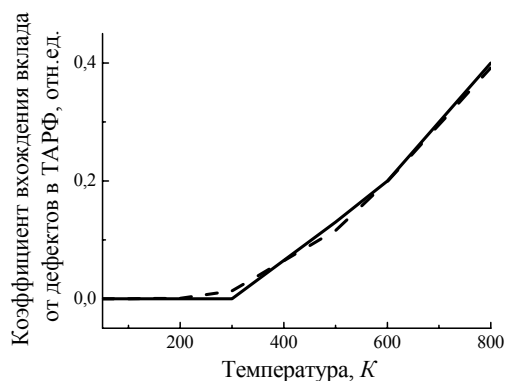


Рис. 4.24. Температурная зависимость коэффициента вхождения вклада, вызванного смещением атомов за счет дефектов, в ТАРФ. Сплошная линия — коэффициент фиттирования (табл. 4.1), пунктирная линия — экспоненциальная аппроксимация.

§ 4.7. Вычисление корреляционных функций смещений атомов в кристалле $w\text{-ZnO}$

В предыдущих параграфах разложение колебательного представления кристалла оксида цинка проводилось только в одной точке Γ (волновой вектор колебательной моды $\mathbf{q} = 0$). Использование этого приближения позволило значительно, по сравнению с моделью изотропных колебаний, улучшить согласие расчетных результатов с экспериментальными данными, однако соответствие продолжает оставаться скорее качественным, чем количественным. Этот факт обусловлен тем, что и фононные моды с волновым вектором $\mathbf{q} \neq 0$, ранее не учитываемые, дают вклад в смещения атомов из положения равновесия. В настоящем параграфе на основании имеющихся экспериментальных данных температурного поведения интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в оксиде цинка будут определены температурные зависимости корреляционных функций смещений атомов.

Как уже отмечалось выше, наибольший вклад в ТМИ часть ТАРФ дают смещения самого резонансного атома цинка и трех окружающих его ближайших атомов кислорода (см. рис. 4.19). Смещение четвертого ближайшего атома кислорода, лежащего на оси третьего порядка, дает незначительный вклад в анизотропию атомного фактора. В соответствии с (4.6) и (4.11), для ненулевых компонент ТСА отражения 115 в оксиде цинка со структурой вюрцита получим выражение

$$F_{xy}(115) = 2e^{-2M} \left[f_{xyx}^{dq} + \langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_x(\text{Zn})} + \sum_{p=1}^3 \langle u_x(\text{Zn}) u_x^p(\text{O}) \rangle \frac{\partial f_{xy}}{\partial u_x^p(\text{O})} \right]. \quad (4.27)$$

Автокорреляционные функции $\langle u_{ii}^2(\text{Zn/O}) \rangle$ ранее широко исследовались и на рис. 4.25 представлены их температурные зависимости, определенные экспериментально [339], вычисленные при помощи методов *ab initio* молекулярной динамики [351] и рассчитанные в модели одной низколежащей моды E_{2l} .

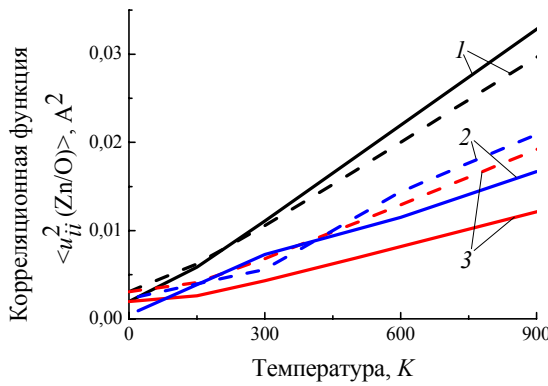


Рис. 4.25. Зависимость корреляционных функций смещений атомов $\langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle$ (сплошная линия) и $\langle u_{xx}^2(\text{O}) \rangle$ (пунктирная линия) в *w*-ZnO от температуры: 1 – экспериментальные результаты [339], 2 – модельные результаты [351], 3 – расчет в модели одной низколежащей оптической моды.

Из литературных данных [338-340] известно, что в низкоэнергетической (низколежащей) колебательной моде E_{2l} амплитуда колебаний атомов цинка больше чем амплитуда колебаний атомов кислорода, тогда как для мод E_1 и E_{2h} ситуация обратна. Поскольку отношение амплитуд этих колебаний известно, то становится возможным определить корреляционную функцию $\langle u_x(\text{O})u_x(\text{Zn}) \rangle$. Для описания существующих экспериментальных данных, представим выражение для компонент СА в виде [210]:

$$F_{xy}(115) = 2e^{-2M} \left[f_{xyx}^{dq}(E) + V_{\text{ZnZn}}(T) \frac{\partial f_{xy}(E)}{\partial u_x(\text{Zn})} + V_{\text{OZn}}(T) \sum_{p=1}^3 \frac{\partial f_{xy}(E)}{\partial u_x^p(\text{O})} \right], \quad (4.28)$$

где параметры $V_{\text{ZnZn}}(T)$ и $V_{\text{OZn}}(T)$ зависят только от температуры, но не зависят от энергии падающего излучения, и связаны с корреляционными функциями простыми соотношениями $V_{\text{ZnZn}}(T) = 780 \langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle$, $V_{\text{OZn}}(T) = 780 \langle u_x(\text{O})u_x(\text{Zn}) \rangle$, а явный вид фактора ДВ представлен в [339]. ДК вклад соответствует темпера-

турно-независимому вкладу.

Таким образом, параметры $V_{\text{ZnZn}}(T)$ и $V_{\text{OZn}}(T)$ имеют явный физический смысл и являются параметрами фиттирования при вычислении структурной амплитуды. Отношение $V_{\text{ZnZn}}(T)/V_{\text{OZn}}(T)$, главным образом ответственно за спектральный вид интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115, в то время как их абсолютные значения определяют интенсивности пиков.

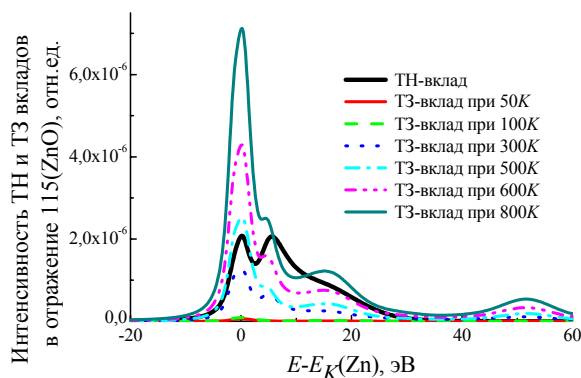


Рис. 4.26. Зависимость интенсивности ТЗ и ТН вкладов в интенсивность “запрещенного” отражения 115 в w-ZnO при различных температурах.

Энергетические зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в оксиде цинка претерпевают значительную перестройку с изменением температуры (рис. 4.2, 4.3), что, в свою очередь приводит к тому, что интенсивность ТЗ вклада в “запрещенное” отражение не только растет с увеличением температуры, но и изменяется форма его спектра (рис. 4.26).

ТЗ вклад в ТАРФ обусловлен двумя причинами: смещениями из положения равновесия как самого резонансного атома цинка, так и окружающих его атомов кислорода, что позволяет непосредственно из экспериментальных данных энергетической зависимости интенсивности “запрещенного” отражения 115 в оксиде цинка со структурой вюрцита определить автокорреляционные функции смещений атомов цинка и корреляционные функции относительных смещений атомов цинка и кислорода.

На рис. 4.27 представлены температурные зависимости корреляционных функций $\langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle$ и $\langle u_x(\text{O})u_x(\text{Zn}) \rangle$, определенным в результате фиттирования экспериментальных результатов при помощи выражения (4.28). Полученные значения корреляционных функций меньше известных из литературных данных ([339, 351]) так как ТЗ вклад преимущественно определяется оптическими фо-

нонными колебаниями.

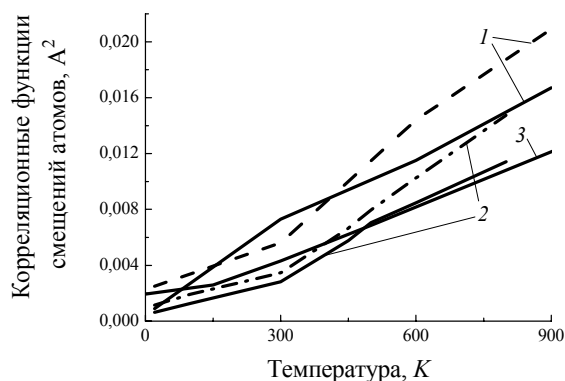


Рис. 4.27. Зависимость корреляционных функций смещений $\langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle$ (сплошная линия), $\langle u_{xx}^2(\text{O}) \rangle$ (пунктирная линия) и $\langle u_x(\text{O})u_x(\text{Zn}) \rangle$ (штрихпунктирная линия) атомов в $w\text{-ZnO}$ от температуры: 1 – экспериментальные результаты [339], 2 – результаты, полученные в настоящем параграфе, 3 – результаты, полученные в модели одной низлежащей оптической моды.

Корреляционная функция $\langle u_{xx}^2(\text{Zn}) \rangle$ хорошо описывается моделью одной низлежащей оптической фоновой моды E_{2l} . Однако при вычислении ТСА смещения атомов кислорода так же должны быть приняты во внимание. Более того, в диапазоне температур 200 – 400K рост вклада в ТАРФ, вызванный смещениями атомов кислорода, немонотонен и только учет взаимодействия между вкладами от смещений атома цинка и атомов кислорода позволяет корректно описать энергетическую зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в $w\text{-ZnO}$.

§ 4.8. Сравнение “запрещенных” отражений в кристаллах $w\text{-ZnO}$ и $w\text{-GaN}$

Для сравнения “запрещенных” отражений в кристаллах $w\text{-ZnO}$ и $w\text{-GaN}$ воспользуемся феноменологическим подходом, основанным на использовании выражения (4.5). Результаты моделирования представлены на рис. 4.28.

Температурно-независимый $A(E)$ и температурно-зависимый $B(E)$ вклады в интенсивность “запрещенного” отражения в кристалле $w\text{-GaN}$ имеют тот же вид, что и в $w\text{-ZnO}$. В обеих структурах вклад $A(E)$ состоит из 4-х близко расположенных максимумов, а $B(E)$ состоит из двух пиков в левой части и одного широкого максимума в правой. Фазовый скачок на π , предположенный для ZnO , так же наблюдается для GaN . Вклад $B(E)$ в некоторых точках обращается

в ноль, что означает изменение знака амплитуда этого вклада. Однако заметно, что указанные особенности проявляются в GaN более ярко. Такое поведение может быть как особенностью самого вещества, так и погрешностью экспериментальных исследований оксида цинка, выполненных с промежутком в несколько лет.

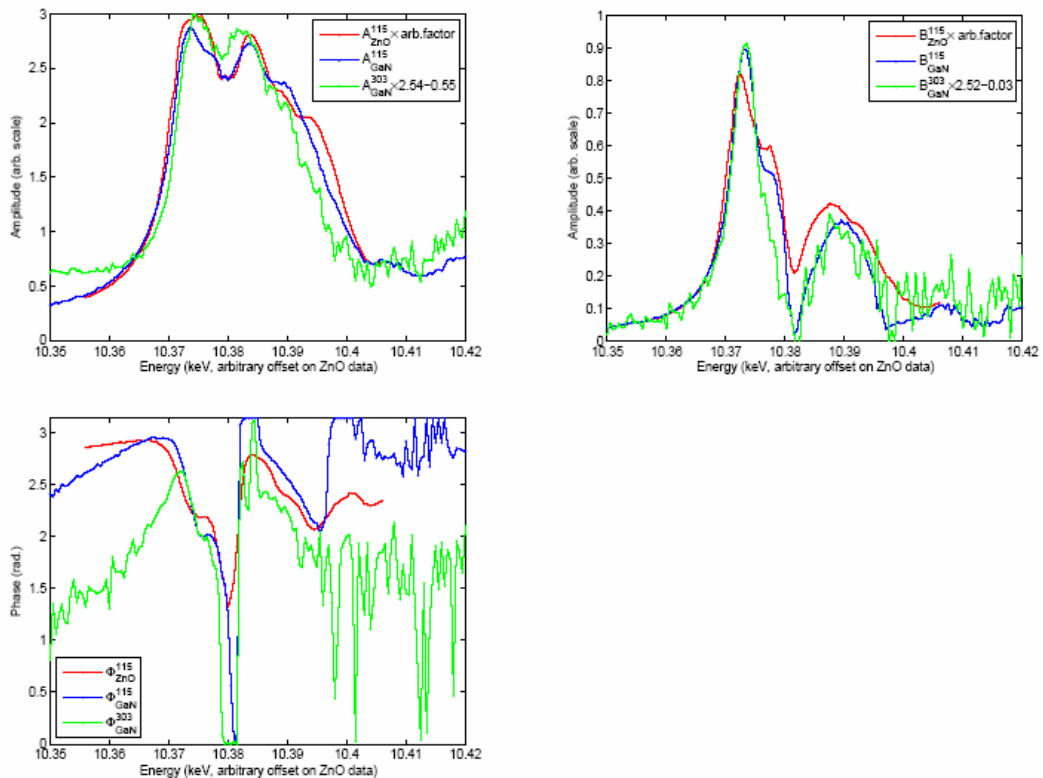


Рис. 4.28. Результаты моделирования энергетической зависимости температурно-независимого $A(E)$ (слева) и температурно-зависимого $B(E)$ (справа) вкладов в интенсивность “запрещенного” отражения 115 в кристаллах ZnO и GaN. На нижнем рисунке представлено изменение сдвига фаз между вкладами $A(E)$ и $B(E)$ (в радианах) [159].

Сходство энергетических зависимостей интенсивностей “запрещенных” отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN неудивительно. Эти вещества имеют одинаковые кристаллические структуры, а составляющие их атомы – соседи по периодической таблице Менделеева. Резонансное рассеяние РИ чувствительно к возбужденным электронным состояниям в резонансном атоме, и хотя структура возбужденных электронных состояний в этих веществах не известна, электронная структура этих веществ в основном состоянии широко описана в лите-

ратуре [343] где показано, что GaN и ZnO обладают похожей электронной зонной структурой в основном состоянии. Можно предположить, что и возбужденные состояния обладают близкими электронными структурами, поэтому и нет ничего странного в том, что картины резонансного рассеяния РИ для этих веществ похожи.

Однако ТЗ и ТН вклады в ТАРФ необходимо разделить. Если, как предполагается, температурно-независимым является ДК вклад, то он должен быть напрямую связан с электронной структурой вещества. Температурно-зависимый вклад, вызванный оптическими фононами, не имеет такой явной связи с электронной структурой.

Моделирование, проведенное при помощи FDMNES в рамках модели простого muffin-tin потенциала, показало, что GaN и ZnO имеют практически одинаковые ТАРФ. Исходя из этого, можно предположить, что отмеченные выше результаты фиттирования соответствуют действительности. Хотя в рамках данного подхода и невозможно получить какую-либо информацию о структуре возбужденных электронных состояний, но может быть показана принципиальная возможность использовать данную методику для исследования таких состояний, при этом остается только ожидать, что искомая информация может быть получена в рамках более совершенного подхода.

§ 4.9. Моделирование температурной и энергетической зависимости интенсивности “запрещенных” отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN из первых принципов

Ранее предполагалось, что тепловые колебания атомов являются изотропными. Несмотря на грубость такого приближения, качественно оно описывает ход температурной зависимости интенсивности “запрещенных” отражений. Однако в вюртцитах тепловые колебания анизотропны, а их тензор для w -ZnO был определен в [339].

В §4.3 попытка учета анизотропного характера колебаний атомов в окси-

де цинка, проводилась в предположении, что смещение каждого атома является линейной комбинацией смещений атома в различных модах колебаний. Такой подход позволил более точно описать экспериментальные результаты.

В 2009 году для моделирования температурного роста интенсивности “запрещенного” отражения 006 в кристалле германия вблизи K -края поглощения была предложена принципиально новая методика, основанная на предварительном *ab-initio* моделировании мгновенных атомных конфигураций германия при различных температурах с последующим расчетом энергетической зависимости коэффициента поглощения и интенсивности “запрещенного” отражения (§3.4). Такой же подход был применен и для численного моделирования температурной перестройки энергетических спектров “запрещенных” отражений в вюртцитах ZnO и GaN.

Для количественного моделирования тепловых колебаний атомов в ZnO и GaN воспользуемся методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном в программе ABINIT [344-346].

ABINIT позволяет проводить вычисление различных параметров на основе вариационного подхода теории возмущений функционала плотности [347] с использованием основных псевдопотенциалов. В данных расчетах использовались самосогласованные псевдопотенциалы Трулера-Мартина [348] в приближении локальной плотности. Для задания конечной температуры система помещалась в термостат Нозе-Гувера [303, 304] с последующей релаксацией параметров ячейки и положений атомов.

Так как характерный период оптических фононов в w -ZnO и w -GaN составляет $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ с, то величина временного шага МД была выбрана равной 0.12 фс. Расчеты проводились до тех пор, пока на протяжении 3000 шагов МД для величины среднеквадратичных смещений атомов в суперячейке не выполнялось условие

$$\left| \sqrt{\langle u_{N+1}^2 \rangle} - \sqrt{\langle u_N^2 \rangle} \right| / \sqrt{\langle u_N^2 \rangle} \leq 0.01, \text{ что соответствовало}$$

примерно 70000-80000 шагам МД. Для дальнейших расчетов выбирались атомные конфигурации, полученные на шаге МД, соответствующем центру отме-

ченного выше интервала из 3000 МД-шагов.

Начнем вычисления с оптимизации параметров кристаллической решетки при различных температурах при помощи ABINIT. Для этого проводилось вычисление полных энергии для ряда параметров кристаллической решетки. Полученные значения полной энергии вблизи своего минимума хорошо аппроксимируются параболой, а параметры решетки, соответствующие минимуму полной энергии и использовались для вычисления тепловых атомных смещений. Эти параметры кристаллической решетки приведены на рис. 4.29 и в таблице 4.2.

Вещество	Температура, K	Параметры решетки, Å		Вещество	Температура, K	Параметры решетки, Å	
		<i>a</i>	<i>c</i>			<i>a</i>	<i>c</i>
ZnO	100	3.2457	5.1908	GaN	50	3.1804	5.1846
	150	3.2462	5.1914		100	3.1808	5.1853
	200	3.2467	5.1920		150	3.1813	5.1860
	250	3.2474	5.1927		200	3.1818	5.1867
	300	3.2480	5.1935		250	3.1824	5.1875
	350	3.2488	5.1943		300	3.1829	5.1884
	400	3.2496	5.1953		350	3.1836	5.1892
	450	3.2505	5.1963		400	3.1842	5.1902
	500	3.2514	5.1973		450	3.1849	5.1911
	550	3.2524	5.1985		500	3.1856	5.1921
	600	3.2535	5.1997		600	3.1872	5.1942
	650	3.2546	5.2010		700	3.1889	5.1964
	700	3.2558	5.2024		800	3.1907	5.1988
	750	3.2571	5.2039		1000	3.1948	5.2040
	800	3.2584	5.2054		1300	3.2019	5.2130
	1000	3.2644	5.2123		1500	3.2074	5.2198
	1300	3.2753	5.2249		1800	3.2166	5.2311
	1500	3.2840	5.2348				

Таблица 4.2. Параметры ячейки *w*-ZnO и *w*-GaN при различных температурах.

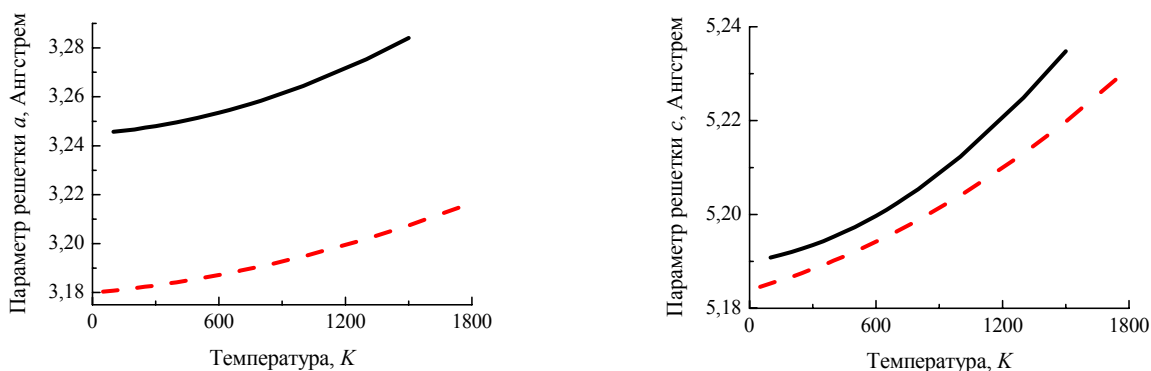


Рис. 4.29. Параметры ячейки кристаллов w -ZnO (сплошная линия) и w -GaN (пунктирная линия) при различных температурах.

В первую очередь отметим, что параметры элементарной ячейки кристаллов w -ZnO и w -GaN нелинейно изменяются с температурой. Эта зависимость может быть хорошо аппроксимирована квадратичной функцией $a/c = p + qT + rT^2$, где параметры p , q , r для w -ZnO и w -GaN представлены в таблице 4.3 и близки к экспериментально найденным в [349].

		p	q	r
w -ZnO	a	3.245	0.635×10^{-5}	13.1×10^{-9}
	c	5.19	0.722×10^{-5}	15.13×10^{-9}
w -GaN	a	3.180	0.791×10^{-5}	6.92×10^{-9}
	c	5.184	1.245×10^{-5}	7.63×10^{-9}

Таблица. 4.3. Параметры аппроксимации температурного изменения параметров решетки.

При вычислении атомных смещений при различных температурах используя найденные параметры кристаллической решетки и $7 \times 7 \times 5$ сетку Монхорста-Пака [350]. На рис. 4.30 и в таблицах 4.4 и 4.5 приведены результаты моделирования среднеквадратичных смещений атомов.

Полученные смещения атомов находятся в хорошем соответствии со значениями, вычисленными ранее по той же методике [351]. На рисунке 4.31 схематично показан тетраэдр металл-неметалл в структуре вюрцита, иллюстрирующий тепловые смещения атомов.

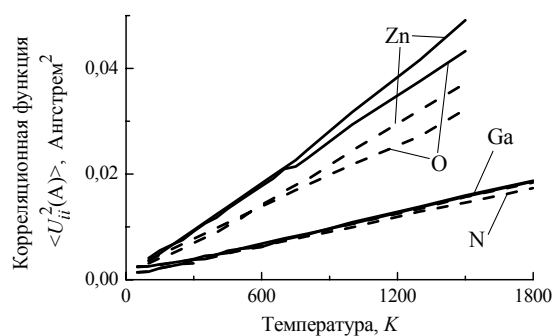


Рис. 4.30. Среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_{xx}^2(A) \rangle$ (сплошная линия) и $\langle U_{zz}^2(A) \rangle$ (пунктирная линия) в кристаллах w -ZnO и w -GaN при различных температурах.

Вещество	Температура, K	металл		неметалл	
		$\langle U_{xx}^2 \rangle$	$\langle U_{zz}^2 \rangle$	$\langle U_{xx}^2 \rangle$	$\langle U_{zz}^2 \rangle$
ZnO	100	0.003529	0.003111	0.004092	0.003685
	150	0.005000	0.004092	0.005537	0.004703
	200	0.006470	0.004891	0.006516	0.005721
	250	0.007941	0.005873	0.007524	0.006738
	300	0.009411	0.006964	0.009171	0.007756
	350	0.010882	0.007952	0.010658	0.008773
	400	0.012352	0.008941	0.011763	0.009791
	450	0.013823	0.010231	0.013472	0.010808
	500	0.015294	0.011363	0.014881	0.011826
	550	0.016764	0.012842	0.016293	0.012844
	600	0.018235	0.014165	0.017717	0.013862
	650	0.019706	0.015384	0.019126	0.014879
	700	0.021176	0.016731	0.020939	0.015897
	750	0.022647	0.017917	0.021447	0.016914
	800	0.024512	0.018933	0.022935	0.017932
	1000	0.031717	0.024403	0.029348	0.021791
	1300	0.041601	0.032092	0.037579	0.027173
	1500	0.049121	0.037186	0.043264	0.032238

Таблица 4.4. Среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_{xx}^2 \rangle$ и $\langle U_{zz}^2 \rangle$ ($\text{\AA}^2$) в кристалле w -ZnO при различных температурах.

Вещество	Температура, K	металл		неметалл	
		$\langle U_{xx}^2 \rangle$	$\langle U_{zz}^2 \rangle$	$\langle U_{xx}^2 \rangle$	$\langle U_{zz}^2 \rangle$
GaN	50	0.001400	0.001400	0.002500	0.002400
	100	0.001500	0.001500	0.002500	0.002500
	150	0.002200	0.002200	0.002900	0.002800
	200	0.002600	0.002600	0.003200	0.003170
	250	0.003000	0.003000	0.003500	0.003480
	300	0.003800	0.003100	0.003900	0.003800
	350	0.003900	0.003900	0.004500	0.004400
	400	0.004800	0.004400	0.004700	0.004670
	450	0.005040	0.005040	0.005500	0.005000
	500	0.005800	0.005500	0.005800	0.005500
	600	0.006210	0.006200	0.006800	0.006400
	700	0.007600	0.007500	0.007800	0.007300
	800	0.008510	0.008480	0.008700	0.008200
	1000	0.010881	0.010553	0.010610	0.009912
	1300	0.013810	0.013430	0.013713	0.012911
	1500	0.015920	0.015650	0.015750	0.014570
	1800	0.018732	0.018412	0.018612	0.017320

Таблица 4.5. Среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_{xx}^2 \rangle$ и $\langle U_{zz}^2 \rangle$ ($\text{\AA}^2$) в кристалле w -GaN при различных температурах.

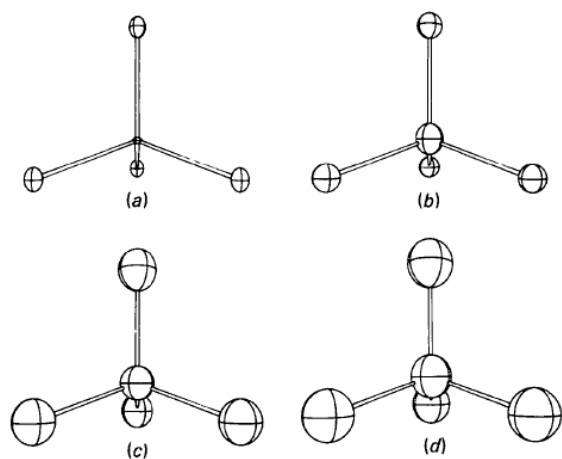


Рис. 4.31. Тетраэдр металл-неметалл (атом металла – в центре, атомы неметалла – в вершинах тетраэдра) в структуре вюрцита при различных температурах: a – 100 K, b – 300 K, c – 600 K, d – 800 K.

В результате происходящих одновременно теплового расширения элементарной ячейки и тепловых колебаний атомов происходит изменение длин и углов связей металл-неметалл при вершине тетраэдра (*A* – apical) (вдоль оси *c*) и в плоскости основания (*B* – basal) (наклоненных под углом около 108° к оси *c*) (рис. 4.32 и табл. 4.6, 4.7).

Вещество	Температура, K	Длина связи, Å		Угол связи, град.	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
ZnO	100	1.983382	1.971044	108.1508	110.7546
	150	1.984509	1.971607	108.1635	110.7446
	200	1.985761	1.972169	108.1668	110.7427
	250	1.986926	1.972732	108.1621	110.7481
	300	1.988218	1.973295	108.1498	110.7601
	350	1.989422	1.973858	108.1318	110.7775
	400	1.990756	1.974421	108.1076	110.7997
	450	1.992112	1.974984	108.0801	110.8261
	500	1.993373	1.975571	108.0492	110.8553
	550	1.994771	1.976134	108.0146	110.8868
	600	1.996071	1.976697	107.9797	110.9198
	650	1.997508	1.977261	107.9444	110.9533
	700	1.998846	1.977823	107.9081	110.9865
	750	2.000326	1.978385	107.8745	111.0186
	800	2.001702	1.978948	107.8431	111.0487
	1000	2.007785	1.981224	107.7330	111.1535
	1300	2.017317	1.984601	107.5536	111.3231
	1500	2.024069	1.986877	107.4336	111.4364

Таблица 4.6. Длины связей и углы между связями в *w*-ZnO при различных температурах.

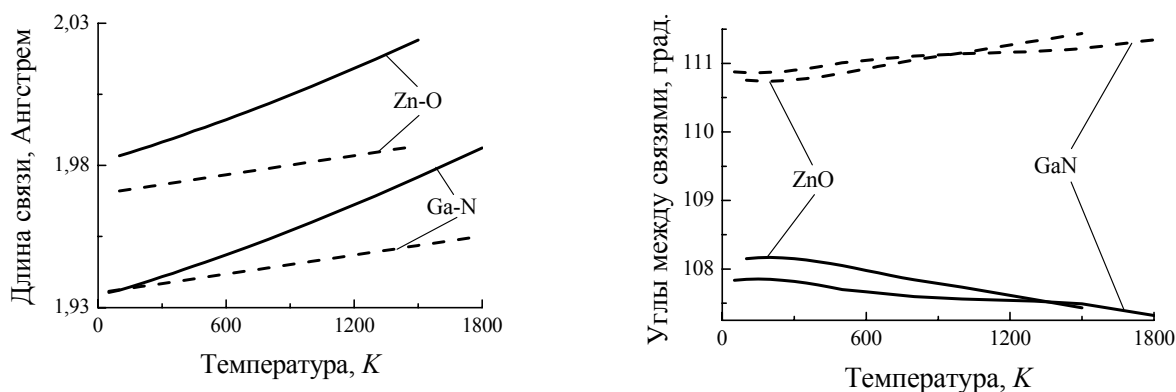


Рис. 4.32. Длины связей (слева: *A*-связь – сплошная линия, *B*-связь – пунктирная линия) и углы (справа: угол между *A-B*-связями – сплошная линия, *B-B*-связями – пунктирная линия) между связями металл-неметалл в *w*-ZnO и *w*-GaN при различных температурах.

Вещество	Температура, K	Длина связи, Å		Угол связи, град.	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
GaN	50	1.935361	1.935756	107.8372	110.8764
	100	1.936161	1.936274	107.8499	110.8664
	150	1.937262	1.936827	107.8531	110.8645
	200	1.938483	1.937381	107.8484	110.8699
	250	1.939621	1.937933	107.8362	110.8818
	300	1.940882	1.938486	107.8182	110.8993
	350	1.942058	1.939039	107.7941	110.9216
	400	1.943360	1.939592	107.7666	110.9479
	450	1.944683	1.940145	107.7358	110.9772
	500	1.945914	1.940722	107.7013	111.0088
	600	1.948547	1.941827	107.6666	111.0418
	700	1.951257	1.942933	107.6314	111.0753
	800	1.954045	1.944039	107.5952	111.1086
	1000	1.959983	1.946275	107.5617	111.1407
	1300	1.969288	1.949593	107.5304	111.1709
	1500	1.975880	1.951828	107.4906	111.2158
	1800	1.986161	1.955111	107.3216	111.3455

Таблица 4.7. Длины связей и углы между связями в *w*-GaN при различных температурах.

Видно, что в то время как длины связей существенно изменяются с температурой, углы между связями практически не зависят от температуры, что соответствует экспериментальным результатам для оксида цинка [339].

Теперь перейдем к вычислению ТАРФ вблизи K -края поглощения цинка и галлия.

Так как коэффициент поглощения практически не зависит от тепловых смещений атомов, то для построения МТ-потенциала проводилось моделирование зависимостей коэффициентов поглощения w -ZnO и w -GaN от энергии падающего излучения вблизи K -краев поглощения Zn и Ga соответственно. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами для w -ZnO приведено на рис. 4.12, а для w -GaN – на рис. 4.33. Моделирование проводилось для рассеивающей области радиусом $8\text{\AA}$, содержащей 177 атомов (w -ZnO) и 183 атома (w -GaN) (см. §4.6).

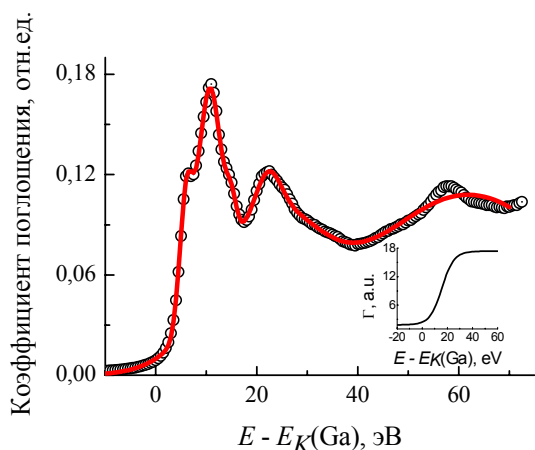


Рис. 4.33. Зависимость коэффициента поглощения w -GaN от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения Ga. Сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты [159]. На вставке – энергетическая зависимость ширины $\Gamma(E)$ электрон-дырочной пары.

Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных результатов было получено при использовании МТ-потенциала с обменно-корреляционным потенциалом Хедина-Лендквиста с 10% перекрытием МТ-сфер и шириной электрон-дырочного состояния $\Gamma(E)$, представленной на рис. 4.12 и 4.33.

Как уже было отмечено выше, в w -ZnO и w -GaN наблюдается сильный линейный дихроизм, однако, это не играет значительной роли в дифракционных экспериментах. Так, в эксперименте с GaN углы между векторами поляризации падающего и рассеянного излучения с осью c составляли примерно 103° и 75° соответственно. В этом случае $\mu(E, \mathbf{e}) \sim \mu(E, \mathbf{e}')$ и, таким образом, можно

пренебречь дихроизмом [159]. В кинематическом приближении и пренебрежении дихроизмом, интенсивность картины резонансного рассеяния рентгеновского излучения определяется выражением (4.3).

Для “запрещенных” отражений при помощи *FDMNES* проводилось вычисление квадрата модуля ТСА $|\epsilon'^* F \epsilon|^2$ и сравнение полученных результатов с экспериментальными значениями интегральной интенсивности, умноженной на фактор Дебая-Валлера и экспериментально полученные значения коэффициента поглощения. На рис. 4.34 представлены значения выражения $e^{2M} \mu_{exp}(E) I_{exp}(E)$ для отражения 115 в кристаллах *w*-ZnO и *w*-GaN при различных температурах, полученные из экспериментальных данных для “запрещенных” отражений.

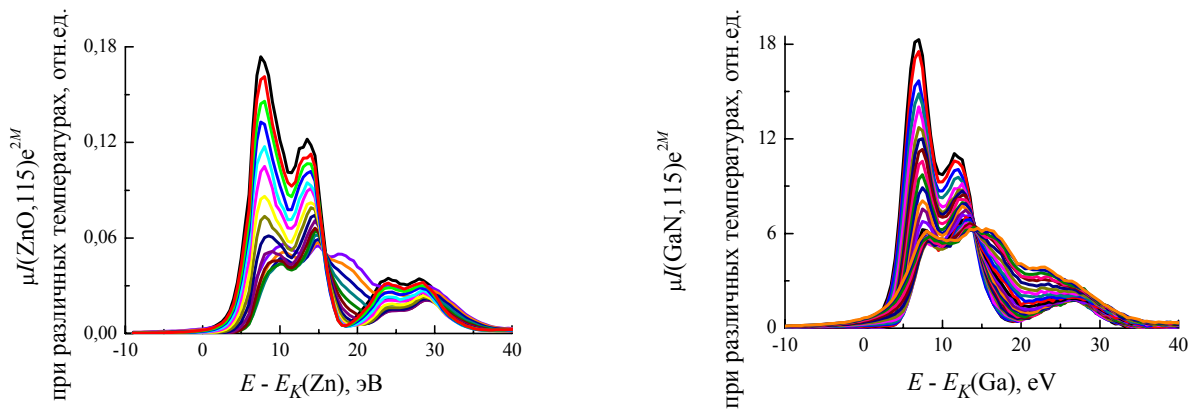


Рис. 4.34. Температурные зависимости выражения $e^{2M} \mu_{exp}(E) I_{exp}(E) \sim |F(\mathbf{H})|^2$ для “запрещенного” отражения 115 в кристаллах *w*-ZnO (слева) и *w*-GaN (справа), полученные из экспериментальных данных [158, 159].

Выше программный пакет ABINIT применялся для расчетов мгновенных атомных конфигураций в *w*-ZnO и *w*-GaN. Эти мгновенные атомные конфигурации затем использовались для расчета интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в обоих кристаллах.

Для расчетов интенсивности “запрещенных” отражений с помощью *FDMNES* в качестве элементарной ячейки использовалась часть полученной ранее мгновенной атомной конфигурации, состоящая из 16 атомов металла и 16 атомов неметалла. Такой размер “элементарной” суперячейки достаточен для того, чтобы свести к минимуму влияние остовой дырки в резонансное рассея-

ние РИ. Влияние размера суперячейки на ТМИ вклад в ТАРФ широко рассматривалось ранее [204], где показано, что нет необходимости рассматривать очень большую суперячейку, так как основной вклад в ТАРФ резонансного атома дает учет рассеяния на атомах только из нескольких ближайших координационных сфер, а учет эффекта от остальной дырки не так важен, как для расчета спектров XANES [352]. Все параметры потенциалов и ширины электрон-дырочного состояния, полученные выше для обработки спектров поглощения, использовались и для дифракционных расчетов. ТАРФ вычислялись для всех 16 резонансных атомов в суперячейке для 12 различных мгновенных конфигураций, а затем усреднялись. Все атомные конфигурации использовались после релаксации системы. Чтобы исключить нерезонансные вклады, в расчет были добавлены конфигурации, полученные из исходной путем операций группы симметрии $3m$. Зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO и w -GaN при различных температурах от энергии падающего излучения, полученные после такого усреднения, приведены на рис. 4.35.

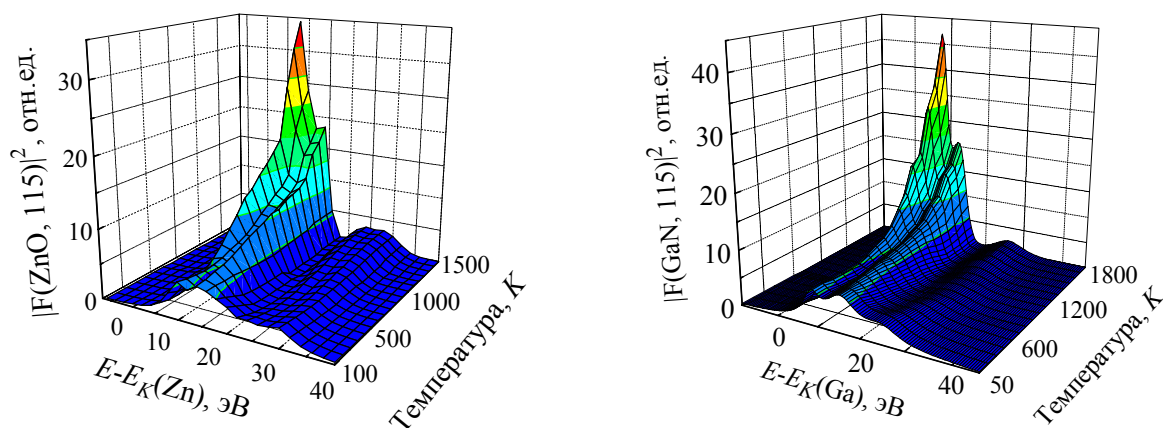


Рис. 4.35. Расчетная температурная зависимость $|F(\mathbf{H})|^2$ для “запрещенного” отражения 115 в кристаллах w -ZnO (слева) и w -GaN (справа).

Рассчитанные зависимости интенсивности “запрещенного” отражения 115 в кристаллах w -ZnO и w -GaN при всех температурах, показанные на рис.4.35 и 4.36, демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными [158, 159] ($X \sim 0.08$). Это подтверждает как надежность предлагаемого метода расчета интенсивности “запрещенных” отражений, так и корректность

вычисления параметров решетки и величины тепловых смещений, проведенного выше.

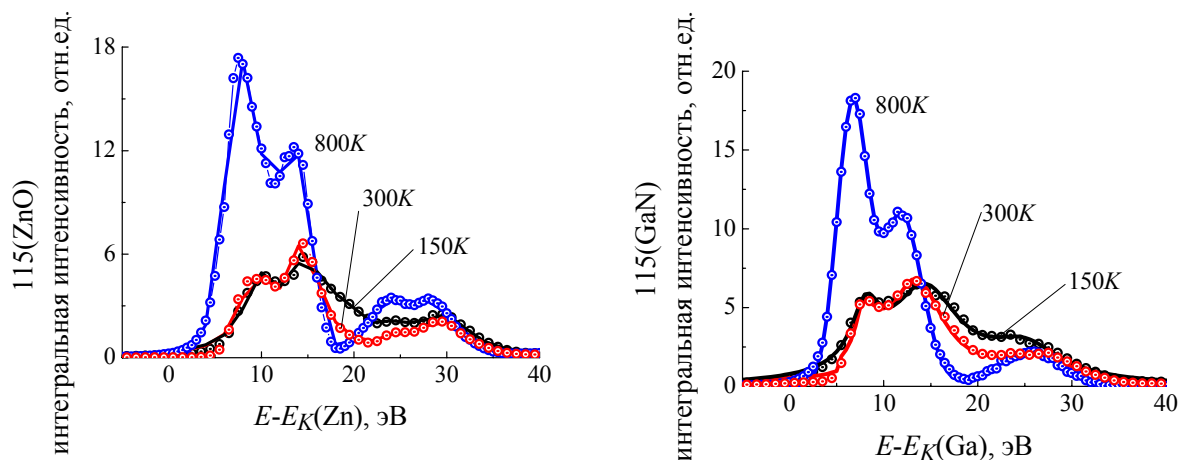


Рис. 4.36. Сравнение результатов численного моделирования (сплошные линии) зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа) при различных температурах от энергии падающего излучения с экспериментальными результатами [158, 159] (точки).

В феноменологической модели, использовавшейся в предыдущих параграфах, температурно-независимый вклад в ТСА связывается с ДК вкладом, а температурно-зависимый вклад – только с ДД вкладом.

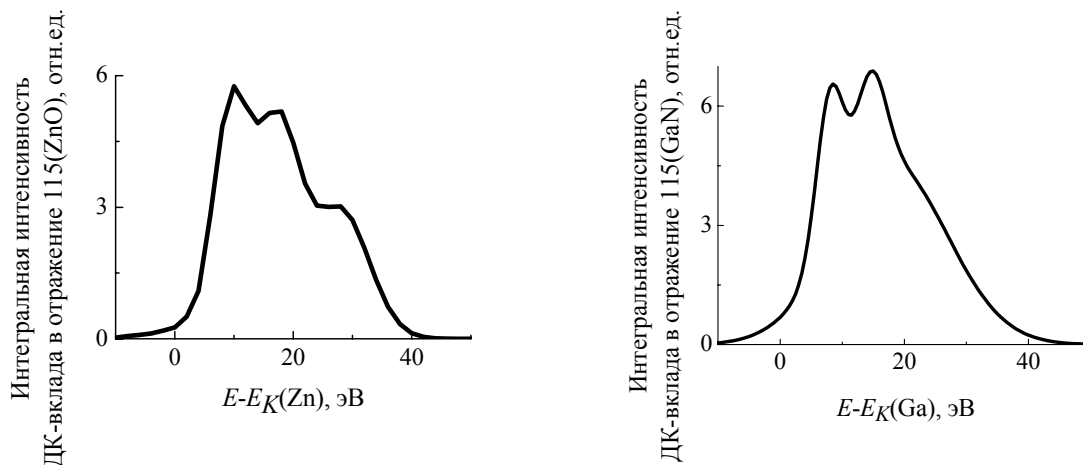


Рис. 4.37. Результаты численного моделирования зависимости диполь-квадрупольного вклада в интегральную интенсивность “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа) при 100K от энергии падающего излучения.

Если ДК вклад в ТСА действительно является температурно-независимым, то интенсивность отражения должна уменьшаться с ростом температурой в полном соответствии с фактором Дебая-Валлера. В структурах типа вюрцита

фактор ДВ принимает вид $\exp\{-2M\} = \exp\{-2\pi^2[\langle U_{xx}^2 \rangle \times (h/a^*)^2 + \langle U_{yy}^2 \rangle (k/b^*)^2 + \langle U_{zz}^2 \rangle (l/c^*)^2 + 2\langle U_{xy}^2 \rangle (hk/a^*b^*) + 2\langle U_{yz}^2 \rangle (kl/b^*c^*) + 2\langle U_{xz}^2 \rangle (hl/a^*c^*)]\}$ [339], где a^*, b^*, c^* – параметры обратной решетки, а $\langle U_{ij}^2 \rangle$ – среднеквадратичные смещения атомов из положений равновесия. Используя эти параметры и мгновенные атомные конфигурации, был вычислен диполь-квадрупольный вклад в ТСА. На рис. 4.37 представлена энергетическая зависимость интегральной интенсивности отражения 115, вызванная ДК вкладом в ТСА.

Как видно из рис. 4.38, температурная зависимость интегральной интенсивности отражения 115, вызванная ДК вкладом в ТСА, находится в хорошем согласии с температурным поведением фактора Дебая-Валлера, а его спектр не изменяется с температурой.

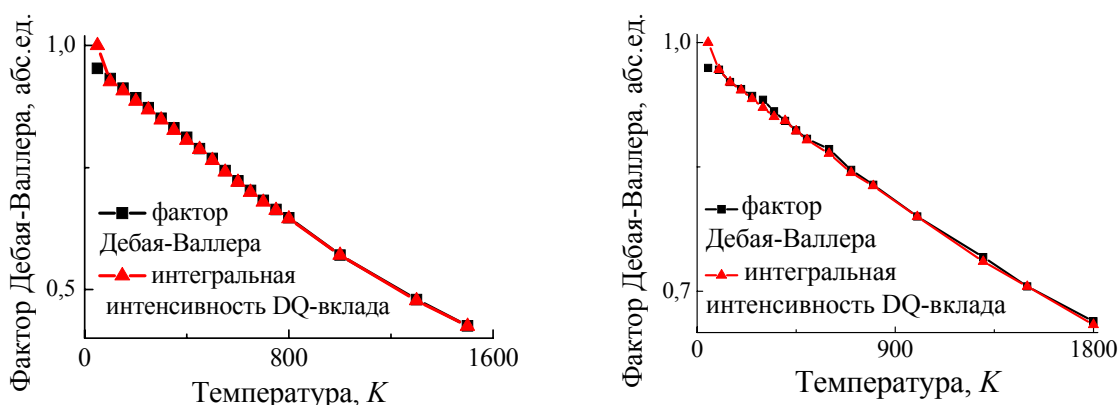


Рис. 4.38. Температурные зависимости диполь-квадрупольного вклада в интегральную интенсивность “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа) и соответствующего фактора Дебая-Валлера.

Тем самым, полученные результаты подтверждают сделанное ранее предположение о том, что ТН вклад в ТСА связан с ДК вкладом в ТСА. Стоит подчеркнуть, что использованный в данной работе способ вычисления диполь-квадрупольного вклада является единственным методом, который может точно показать температурное поведение данного вклада.

С помощью FDMNES так же был вычислен ДД вклад в ТСА отражения 115 в кристаллах w -ZnO и w -GaN. Температурная зависимость интегральной интенсивности отражения, вызванная ДД вкладом в ТСА, от энергии падающего излучения представлена на рис. 4.39. Видно, что спектр интегральной интен-

сивности “запрещенного” отражения 115 сильно зависит от температуры. Эта температурная зависимость определяется двумя конкурирующими механизмами: увеличением интенсивности при увеличении температуры за счет роста анизотропии, вызванной тепловыми колебаниями атомов, и уменьшением интенсивности рассеяния за счет фактора ДВ. Оба этих процесса учитываются при моделировании.

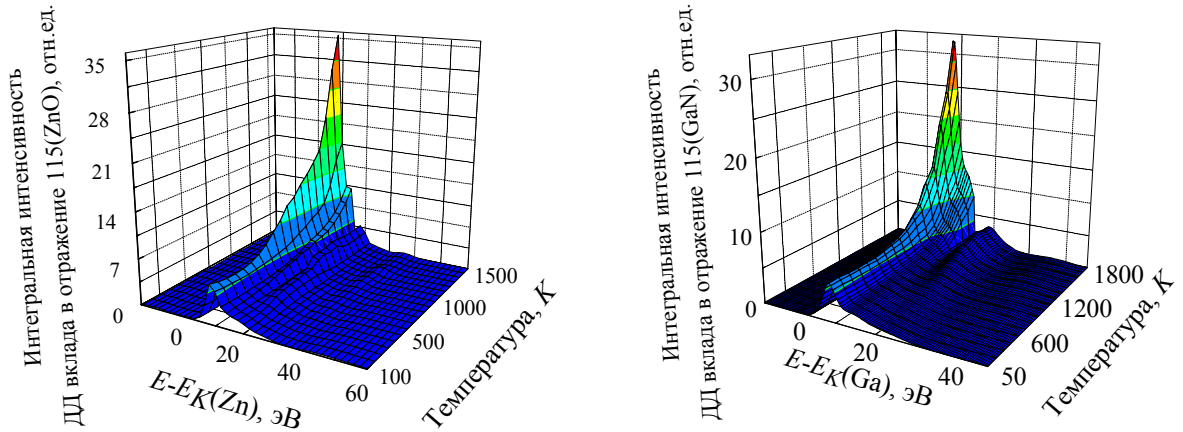


Рис. 4.39. Результаты численного моделирования температурной зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа), вызванной диполь-дипольным вкладом в тензорную структурную амплитуду, от энергии падающего излучения.

Температурная зависимость рассчитанной интегральной (по энергии падающего излучения) интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа), вызванной ДД вкладом в ТСА, $I^{dd}(115)$ показана на рис. 4.40 совместно с зависимостью $|B\text{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T)|^2 e^{-2M}$ (где ω_0 – частота низлежащей оптической моды в ZnO и GaN, а B – коэффициент масштабирования). Коэффициент B выбирался так, что бы получить хорошее соответствие результатов при больших температурах. На вставке показано соотношение $I^{dd}(115)/(|B\text{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T)|^2 e^{-2M})$. Видно, что при температурах ниже примерно 600K интенсивность “запрещенного” отражения, вызванная ДД вкладом в ТСА, растет медленнее, чем интенсивность отражения, полученная в модели одной моды. Это может быть объяснено вкладом в ТСА от других колебательных мод с более высокими частотами (температура Дебая $\theta_D = 370$ K для ZnO [353] и

$\theta_D = 428 \text{ K}$ для GaN [354, 355]). Различные фононные моды наиболее значительно могут проявляться при низких температурах и давать вклад в корреляционные функции $\langle u_i u_j \rangle$, определяющие поведение ТМИ вклада в ТСА [198]. Выше температуры Дебая учет более высоколежащих мод дает незначительный вклад в смещения атомов и рост интенсивности отражения определяется главным образом низколежащей модой колебаний.

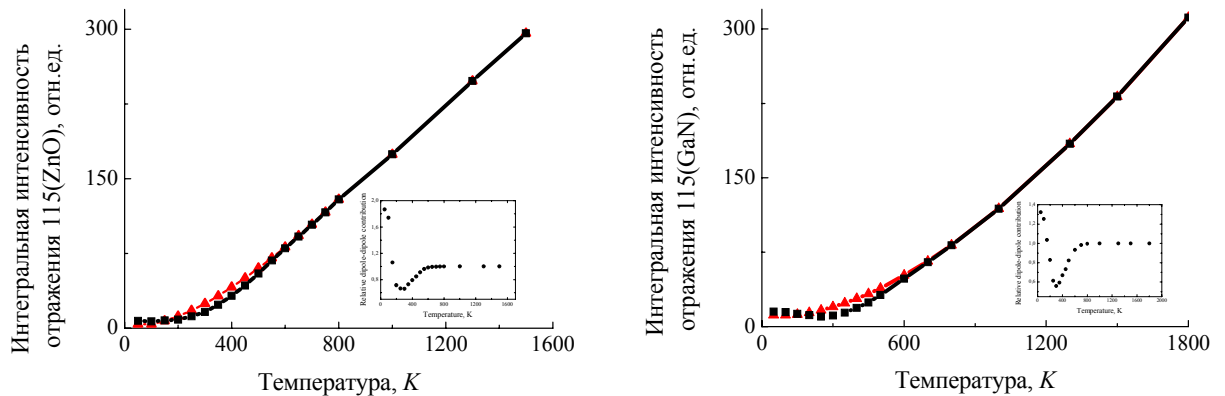


Рис. 4.40. Температурная зависимость интегральной (по энергии падающего излучения) интенсивности “запрещенного” отражения 115 в w -ZnO (слева) и w -GaN (справа) от энергии падающего излучения. Сравнение результатов первопринципных расчетов (квадратные точки) с результатами в модели одной моды (треугольные точки).

Таким образом, молекулярно-динамическое моделирование мгновенных атомных конфигураций с последующим квантово-механическим вычислением энергетических зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений в кристаллах со структурой вюрцита успешно описывает основные детали наблюдаемых температурных зависимостей интенсивности отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN и дает прямое подтверждение теоретических моделей, использовавшихся ранее.

Источником ДД вклада в ТАРФ является $1s \rightarrow 4p$ переход. Появление дополнительной анизотропии ДД рассеяния, по всей видимости, обусловлено исчезновением вырождения p_x и p_y орбиталей, присутствующим при $3m$ симметрии. ДК член требует специального обсуждения, так как его возникновение требует появления смешанных p - d электронных состояний в зоне проводимо-

сти. Тетраэдрическому окружению обычно соответствует sp^3 электронная гибридизация [3, 356, 357]. В вюрцитах с электронными конфигурациями $3d_{10}4s_2$ (Zn) и $3d_{10}4s_2p$ (Ga), обладающими частично ковалентными электронными связями [358, 359], $3d$ оболочка заполнена и локализована около ядер. Отсутствие квадрупольных пиков перед краем поглощения в спектрах поглощения ZnO и GaN, подобное спектру TiO_2 [360], подтверждает что $3d$ электронные оболочки Zn и Ga заполнены. Однако в [361, 362] было показано, что $p-d$ взаимодействие дает примерно 30% примеси d состояний в волновых функциях верхних p -состояний валентной зоны ZnO.

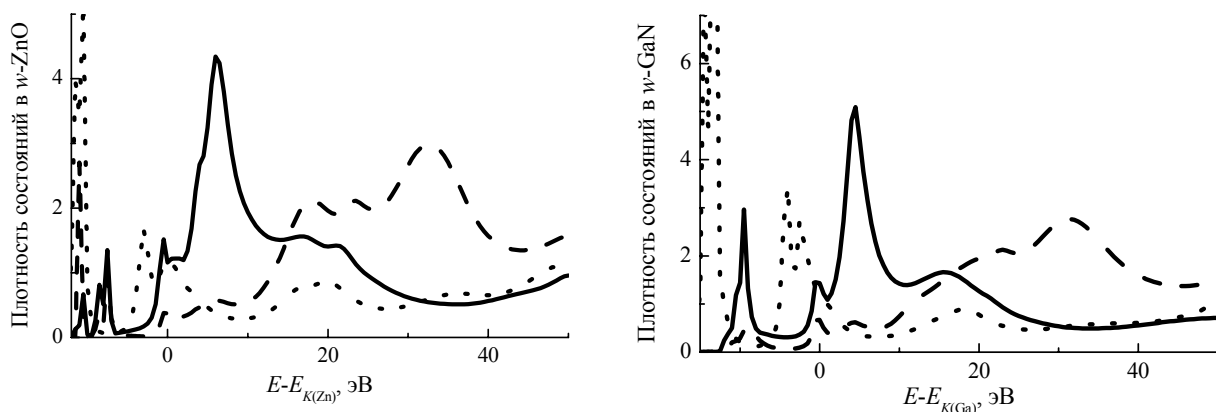


Рис. 4.41. Плотность электронных состояний в ZnO (слева) и GaN (справа): p -состояния металла (сплошная линия), d -состояния металла (пунктирная линия), p -состояния неметалла (точки).

Сильная дисперсия валентной зоны из-за $p-d$ взаимодействия также отмечалась в [152]. И в ZnO, и в GaN, запрещенные отражения наблюдаются выше края поглощения, это означает, что виртуальные электроны возбуждаются в пустые состояния зоны проводимости. Полученные выше результаты означают, что в зоне проводимости смешанные $p-d$ состояния существуют в широком энергетическом диапазоне. Вычисление плотности электронных состояний (см. рис. 4.41) показывает, что существуют выше края поглощения существуют непрерывные p - и d состояния. Таким образом, существование ДК вклада в запрещенные отражения подтверждает, что примесь таких состояний является существенной.

§ 4.10. Основные результаты и выводы

Резонансная дифракция рентгеновского синхротронного излучения является методом, очень чувствительным к малым смещениям атомов из положений равновесия, что дает возможность изучать вклады в ТАРФ, вызванные тепловыми колебаниями атомов, точечными дефектами и статическими деформациями кристаллической решетки. Эти вклады являются причиной появления чисто резонансных отражений и отражают изменение волновых функций валентных электронов резонансных атомов.

Сложный вид температурной зависимости “запрещенных” отражений в кристаллах со структурой вюрцита определяется интерференцией излучения, рассеяние которого описывается температурно-независимым, температурно-зависимым вкладами и вкладами, вызванными дефектами и деформациями кристаллической решетки в ТАРФ.

ТН вклад в ТАРФ напрямую связан с ДК вкладом; а ТЗ вклад в ТАРФ, обусловленный тепловыми движениями атомов и обладающий аномальной температурной зависимостью – с ДД вкладом, что подтверждается численными расчетами энергетических зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений на примере отражений 115 в кристаллах оксида цинка и нитрида галлия со структурой вюрцита. Особо следует отметить, что использованный в данной работе способ вычисления ДК вклада в ТАРФ является единственным методом, который может точно показать температурное поведение данного вклада.

Для описания ТЗ вклада в ТСА “запрещенных” отражений разработаны два различных подхода. Первый подход основан на квантовомеханическом вычислении коэффициентов, входящих в феноменологические выражения, описывающие ТСА. Второй подход состоит в моделировании мгновенных атомных конфигураций, соответствующих смещениям атомов из положения равновесия при различных температурах, с помощью методов первопринципной молекулярной динамики с последующим использованием этих конфигураций для непосредственного вычисления ТСА. Адекватность обоих методов продемонст-

рирована на примере обработки экспериментальных спектров чисто резонансного отражения 115 в монокристаллах оксида цинка и нитрида галлия со структурой вюрцита в широком интервале температур.

При низкой температуре поведение спектральной интенсивности “запрещенного” отражения преимущественно определяется температурно-независимым диполь-квадрупольным вкладом в ТАРФ, а в дальнейшем, с ростом температуры, сильно увеличивается роль температурно-зависимого диполь-дипольного вклада в ТАРФ. В кристаллах со структурой вюрцита тепловые колебания атомов существенно анизотропны, а смещение каждого атома является линейной комбинацией смещений атома в различных колебательных модах. На основании анализа температурной и энергетической зависимости интенсивности “запрещенных” отражений оказалось возможным разделить вклады в анизотропию рассеяния, вызванные смещениями атомов, соответствующим различным оптическим фононным модам, то есть непосредственно исследовать температурную зависимость интенсивности и поляризации оптических колебательных мод.

Более того, из температурных и энергетических зависимостей интенсивности ТМИ “запрещенных” отражений возможно определить температурные зависимости корреляционных функций среднеквадратичных относительных смещений атомов. На примере сложной температурной перестройки энергетических спектров интенсивности “запрещенного” отражения 115 в оксиде цинка со структурой вюрцита непосредственно из экспериментальных данных определены автокорреляционные функции смещений атомов цинка и корреляционные функции относительных смещений атомов цинка и кислорода.

Анизотропия ТАРФ, вызванная статической деформацией кристаллической решетки, так же оказывает влияние на интенсивность, энергетическую и азимутальную зависимости “запрещенных” отражений, существующих при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов в кристаллах, что подтверждается на примере рассмотрения “запрещенного” отражения 001 в оксиде цинка вблизи K -края поглощения цинка. Особенно сильно

эффект проявляется в тех кристаллах, симметрия которых запрещает существование ДД вклада в ТАРФ. Подобные эффекты должны возникать и при наложении акустической волны, так как она приводит к понижению симметрии системы за счет деформации элементарной ячейки, а также к структурной релаксации. Как следствие, возникают ДД вклады в ТСА, запрещенные в отсутствие возмущения, и происходит усиление интенсивности “запрещенного” отражения, а также изменение его энергетической и азимутальной зависимости.

Глава 5.

РЕЗОНАНСНАЯ ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Кристаллы семейства гранатов $Y_3Me_5O_{12}$ (Me – металл) широко используются в лазерной технике. Гранаты на основе железа являются ферритами, магнитные свойства которых имеют широкое практическое применение [363-365]. Особый интерес представляют ферриты, в которых часть атомов металла или иттрия замещены атомами других элементов. Такое замещение существенно сказывается на магнитных свойствах и на электронной структуре вещества. Резонансная дифракция синхротронного излучения может дать новую информацию о влиянии замещения атомов на электронные свойства кристалла. Особенно перспективным с этой точки зрения является изучение чисто резонансных “запрещенных” отражений, их энергетической и поляризационной структуры. Однако до сих пор “запрещенные” рефлексy в кристаллах гранатов не изучались. Интересным примером использования резонансной дифракции является работа [73], где было показано, что в кристаллах галлий-гадолиниевого граната в разрешенных отражениях происходит радикальное усиление КК вклада за счет подавления ДД вклада из-за эффекта Бормана.

Аналогичные “запрещенным” отражениям в резонансной дифракции СИ чисто ядерные отражения в железо-иттриевом гранате ранее предполагалось использовать для выделения мессбауэровской линии из широкого белого спектра СИ [366]. В парамагнитной фазе энергетические спектры таких отражений представляют собой квадрупольный дублет. Однако, поскольку мессбауэровская линия является очень узкой ($\sim 10^{-9}$ эВ), то при температурах ниже точки Кюри оказывается существенным и квадрупольное, и магнитное расщепление (комбинированное взаимодействие), что проявляется в особенностях энергетических спектров чисто ядерных отражений (см. [367, 368]). Набор “запрещенных” отражений определяется как симметрией кристалла, его магнитной структурой, так и типом резонансных переходов. В случае рассеяния излучения

ядерной подсистемой тип мессбауэровского перехода обычно известен, для наиболее распространенного изотопа ^{57}Fe это переход $M1$. В случае резонансного рассеяния РИ электронной подсистемой возможны переходы разной мультипольности, но наибольший вклад дают ДД переходы электрического типа. Самое существенное различие в резонансном рассеянии РИ ядерной и электронной подсистемами состоит в том, что электронные подуровни существенно шире ядерных. Таким образом, эффекты, связанные с расщеплением электронных уровней в кристаллическом или магнитном поле могут проявляться не столь очевидно, как при сверхтонком расщеплении ядерных подуровней. Это существенно затрудняет расшифровку резонансных спектров рентгеновских “запрещенных” отражений.

Однако прежде чем изучать замещенные ферриты-гранаты, необходимо исследовать резонансную дифракцию СИ в чистом веществе. Именно эта задача была поставлена в настоящей главе. Поскольку кристалл является ферромагнитным, то “магнитные” отражения не возникают, но возможны чисто резонансные отражения, обусловленные локальной анизотропией окружения атомов металла (Me) и иттрия. Ниже будут приведены результаты экспериментального и теоретического изучения “запрещенных” отражений и спектров поглощения СИ в монокристаллах железо-иттриевого $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) и иттрий-алюминиевого $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) гранатов, а также проведено сравнение численных расчетов с экспериментальными данными.

§ 5.1. Чисто резонансные отражения в кристаллах гранатов

Кристаллическая структура гранатов $Y_3Me_5O_{12}$ описывается пространственной группой $Ia\bar{3}d$ [369]. Хотя решетка граната кубическая, симметрия положения атомов металла и иттрия ниже кубической, что позволяет ожидать возникновение анизотропных эффектов при дифракции синхротронного излучения. Атомы металла занимают положения $16(a)$ с точечной симметрией $\bar{3}$ и положения $24(d)$ с точечной симметрией $\bar{4}$, атомы иттрия занимают положение $24(c)$ с точечной симметрией 222 , а атомы кислорода – общее положение $96(h)$ [106].

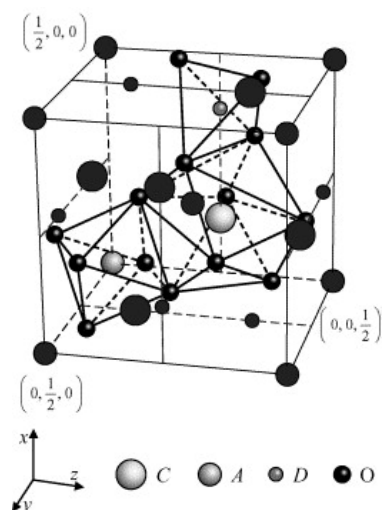


Рис. 5.1. Кристаллическая структура граната $\{C\}_3\{A\}_2\{D\}_3O_{12}$.

В случае нерезонансной дифракции СИ вдали от краев поглощения, в гранатах существует ряд систематических погасаний отражений, часть из которых обусловлена центрировкой решетки, а другая часть связана с наличием плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. Именно последний тип погасаний может быть снят вблизи края поглощения из-за анизотропных свойств ТАРФ в этой области [49, 370]. Однако в спектрах поглощения анизотропные свойства рассеяния не проявятся, поскольку точечная группа симметрии кристалла – кубическая.

Поскольку кристаллическая структура гранатов описывается несимморфной пространственной группой, возможно появление чисто резонансных отражений вблизи краев поглощения металла (Me) и иттрия. Для нахождения индексов чисто резонансных отражений может быть использован феноменологиче-

ский подход, который основан на рассмотрении симметричных свойств ТСА. Полученные при этом выражения включают в себя некоторые феноменологические константы. Другим подходом является численное моделирование энергетической и угловой зависимостей ТСА.

Следует отметить, что в [371] было предсказано существование чисто ядерных отражений на примере кристалла YIG, в то время как экспериментальное обнаружение таких отражений было проведено в [368].

Поскольку локальная симметрия частных положений атомов железа 16(*a*) – $\bar{3}$, 24(*d*) – $\bar{4}$, то соответствующие ТАРФ в ДД приближении описываются симметричными относительно осей третьего и четвертого порядка тензорами второго ранга, которым соответствуют по два независимых коэффициента [264]. Приведение этих тензоров к главным осям дает направление осей локальной анизотропии, которые изображены на рис. 5.2 для атомов Me в двух неэквивалентных позициях.

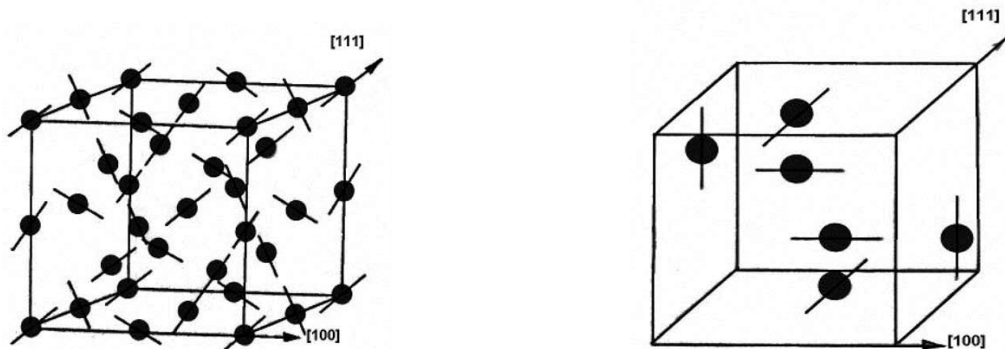


Рис. 5.2. Ориентация осей локальной анизотропии на атомах Me в позиции 16(*a*) (слева) и 24(*d*) (справа).

Атомы в позиции 16(*a*) разбиваются на четыре группы, которым соответствуют следующие атомные ТАРФ [203]:

$$\begin{aligned} f_{[111]} &= \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_2 \\ f_2 & f_1 & f_2 \\ f_2 & f_2 & f_1 \end{pmatrix}, & f_{[-1-11]} &= \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & -f_2 \\ f_2 & f_1 & -f_2 \\ -f_2 & -f_1 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_{[1-11]} &= \begin{pmatrix} f_1 & -f_2 & -f_2 \\ -f_2 & f_1 & f_2 \\ -f_2 & f_2 & f_1 \end{pmatrix}, & f_{[-111]} &= \begin{pmatrix} f_1 & -f_2 & f_2 \\ -f_2 & f_1 & -f_2 \\ f_2 & -f_2 & f_1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

где $f_{[ijk]}$ – ТАРФ, отвечающие атомам, лежащим на соответствующей оси

третьего порядка. Т.е. $f_{[111]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам с координатами (000) и $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $f_{[-1-11]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ и $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $f_{[1-11]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $f_{[-111]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ и соответствующим атомам, связанным с перечисленными трансляцией на вектор $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

Атомы в позиции $24(d)$ разбиваются на три группы по восемь атомов, и их ТАРФ имеют вид [203]:

$$f_{[100]} = \begin{pmatrix} f_2 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, \quad f_{[010]} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 \\ 0 & f_2 & 0 \\ 0 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, \quad f_{[001]} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

где $f_{[100]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам с координатами $(\frac{3}{8}0\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{8}0\frac{3}{4})$, $(\frac{7}{8}0\frac{1}{4})$ и $(\frac{5}{8}0\frac{3}{4})$, $f_{[010]}$ – ТАРФ, отвечающий атомам с координатами $(\frac{1}{4}\frac{3}{8}0)$, $(\frac{3}{4}\frac{1}{8}0)$, $(\frac{3}{4}\frac{5}{8}0)$ и $(\frac{3}{4}\frac{3}{8}\frac{1}{2})$, $f_{[001]}$ – ТАРФ, относящийся к атомам $(0\frac{1}{4}\frac{3}{8})$, $(0\frac{3}{4}\frac{1}{8})$, $(0\frac{1}{4}\frac{7}{8})$, $(0\frac{1}{4}\frac{5}{8})$ и соответствующим атомам, связанным трансляцией на вектор $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

Чисто резонансные отражения возникают при энергии падающего излучения, близкой к энергии края поглощения в тех узлах обратной решетки, которым вдали от края отвечает погасание. Например, для отражения $h00$, $h = 4n + 2$ СА имеет вид: $F(h00, h = 4n + 2) = 4(f_{[010]}^{24(d)} - f_{[100]}^{24(d)})$, причем вклад в это отражение дают только атомы Ме, принадлежащие позиции $24(d)$. Поскольку вдали от края поглощения все АРФ являются скалярными, то СА обращается в нуль. Однако вблизи K -края поглощения Ме, учитывая тензорный характер АРФ, имеем:

$$F(h00, h = 4n + 2) = 4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_2 - f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_1 - f_2 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Совершенно аналогично, для отражения типа $hk0$, $h = 2n + 1$, $k = 2n' + 1$ СА имеет вид: $F(hk0) = 2(f_{[-111]}^{16(a)} - f_{[1-11]}^{16(a)})$, причем вклад в это отражение дают только атомы Ме, принадлежащие позиции $16(a)$. Поскольку вдали от края поглощения все ТАРФ являются скалярными, то СА обращается в нуль. Однако вблизи K -края поглощения Ме, учитывая тензорный характер АРФ:

$$F(hk0) = 4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f_2 \\ 0 & 0 & f_2 \\ -f_2 & f_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Используемые в (5.3) и (5.4) феноменологические коэффициенты f_1 и f_2 принципиально не могут быть вычислены в рамках данного подхода.

Используя такой подход, а также выражения для ТАРФ, соответствующих различным атомам, можно вычислить СА для всех отражений, запрещенных вдали от краев поглощения, и найти индексы чисто резонансных отражений. Надо отметить, что тензорный характер резонансного рассеяния не снимает абсолютно все погасания, соответствующие данной пространственной группы. Во-первых, остаются погасания, отвечающие центрировке решетки ($h + k + l = 2n + 1$) и, во-вторых, остаются погасания отражений типа hhh , $h = 4n + 2$. Таким образом, при резонансной дифракции СИ в монокристаллах граната при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения металла Me в ДД приближении, могут наблюдаться чисто резонансные отражения как типа $(4n + 2, 4n', 4n'')$, обусловленные рассеянием атомами в позиции $24(d)$, так и типов $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ и $(2n, 2n, 4n')$, обусловленные рассеянием атомами в позиции $16(a)$. Иными словами, существуют отражения, обусловленные атомами, находящимися в разных кристаллографических позициях по отдельности.

В ДД приближении ТАРФ иттрия описывается симметричным тензором второго ранга с тремя независимыми компонентами [212]:

$$\begin{aligned} f_1^Y &= \begin{pmatrix} f_2 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & f_3 \\ 0 & f_3 & f_1 \end{pmatrix}, & f_2^Y &= \begin{pmatrix} f_2 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & -f_3 \\ 0 & -f_3 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_3^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & 0 & f_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ f_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, & f_4^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & 0 & -f_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ -f_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_5^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & f_3 & 0 \\ f_3 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}, & f_6^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & -f_3 & 0 \\ -f_3 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

где f_1^Y – ТАРФ атомов $(\frac{1}{8}0\frac{1}{4})$ и $(\frac{7}{8}0\frac{3}{4})$, f_2^Y – ТАРФ атомов $(\frac{3}{8}0\frac{3}{4})$ и $(\frac{5}{8}0\frac{1}{4})$, f_3^Y –

ТАРФ атомов $(\frac{1}{4}\frac{1}{8}0)$ и $(\frac{3}{4}\frac{7}{8}0)$, f_4^Y – ТАРФ атомов $(\frac{3}{4}\frac{3}{8}0)$ и $(\frac{1}{4}\frac{5}{8}0)$, f_5^Y – ТАРФ атомов $(0\frac{1}{4}\frac{1}{8})$ и $(0\frac{3}{4}\frac{7}{8})$, f_6^Y – ТАРФ атомов $(0\frac{3}{4}\frac{3}{8})$ и $(0\frac{1}{4}\frac{5}{8})$ (ТАРФ атомов, сдвинутых на вектор $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, вычисляются соответственно). Такой вид ТАРФ приводит к тому, что в условиях резонансной дифракции в ДД приближении могут наблюдаться как отражения типа $(4n + 2, 4n', 4n'')$, так и отражения типов $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ и $(2n, 2n, 4n')$. Их ТСА имеют вид:

$$F_{ij}^{dd}(2n+1, 2n''+1, 0) = 8(i-1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f_3 \\ 0 & 0 & f_3 \\ -f_3 & f_3 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

$$F_{ij}^{dd}(4n+2, 0, 0) = 16 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_2 - f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_1 - f_2 \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Из приведенных выражений следует, что отражения типа $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ зависят только от тензорной компоненты $f_3(E)$, а отражения типа $(4n + 2, 0, 0)$ зависят от разности компонент $f_2(E) - f_1(E)$. Таким образом, изучая разные типы отражений, можно восстановить ТАРФ. Резонансное поглощение РИ вблизи K -края поглощения иттрия пропорционально $\text{Im}[2f_2(E) + f_1(E)]/3$, так что из измерений интенсивности отражения и коэффициента поглощения можно, в принципе, определить тензорные компоненты $f_1(E)$, $f_2(E)$ и $f_3(E)$ отдельно.

Кристаллографическая позиция	Приближение	$2n + 1, 2n' + 1, 0$	$4n + 2, 0, 0$
24(<i>d</i>)	<i>dd</i>	–	+
	<i>dq</i>	+	+
	<i>qq</i>	+	+
16(<i>a</i>)	<i>dd</i>	+	–
	<i>dq</i>	–	–
	<i>qq</i>	+	–
24(<i>c</i>)	<i>dd</i>	+	+
	<i>dq</i>	+	+
	<i>qq</i>	+	+

Таблица 5.1. Вклады в ТАРФ, допустимые симметрией положения атомов в кристалле граната.

Симметрия положений Me и иттрия также допускает вклады высших порядков, например, ДК и КК, в отражения указанных типов (см. табл. 5.1).

§ 5.2. Экспериментальное наблюдение чисто резонансных отражений в кристаллах иттрий-алюминиевого и железо-иттриевого гранатов

Экспериментальные спектры резонансного поглощения в кристалле YIG были измерены вблизи краев поглощения железа (7.112 кэВ) и иттрия (17.6 кэВ) А.Н.Артемовым, Ф.В.Забелиным и А.Г.Маевским на EXAFS-спектрометре, разработанном в КЦСИиНТ [372]. Спектрометр расположен на канале СИ поворотного магнита большого накопительного кольца на энергию 2.5 ГэВ и работает во флуоресцентной моде. Работа спектрометра была проверена путем сравнения измеренного на нем спектра поглощения медной фольги с соответствующим спектром, измеренным в ESRF.

Схема спектрометра представлены на рис. 5.3. Люминофор, расположенный под углом 45° к оси пучка, регистрирует неиспользуемую часть пучка СИ. Монохроматор представляет собой монокристалл Si(220) с прорезанным каналом, энергетический диапазон монохроматизированного излучения составляет 5-20 кэВ. Энергетическое разрешение спектрометра составляет примерно 0.5 эВ, что близко к оптимальному разрешению для EXAFS-измерений. Точность позиционирования по углу составляет 5 угл.сек.

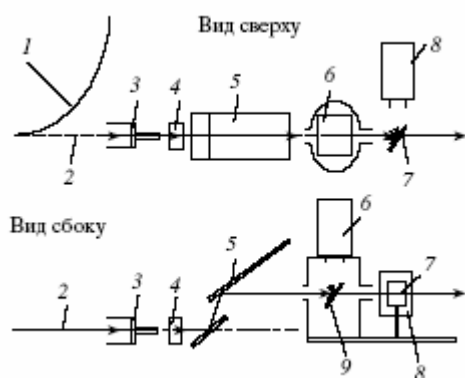


Рис. 5.3. Схема EXAFS-спектрометра: 1 – накопитель. 2 – белый пучок СИ, 3 – Ве фольга канала СИ, 4 – монитор положения пучка, 5 – монохроматор, 6 – монитор интенсивности, 7 – EXAFS-образец, 8 – детектор флуоресценции образца, 9 – мониторный рассеиватель [203].

Образец представлял собой монокристаллическую пластинку YIG. Результаты измерений представлены на рис. 5.4.

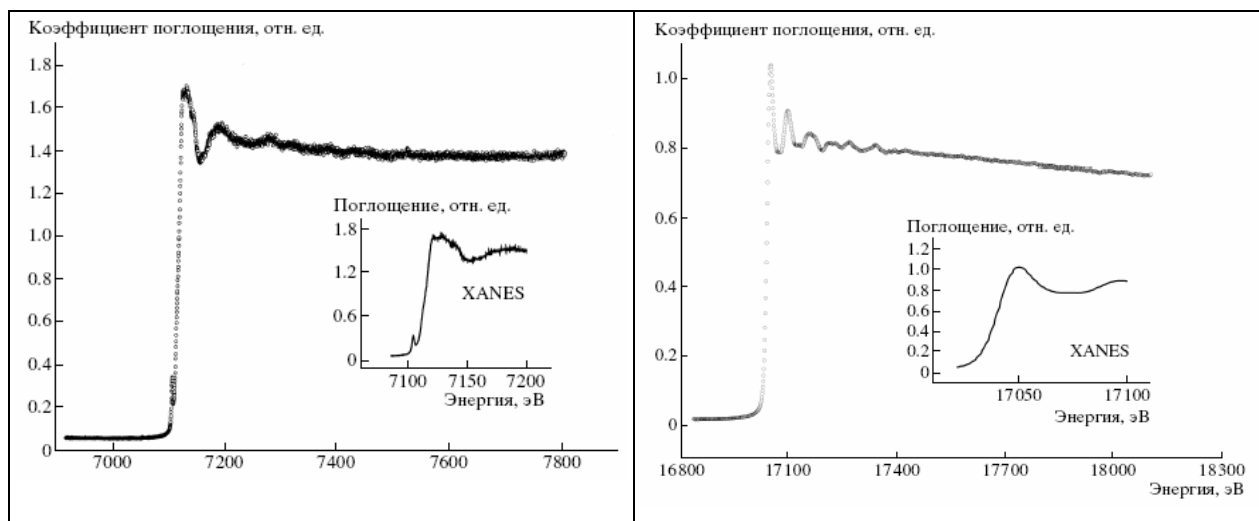


Рис. 5.4. Экспериментальный спектр EXAFS YIG у *K*-края поглощения железа (слева) и у *K*-края поглощения иттрия (на вставке часть спектра XANES вблизи соответствующего края поглощения) [203].

Экспериментальные спектры рентгеновской флуоресценции и резонансного рассеяния СИ в кристалле YAG были получены Э.Х.Мухамеджановым и М.М.Борисовым на станции “Прецизионная рентгеновская оптика” [309], расположенной на канале 6.6 КЦСИиНТ. Поскольку край поглощения алюминия является слишком мягким, измерения проводились при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения иттрия.

Станция оснащена вакуумным двухкристальным монохроматором с водяным охлаждением первого кристалла и четырехкружным гониометром, позволяющим реализовать различные дифракционные схемы измерений. Стабильность станции при проведении длительных измерений обеспечивалась динамическими системами удержания пространственного положения пучка СИ в канале вывода (точность ~ 10 мкм) и взаимного расположения кристаллов-монохроматоров (точность ~ 0.03 угл.сек). В качестве кристаллов-монохроматоров использовались пластины кремния с симметричными отражениями 111. Вектор поляризации пучка СИ был параллелен отражающим плоскостям образца (σ -поляризация). Мониторинг интенсивности пучка СИ, падающего на образец, осуществлялся с помощью ионизационных камер. Для учета уменьшения интенсивности пучка СИ, связанного с естественным спадом тока в накопительном кольце источника, эксперименталь-

ные данные нормировались на показания соответствующей ионизационной камеры. Флуоресцентное излучение из образца регистрировалось с помощью компактного кремниевого детектора X-PIPS с Пелтье-охлаждением фирмы “Canberra” (США) с разрешением 180 эВ. Изменение азимутального положения образца осуществлялось путем его вращения вокруг нормали к отражающей плоскости.

Образцами служили кристаллы иттрий-алюминиевого граната с плоскостями 110 и 100, параллельными поверхности. Для предварительной оценки кристаллического совершенства образцов были измерены кривые качания на основных рефлексах полуширины которых составили ~ 10 угл.сек, что свидетельствовало о высоком качестве исследуемых кристаллов.

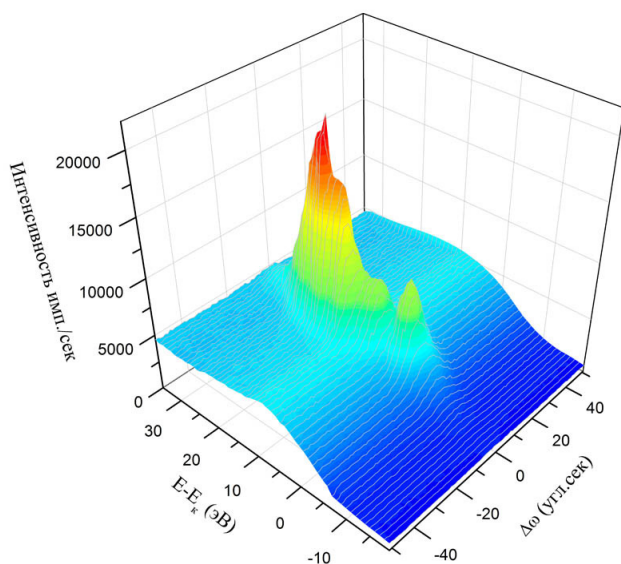


Рис. 5.5. Экспериментальная зависимость интенсивности “запрещенного” (чисто резонансного) брэгговского отражения (14 0 0) в кристалле YAG при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия от энергии падающего излучения и угловой отстройки от точного угла Брэгга [212].

В эксперименте наблюдались чисто резонансные (запрещенные) отражения (13 13 0) и (14 0 0) в кристалле YAG, которые были выбраны из теоретических соображений и удобства наблюдения. Для предварительного определения положения резонансной области измерялась энергетическая зависимость интенсивности K_α флуоресцентного излучения иттрия при изменении энергии падающего СИ вблизи K -края поглощения иттрия. После установки энергии СИ, примерно соответствующей энергии K -края поглощения иттрия, проводился поиск “запрещенного” брэгговского отражения. Затем, для получения энергетического спектра соответствующего отражения (резонансной кривой) измерялась серия кривых дифракционного отражения при различной энергии

СИ в области K -края поглощения иттрия с шагом 1 эВ. Энергетическое разрешение монохроматора составляло 1.5 эВ. Результаты измерений отражения (14 0 0) представлены на рис. 5.5.

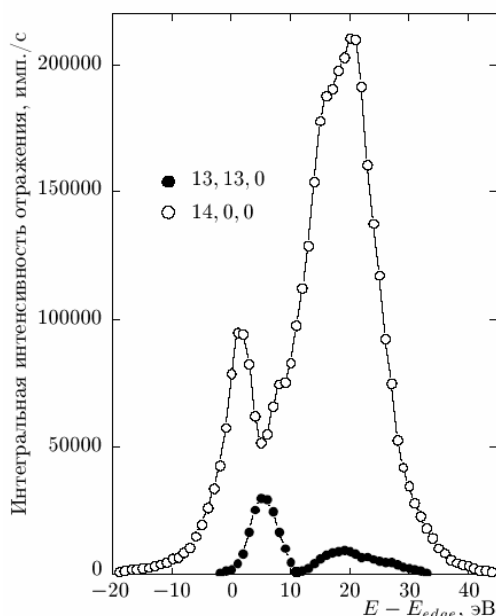


Рис. 5.6. Экспериментальные зависимости интегральной интенсивности “запрещенных” отражений (14 0 0) и (13 13 0) в кристалле YAG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия [212].

Подобные измерения были выполнены при различных азимутальных положениях образца, что позволило исключить возможные искажения резонансных кривых, связанные с многоволновыми рефlekсами (эффект Реннингера). Для исключения влияния высокоинтенсивного фонового излучения (YK_{α} -флуоресценция, комптоновское рассеяние) из каждой экспериментальной кривой вычитался фон, и определялась интегральная интенсивность чисто дифракционного рассеяния при данной энергии. Полученные таким образом энергетические спектры запрещенных отражений (14 0 0) и (13 13 0) (рис. 5.6) были использованы для сопоставления с результатами квантовомеханических расчетов.

§ 5.3. Моделирование спектров поглощения в кристаллах YAG и YIG

Как уже неоднократно отмечалось в предыдущих главах, исследование картины резонансного рассеяния РИ требует предварительного изучения спектров поглощения рассматриваемых кристаллов.

Коэффициент поглощения при энергиях падающего излучения, близких к

энергии края поглощения атома в веществе, можно представить в виде:

$$\mu(E) = \mu_{nonres} + \mu_{res}(E, \theta, \varphi), \quad (5.8)$$

где μ_{nonres} – нерезонансный вклад в коэффициент поглощения, мало изменяющийся в области нескольких десятков электрон-вольт вблизи края поглощения, а $\mu_{res}(E, \theta, \varphi)$ – резонансный вклад в коэффициент поглощения, связанный с возбуждением $1s$ электронов.

В случае толстого образца для измерения коэффициента поглощения используют выход вторичного излучения – электронов или рентгеновской флуоресценции. Для образования флуоресцентного кванта необходимо, чтобы был поглощенный квант, поэтому выход флуоресценции возрастает при энергии, близкой к краям поглощения атомов. Однако между спектрами поглощения и флуоресценции существует разница. В значительной степени она связана с так называемым эффектом самопоглощения, т.е. с возможностью поглощения флуоресцентного кванта, образованного на некоторой глубине, при его выходе из кристалла [373, 374].

Интенсивности флуоресцентного излучения I_f определяется выражением [20, 333, 373, 374]:

$$I_f = I_0 e^{-\mu(E)y} e^{-\mu(E_f)z} \varepsilon_a(E) \mu_a(E),$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, $\mu_a(E)$ – коэффициент поглощения, полученный для основного возбуждения поглощающего атома, $\mu(E)$ – полный коэффициент поглощения, $\mu(E_f)$ – коэффициент поглощения для флуоресцентного излучения, $\varepsilon_a(E)$ – коэффициент выхода флуоресцентного излучения в единицу телесного угла, E – энергия падающего излучения, E_f – энергия выходящего флуоресцентного излучения, а y и z – “путь”, который проходит падающее излучение от поверхности кристалла до “точки поглощения” и флуоресцентное излучение от “точки возникновения” до поверхности кристалла соответственно. При условии

$$\left[\frac{\mu(E)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(E_f)}{\sin \theta} \right] d \gg 1$$

выражение для интенсивности зарегистрированного (после интегрирования по

телесному углу Ω) флюоресцентного излучения принимает вид:

$$I_f(E) = I_0(E) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_f \frac{\mu_{res}(E)}{[\mu_{res}(E) + \mu_M(E)] + \mu(E_f) \frac{\sin \varphi}{\sin \theta}},$$

где $\mu_{res}(E)$ – поглощение, обусловленное резонансными атомами, $\mu_M(E)$ – поглощение, обусловленное всеми атомами, за исключением резонансного, φ – угол выхода излучения, θ – угол падения, ε_f – коэффициент выхода флюоресцентного излучения в телесный угол Ω , а d – толщина исследуемого образца. Откуда сразу может быть получено выражение для резонансного вклада в коэффициент поглощения [20, 333, 373]

$$\mu_{res} = \frac{Y(E)}{1 - Y(E)} [\mu_M(E) + \mu(E_f) \frac{\sin \varphi}{\sin \theta}], \quad (5.9)$$

где $Y(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E) \varepsilon_f \Omega / 4\pi}$ – нормированная интенсивность флюоресценции.

При практическом использовании полученных выражений следует отметить, что вдали от краев поглощения коэффициенты поглощения можно считать равными коэффициентам поглощения свободных атомов.

Численное моделирование энергетических зависимостей коэффициента поглощения было проведено при помощи FDMNES с использованием теории многократного рассеяния в приближении muffin-tin потенциала.

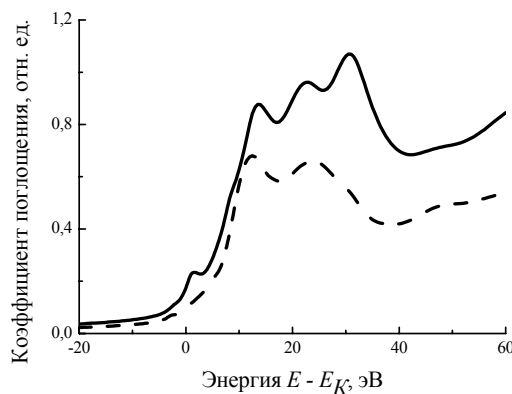


Рис. 5.7. Рассчитанная энергетическая зависимость ближней тонкой структуры K -края поглощения железа в позиции 24(d) (сплошная линия) и 16(a) (пунктирная линия) в YIG.

Так как в YIG атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, то соответствующие им коэффициенты поглощения различны и их волновые функции возбужденного состояния отличаются друг от друга, так как атомы находятся в различных кристаллических полях. Следстви-

ем этого является различие в спектрах резонансного поглощения, соответствующих разным позициям. На рис. 5.7 представлены рассчитанные спектры K -края поглощения атомов железа в положениях 16(*a*) и 24(*d*). Видно, что энергетические зависимости качественно отличаются. Проведенная работа позволяет также утверждать, что вид моделируемых зависимостей сильно зависит от выбора размера области, ограничивающей количество атомов, вовлеченных в резонансное рассеяние. При малом количестве атомов, вовлеченных в процесс резонансного рассеяния, осцилляции в спектре поглощения являются незначительными (для свободного атома они вообще отсутствуют), при увеличении размера рассеивающей области осцилляции становятся четко выраженными, что подтверждает их интерференционную природу. Было установлено, что форма спектров существенно меняется вплоть до достижения радиуса области, равного $8.9 \text{ \AA}$ (область включает 255 атомов), а затем меняется незначительно, т.е. данный размер области является оптимальным и именно он в дальнейшем был принят для вычислений.

Поскольку экспериментальный спектр является результатом поглощения РИ одновременно всеми атомами железа, моделировались энергетические зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего излучения атомами отдельных позиций, а для сравнения с экспериментальными данными вычислялась их сумма. При этом варьировались параметры зависимости ширины электронно-дырочной пары $\Gamma(E)$ от энергии, выбирая оптимальную.

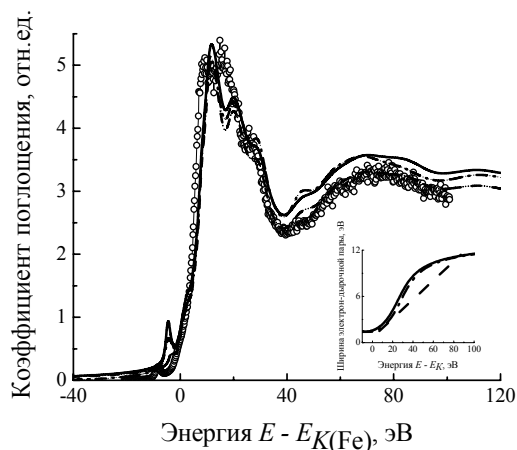


Рис. 5.8. Моделирование зависимости K -края поглощения железа в YIG от энергии падающего излучения при различных полных ширинах возбужденного электронного состояния. Точки – экспериментальные данные [203].

На рис. 5.8 показаны результаты сопоставления расчетных зависимостей

при различных типах ширины электронно-дырочной пары (на вставке) с экспериментальными данными [203]. Видно, что расчет дает качественное согласие с экспериментом, т.к. описывает все присутствующие в зависимостях особенности, т.е. ближнюю тонкую структуру.

В отличие от железа, иттрий занимает в структуре YIG только одну позицию. Поэтому моделирование его спектра поглощения состояло в непосредственном подборе оптимальной модели потенциала и функции, описывающей зависимость ширины электронно-дырочной пары. Результаты численного моделирования представлены на рис. 5.9, где оптимальная зависимость $\Gamma(E)$ представлена на вставке к рисунку.

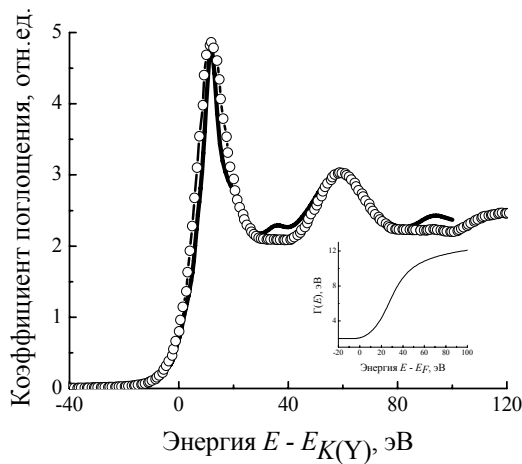


Рис. 5.9. Моделирование зависимости K -края поглощения иттрия в YIG от энергии падающего излучения. Точки – экспериментальные результаты [203], сплошная линия – результаты моделирования.

Таким образом, проведенное численное моделирование ближней тонкой структуры коэффициента поглощения вблизи K -краев поглощения железа и иттрия в YIG дало качественное согласие с экспериментальными результатами [203] и позволило подобрать параметры потенциала и зависимость ширины электронно-дырочной пары от энергии, которые в дальнейшем будут использованы при расчете энергетических спектров чисто резонансных отражений.

Аналогично было проведено моделирование коэффициента поглощения иттрия в YAG вблизи K -края поглощения иттрия. Результаты моделирования представлены на рис. 5.10 в сравнении с полученными экспериментальными результатами [212]. При этих расчетах использовалась функцию $\Gamma(E)$, определяемая выражением (1.20), со следующими параметрами: $\Gamma_{hole} = 4.0$ эВ, $E_{cent} = 28$ эВ, $E_{\omega} = 8$ эВ, $\Gamma_m = 20$ эВ.

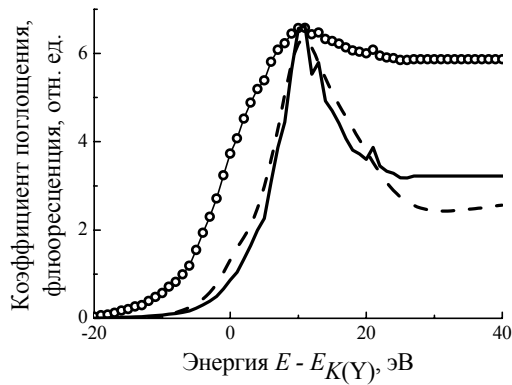


Рис. 5.10. Экспериментально измеренный сигнал флюоресценции в YAG (нормированный) [212] – точки; резонансный коэффициент поглощения иттрия, рассчитанный из экспериментальных данных с помощью выражения (5.9) – сплошная линия; коэффициент поглощения в YAG, полученный с помощью квантовомеханических расчетов – пунктирная линия.

§ 5.4. Моделирование “запрещенных” отражений в кристалле YIG

Для проведения численного моделирования энергетических зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений в кристалле железо-иттриевого граната были выбраны два отражения, порожденные резонансным рассеянием РИ на атомах, принадлежащих разным кристаллографическим позициям: отражение 110, обусловленное рассеянием на атомах железа в позиции 16(*a*) вблизи *K*-края поглощения железа и отражение 600, обусловленное рассеянием на атомах железа в позиции 24(*d*) и атомах иттрия в позиции 24(*c*) вблизи *K*-краев поглощения железа и иттрия соответственно. ТСА этих отражений определяются выражениями (5.4) и (5.3) соответственно. Для удобства при дальнейшем использовании введем обозначения: $a_1 = 4f_2^{16(a)}$ и $a_2 = f_2^{24(d), 24(c)} - f_1^{24(d), 24(c)}$.

В геометрии рассеяния, соответствующей отражению 110, вектора поляризации падающего (σ, π) и рассеянного ($\sigma' = \sigma, \pi'$) излучения имеют вид:

$$\sigma = \begin{pmatrix} -\cos \varphi / \sqrt{2} \\ \cos \varphi / \sqrt{2} \\ \sin \varphi \end{pmatrix}, \quad \pi = \begin{pmatrix} (\sin \varphi \sin \theta + \cos \theta) / \sqrt{2} \\ (-\sin \varphi \sin \theta + \cos \theta) / \sqrt{2} \\ \cos \varphi \sin \theta \end{pmatrix},$$

$$\pi' = \begin{pmatrix} (-\sin \varphi \sin \theta + \cos \theta) / \sqrt{2} \\ (\sin \varphi \sin \theta + \cos \theta) / \sqrt{2} \\ -\cos \varphi \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
f_{\sigma\sigma} &= a_1 \sqrt{2} \sin 2\varphi, & f_{\sigma\pi'} &= -a_1 \sqrt{2} \cos 2\varphi \sin \theta, \\
f_{\pi\pi'} &= a_1 \sqrt{2} \sin 2\varphi \sin^2 \theta, & f_{\pi\sigma} &= a_1 \sqrt{2} \cos 2\varphi \sin \theta, \\
F_\sigma &= \begin{pmatrix} f_{\sigma\sigma} & f_{\sigma\pi'} \\ f_{\pi'\sigma} & f_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = f_{\sigma\sigma} + f_{\sigma\pi'} = a_1 \sqrt{2} (\sin 2\varphi - \cos 2\varphi \sin \theta), \\
F_\pi &= \begin{pmatrix} f_{\pi\pi'} & f_{\sigma\pi'} \\ f_{\pi\sigma} & f_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = f_{\pi\pi'} + f_{\pi\sigma} = a_1 \sqrt{2} \sin \theta (\sin 2\varphi \sin \theta + \cos 2\varphi).
\end{aligned}$$

Таким образом, для интенсивности отражения 110 получим:

$$\begin{aligned}
I_\sigma &= |F_\sigma|^2 = 2a_1 a_1^* (\sin 2\varphi - \cos 2\varphi \sin \theta)^2, \\
I_\pi &= |F_\pi|^2 = 2a_1 a_1^* \sin^2 \theta (\sin 2\varphi \sin \theta + \cos 2\varphi)^2.
\end{aligned} \quad (5.11)$$

В геометрии рассеяния, отвечающей отражению 600, вектора поляризации падающего (σ, π) и рассеянного ($\sigma' = \sigma, \pi'$) излучения имеют вид:

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}, \quad \pi = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \varphi \sin \theta \\ \cos \varphi \sin \theta \end{pmatrix}, \quad \pi' = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Соответственно,

$$\begin{aligned}
f_{\sigma\sigma} &= a_2 \cos 2\varphi, & f_{\sigma\pi'} &= a_2 \sin 2\varphi \sin \theta, \\
f_{\pi\sigma} &= -a_2 \sin 2\varphi \sin \theta, & f_{\pi\pi'} &= a_2 \cos 2\varphi \sin^2 \theta, \\
F_\sigma &= \begin{pmatrix} f_{\sigma\sigma} & f_{\sigma\pi'} \\ f_{\pi'\sigma} & f_{\pi'\pi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = f_{\sigma\sigma} + f_{\sigma\pi'} = a_2 (\cos 2\varphi + \sin 2\varphi \sin \theta), \\
F_\pi &= \begin{pmatrix} f_{\pi\pi'} & f_{\sigma\pi'} \\ f_{\pi\sigma} & f_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = f_{\pi\pi'} + f_{\pi\sigma} = a_2 (\sin^2 \theta \cos 2\varphi - \sin 2\varphi \sin \theta).
\end{aligned}$$

Таким образом, для интенсивности отражения 600 получим:

$$\begin{aligned}
I_\sigma &\sim |F_\sigma|^2 = a_2 a_2^* (\cos 2\varphi + \sin 2\varphi \sin \theta)^2, \\
I_\pi &\sim |F_\pi|^2 = a_2 a_2^* (\cos 2\varphi \sin^2 \theta - \sin 2\varphi \sin \theta)^2.
\end{aligned} \quad (5.13)$$

В случае неполяризованного излучения интенсивности отражений 110 и 600 для кристалла YIG определяются суммой вкладов I_σ и I_π , задаваемых соотношениями (5.11) и (5.13) соответственно:

$$\begin{aligned}
I_{16(a)}(110) &= I_\sigma + I_\pi = \\
&= 2a_1 a_1^* \left\{ (\sin 2\varphi - \cos 2\varphi \sin \theta)^2 + \sin^2 \theta (\sin 2\varphi \sin \theta + \cos 2\varphi)^2 \right\},
\end{aligned} \quad (5.14)$$

$$I_{24(c)24(d)}(600) = I_{\sigma} + I_{\pi} = a_2 a_2^* \left\{ (\cos 2\varphi + \sin 2\varphi \sin \theta)^2 + (\cos 2\varphi \sin^2 \theta - \sin 2\varphi \sin \theta)^2 \right\}. \quad (5.15)$$

Однако, поскольку обычно падающее СИ σ -поляризовано, имеет смысл проводить численное вычисление только компоненты I_{σ} .

Феноменологический подход, позволяет предсказать азимутальную зависимость интенсивности отражений, но не энергетическую. В настоящей работе было проведено численное моделирование энергетической зависимости интегральной (по отстройке от угла Брэгга) интенсивности чисто резонансных “запрещенных” отражений 110 в YIG вблизи K -края поглощения железа и 600 в YIG вблизи K -краев поглощения железа и иттрия для различных значений азимутального угла. Моделирование было проведено на основе теории многократного рассеяния с учетом диполь-дипольного (dd), диполь-квадрупольного (dq) и квадруполь-квадрупольного (qq) вкладов. При вычислениях были использованы параметры кристаллического потенциала и ширины электрон-дырочной пары, подобранные ранее при моделировании поглощения.

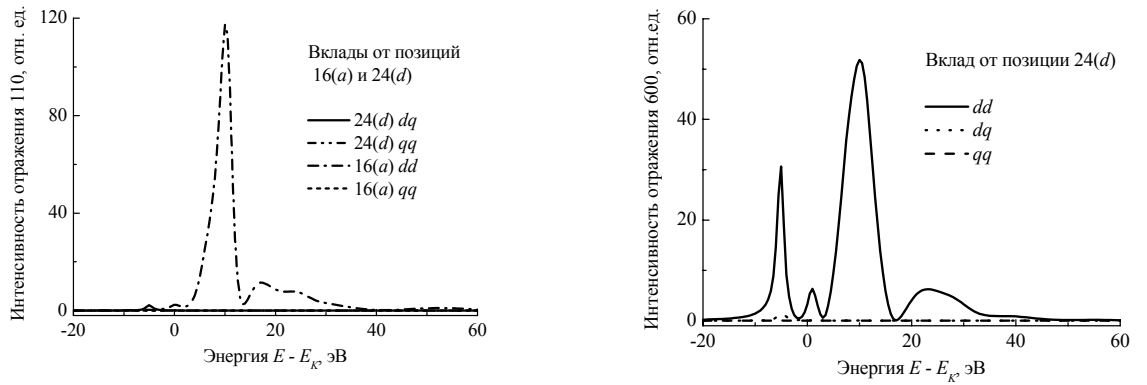


Рис. 5.11. Вклады высших порядков для различных позиций атомов железа в зависимость интегральной интенсивности чисто резонансных отражений 110 (слева) и 600 (справа) в YIG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения железа.

На рис. 5.11 приведены результаты численного моделирования интегральной (по отстройке от угла Брэгга) интенсивности “запрещенных” отражений 110 и 600 в YIG вблизи K -края поглощения железа.

Из результатов моделирования видно, что наибольший вклад в ТСА для

“запрещенного” отражения 110 в YIG вблизи K -края поглощения железа обусловлен ДД-компонентой ТАРФ атомов железа в позиции 16(a), но перед краем поглощения также небольшой добавочный вклад сообщает ДК-компонента ТАРФ атомов железа в позиции 24(d). Для “запрещенного” отражения 600 в YIG наибольший вклад в ТСА обусловлен ДД-компонентой ТАРФ атомов железа в позиции 24(d), но перед краем поглощения присутствует также вклад, обусловленный ДК-компонентой ТАРФ атомов железа.

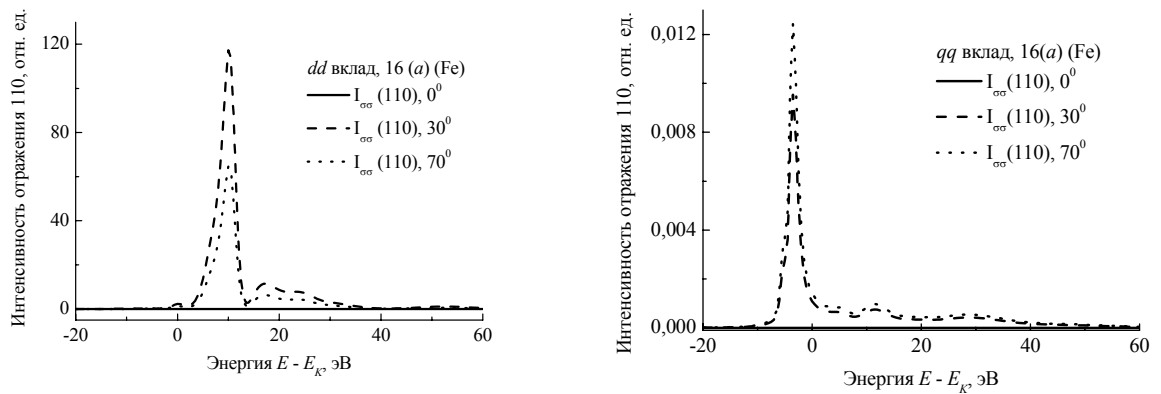


Рис. 5.12. Зависимости интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 110 в YIG, вызванные ДД- (слева) и КК-вкладами (справа) в ТСА от атомов железа в позиции 16(a), от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения железа при различных азимутальных углах.

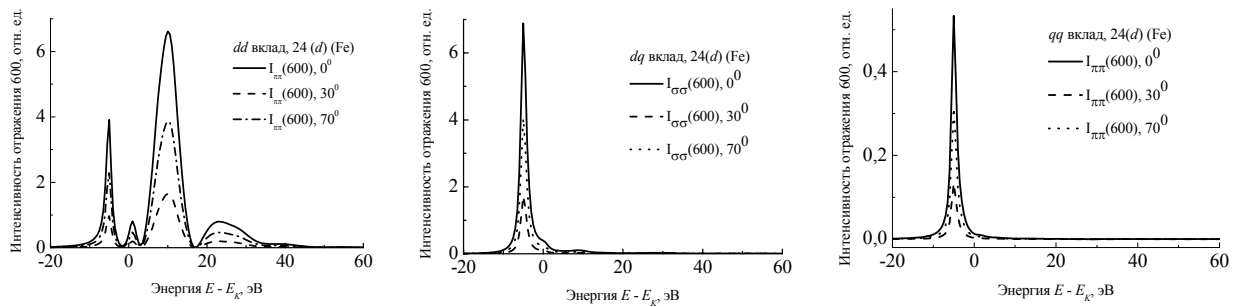


Рис. 5.13. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 600 в YIG, вызванные ДД- ($I_{\pi\pi}$) (слева), ДК- ($I_{\sigma\sigma}$) (в центре) и КК-вкладами ($I_{\pi\pi}$) (справа) в ТСА от атомов железа в позиции 24(d), от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения железа при различных азимутальных углах.

На рисунках 5.12-5.14 приведены энергетические зависимости интегральной интенсивности чисто резонансных отражений 110 и 600 в YIG, вызванные

ДД-, ДК- и КК-компонентами в ТСА от атомов железа и иттрия в различных кристаллографических положениях, для различных азимутальных углов вблизи K -краев поглощения железа и иттрия при различных поляризациях падающего излучения. Из вида этих зависимостей следует, что основной вклад в них обусловлен ДД механизмом рассеянием, а ДК и КК механизмы малы и проявляются только в предкраевой области спектра.

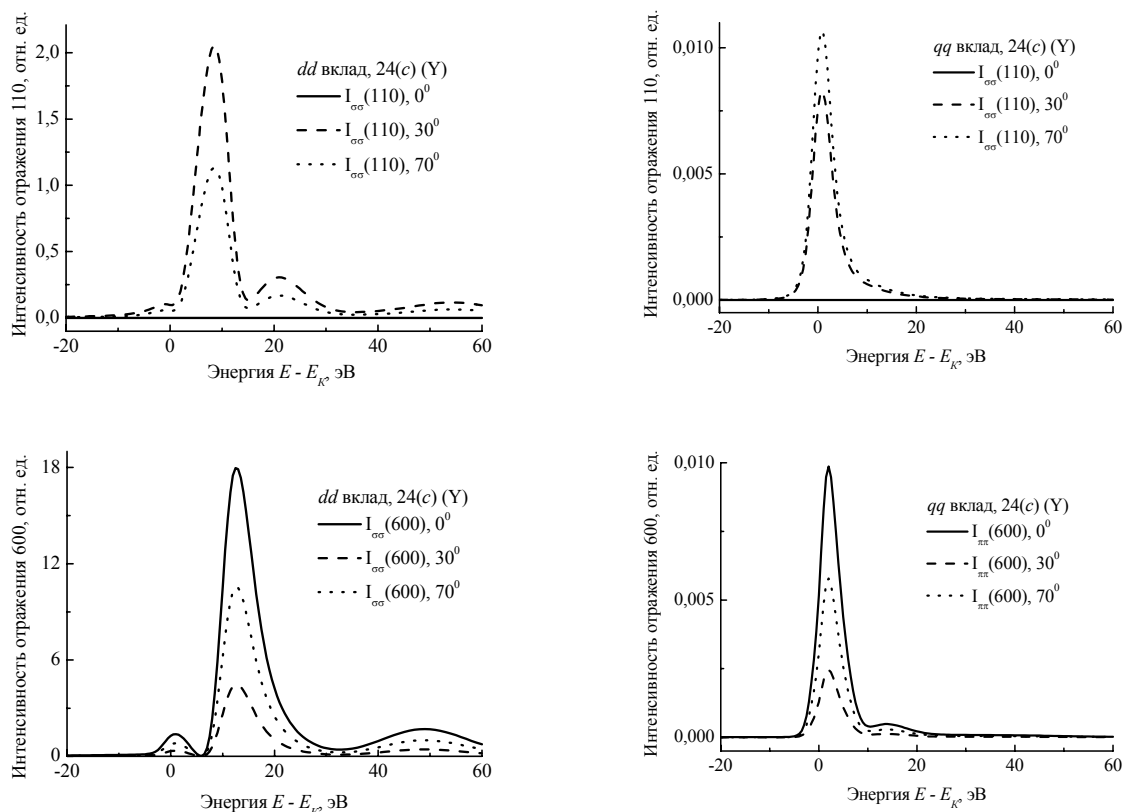


Рис. 5.14. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 110 (сверху) и 600 (снизу) в YIG, вызванные ДД- (слева) и КК-вкладами (справа) в ТСА от атомов иттрия в позиции 24(c), от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия при различных азимутальных углах.

На рис. 5.15, 5.16 представлены результаты численного моделирования энергетической структуры интегральной интенсивности “запрещенных” отражений 110 в YIG вблизи K -края поглощения железа и 600 в YIG вблизи K -краев поглощения железа и иттрия для различных значений азимутального угла. Моделирование проводилось с использованием ДД приближения, а на вставках к рисункам изображены азимутальные зависимости интенсивности отражений. Для всех отражений интенсивности максимальны при $(\pi/2)n$ и минимальны при

$(\pi/4)(2n + 1)$. Таким образом, расчетные азимутальные зависимости находятся в соответствии с феноменологическими выражениями (5.14), (5.15).

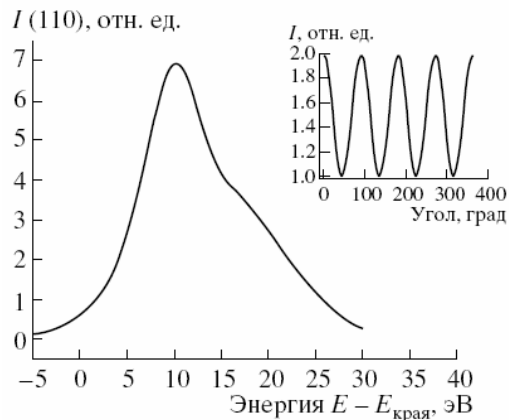


Рис. 5.15. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 110 (сверху) и 600 (снизу) в YIG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения железа. На вставке показана азимутальная зависимость интенсивности.

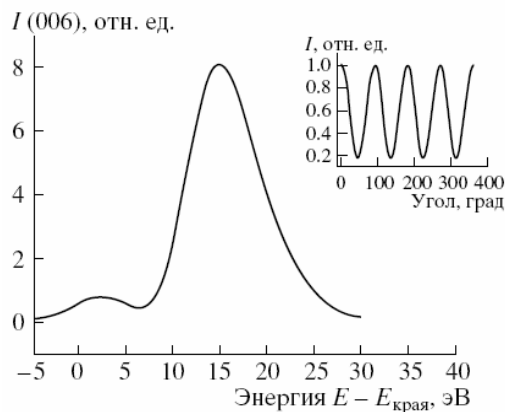
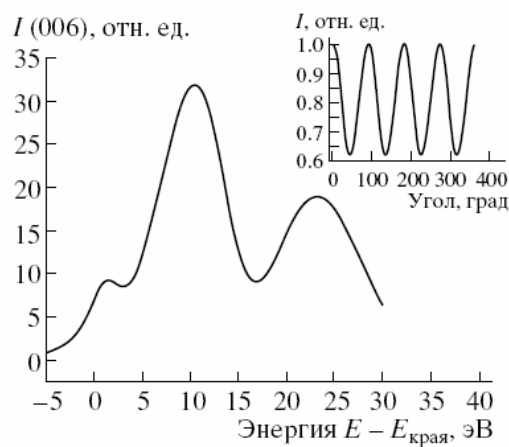


Рис. 5.16. Зависимость интегральной интенсивности “запрещенного” отражения 600 в YIG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия. На вставке показана азимутальная зависимость интенсивности.

Поскольку расчет проводился в ДД приближении, то энергетическая структура спектров “запрещенных” отражений указывает на существование p -состояний в интервале энергий примерно 35 эВ вблизи K -краев поглощения железа и иттрия. Как видно из рис. 5.15 и 5.16, энергетические зависимости интенсивности отражений 110 и 600 в YIG, которые порождаются атомами двух кристаллографически неэквивалентных позиций $16(a)$ и $24(d)$ существенно различны. Это подтверждает тот факт, что состояния валентных электронов в кристалле не только отличаются от состояний свободного атома, но и зависят от

кристаллографического окружения атома. К сожалению, экспериментальные измерения обсуждаемых отражений пока что не были выполнены.

Следует отметить, что ранее существование “запрещенных” отражений было описано теоретически [371] и установлено экспериментально [366-368] при дифракции мёссбауэровского излучения в кристалле YIG. Сходство методов резонансной дифракции рентгеновского и мессбауэровского излучений состоит в том, что в обоих случаях проявляются анизотропные свойства рассеяния, и возникают одинаковые наборы “запрещенных” отражений. Однако спектры отражений в обоих методах существенно различаются. Преимуществом резонансной дифракции СИ можно считать то, что “запрещенные” отражения могут наблюдаться на краях поглощения химически различных атомов кристалла, тогда как мессбауэровская дифракция позволяет исследовать только отражения, обусловленные атомами резонансного изотопа.

Наибольший интерес с точки зрения практического применения может представлять исследование “запрещенных” отражений в гранатах, в которых часть атомов железа замещается атомами примесей. В ряде таких структур атомы примесей занимают только одно кристаллографическое положение, в некоторых – распределены по двум положениям. Настроившись на край поглощения примеси, с помощью исследования “запрещенных” отражений можно установить, в какой позиции находятся рассеивающие резонансные атомы. Так, наличие отражений типа $hh0$ свидетельствует о наличии примеси в позиции $16(a)$, а $h00$ – о примеси в позиции $24(d)$.

§ 5.5. Моделирование “запрещенных” отражений в кристалле YAG

Численное моделирование энергетических зависимостей интегральной (по отстройке от угла Брэгга) интенсивности “запрещенных” отражений $13,13,0$ и $14,0,0$ в YAG, было проведено при помощи FDMNES как с использованием теории многократного рассеяния в приближении MT-потенциала, так и с помощью метода конечных разностей (FDM). Результаты вычислений квадрата модуля структурной амплитуды отражений $13,13,0$ и $14,0,0$ приведены на рис.

5.17. При этом параметр элементарной ячейки полагался $a = 11.985 \text{ \AA}$, а кислород находится в позиции $x = -0.3333$, $y = 0.0515$, $z = 0.1494$ параметра элементарной ячейки. Предварительно для обоих экспериментально измеренных отражений была вычислена величина $|F(H)|^2 \approx I(H)\mu(E)$ и в дальнейшем сравнивалась с результатами квантовомеханических расчетов.

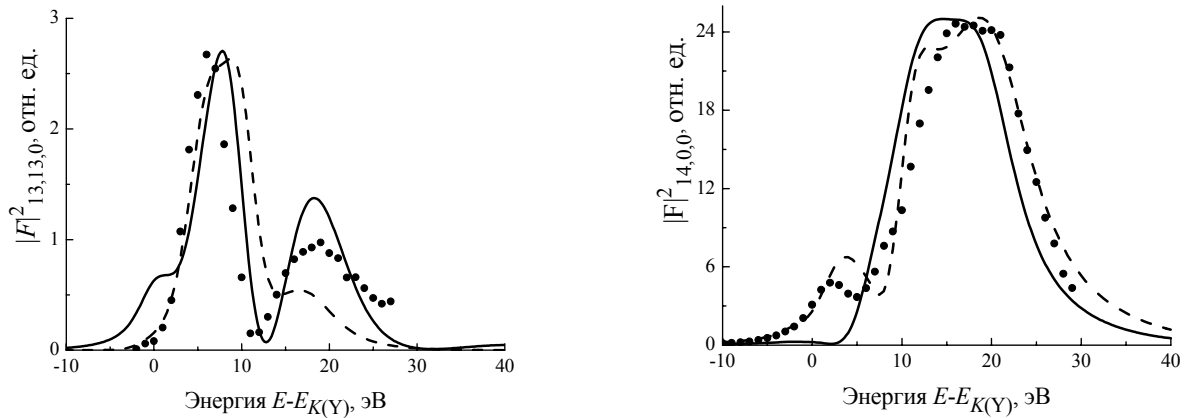


Рис. 5.17. Экспериментальная (точки) и рассчитанные по теории многократного рассеяния (сплошная линия) и методу конечных разностей (пунктирная линия) зависимости квадрата модуля СА отражения 13,13,0 (слева) и 14,0,0 (справа) в YAG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия.

Как расчеты с использованием формализма многократного рассеяния, так и более точные расчеты по методу конечных разностей демонстрируют неплохое соответствие модельных и экспериментальных результатов. Неполное совпадение может быть вызвано как неточностями расчетов (например, параметров кристаллического потенциала), так и тем, что, согласно предварительным данным, образец содержал небольшую ($\sim 4\%$) примесь тербия. Расчеты показали, что ДД и КК вклады в ТАРФ малы при энергиях, близких к K -краю поглощения иттрия. Поскольку наблюдаемые отражения можно отнести к ДД, то спектры “запрещенных” отражений описывают плотность p -состояний в области энергий вблизи K -края поглощения иттрия.

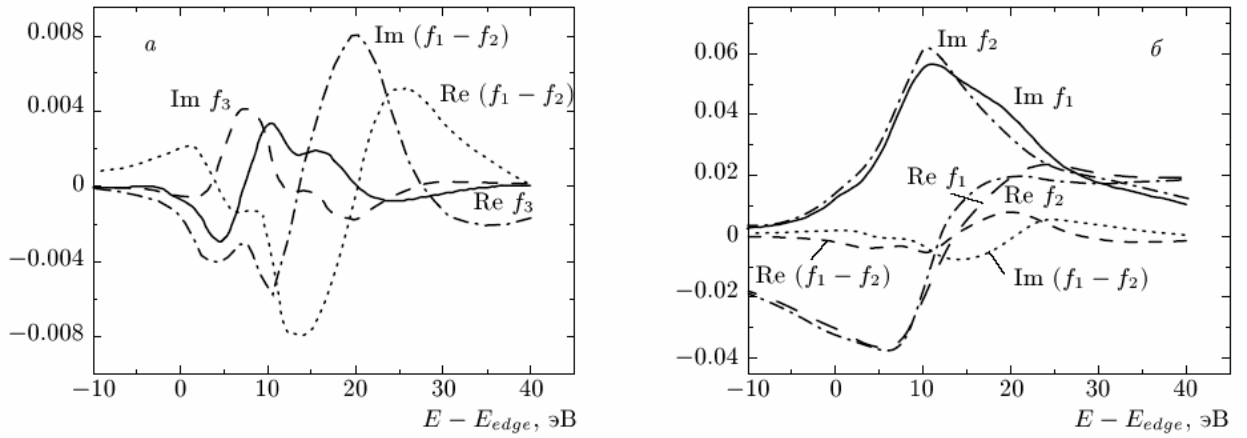


Рис. 5.18. а) Действительная и мнимая части компонент ТАРФ резонансного атома f_3 и $f_1 - f_2$. б) действительная и мнимая части компонент ТАРФ резонансного атома f_1, f_2 , а также разности компонент $f_1 - f_2$.

На рис. 5.18 показаны рассчитанные с помощью программы FDMNES действительные и мнимые части компонент ТАРФ иттрия, квадрат модуля которых представлен на рис. 5.17. На рис. 5.18б изображена энергетическая зависимость компонент тензора f_1 и f_2 , а также их разность, приведенная на рис. 5.18а. Линейная комбинация $(2f''_1 + f''_2)/2$ – это мнимая часть изотропной части резонансного АРФ $(2f_1 + f_2)/2$, которая хорошо описывает коэффициент поглощения, показанный на рис. 5.10.

Таким образом, измеряя два типа дифракционных отражений и коэффициент поглощения, в кристалле YAG удастся определить отдельные компоненты резонансной части ТАРФ. В действительности, измеренный образец содержал ~4% примеси тербия. По имеющимся в литературе данным [375] атомы примеси замещают атомы иттрия. Таким образом, на одну элементарную ячейку приходится примерно один атом тербия. Такая степень замещения очень слабо сказывается на ТСА при энергиях вблизи K -края поглощения иттрия, т.е. для отражений, измеренных на K -крае поглощения иттрия, наличием примеси можно пренебречь. Хотя количество атомов примеси мало, но анизотропия АРФ вблизи L -краев поглощения значительно сильнее, чем вблизи K -краев. Поэтому интерес для будущих исследований представляет измерение тех же запрещенных отражений при энергиях вблизи L -краев поглощения тербия.

§ 5.6. Определение положения атомов примеси в гранатах при помощи “запрещенных” отражений

С точки зрения практического применения наибольший интерес может представлять исследование “запрещенных” отражений в гранатах, в которых часть атомов металла (Me) замещается атомами примесей. В принципе, примесь может замещать атомы металла в двух неэквивалентных позициях или иттрий. В работе [375] с помощью метода стоячих рентгеновских волн было показано, что в иттрий-алюминиевом гранате примесь тербия замещает иттрий.

Рассмотрим возможность определения положений атомов примеси из анализа интегральной интенсивности “запрещенных” отражений в YAG, измеренных при энергиях вблизи края поглощения иттрия или вблизи края поглощения примеси.

Поскольку измерения отражений 13,13,0 и 14,0,0 в YAG были выполнены при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения иттрия, рассмотрим вопрос о влиянии положения атомов примеси на энергетические зависимости интенсивности указанных отражений. В ближайшем окружении атомов иттрия находятся 4 атома кислорода на расстоянии 2.33 Å и 4 атома кислорода на расстоянии 2.43 Å. В следующих координационных сферах находятся атомы алюминия (на расстоянии 2.49 Å (атомы позиции 24(*d*)) и 3.49 Å (атомы позиции 16(*a*))), а также атомы иттрия (на расстоянии 3.67 Å). Поскольку при замене атома в ближайших координационных сферах на атом примеси ТАРФ иттрия меняется, то, в принципе, энергетический спектр “запрещенных” отражений вблизи *K*-края поглощения иттрия должен быть чувствителен к замещению. Был проведен расчет тензорных компонент АРФ иттрия при замене одного из ближайших атомов алюминия и иттрия на атомы тербия. Результаты представлены на рис. 5.19. Для наглядности изображены не действительная и мнимая части тензорных компонент АРФ, а квадрат модуля, который сравнивается с квадратом модуля тензорной компоненты АРФ в отсутствии атомов примеси.

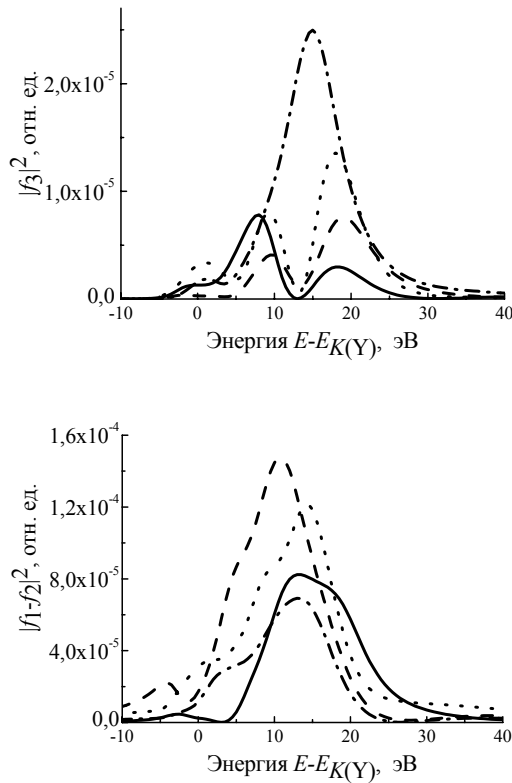


Рис. 5.19. Зависимость квадрата модуля тензорной компоненты АРФ иттрия $|f_3|^2$ (сверху) и $|f_1 - f_2|^2$ (снизу) в YAG от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия в отсутствии атомов примеси (сплошная линия), а так же если один атом Tb находится в ближайшем окружении атома иттрия: атом Tb замещает атом Al в позициях 16(a) (пунктирная линия) и 24(d) (точки) или атом Y в позиции 24(c) (штрих-пунктирная линия).

Из рисунка видно, что при наличии атомов примеси величины тензорных компонент АРФ резонансного атома f_3 и $f_1 - f_2$ меняются. Однако в случае малого процента атомов примеси основной вклад в резонансное рассеяние будут давать те атомы иттрия, которые лежат вдали от атомов примеси. Их АРФ такие же, как в чистом YAG и, поскольку точность расчетов не очень велика, то вряд ли можно уверенно определить, какое именно место в элементарной ячейке занимает атом примеси при малых значениях ее концентрации.

Также был проведен расчет тензорных компонент АРФ резонансного атома f_3 и $f_1 - f_2$ при энергиях падающего излучения, близких к L_1 -, L_2 - и L_3 -краям поглощения тербия. Из табл. 5.1 следует, что в случае замещения атомами примеси атомов алюминия в позиции 16(a), отражение 14,0,0 отсутствует вблизи краев поглощения атомов примеси. Если же такое отражение присутствует, то остается определить, в какой позиции: 24(d) алюминия или же 24(c) иттрия находится примесь. Как следует из табл. 5.1, если примесь атомов тербия находится в позиции 24(d), то отражение 13,13,0 разрешается только благодаря вкладам высших порядков в АРФ, а именно: ДК и КК, так как наибольший, ДД, вклад в ТСА отражения 13,13,0 запрещен. Расчеты показали, что интегральная

интенсивность такого отражения будет мала. На рис. 5.20 приведены зависимости тензорных компонент f_3 и $f_1 - f_2$ АРФ тербия в YAG от энергии падающего излучения вблизи L_3 -края поглощения тербия (наибольшая величина резонансной анизотропии) для случаев, когда атомы тербия замещают атомы иттрия или атомы алюминия. Путем сравнения энергетических зависимостей спектров отражения можно определить, какое именно положение занимает примесь.

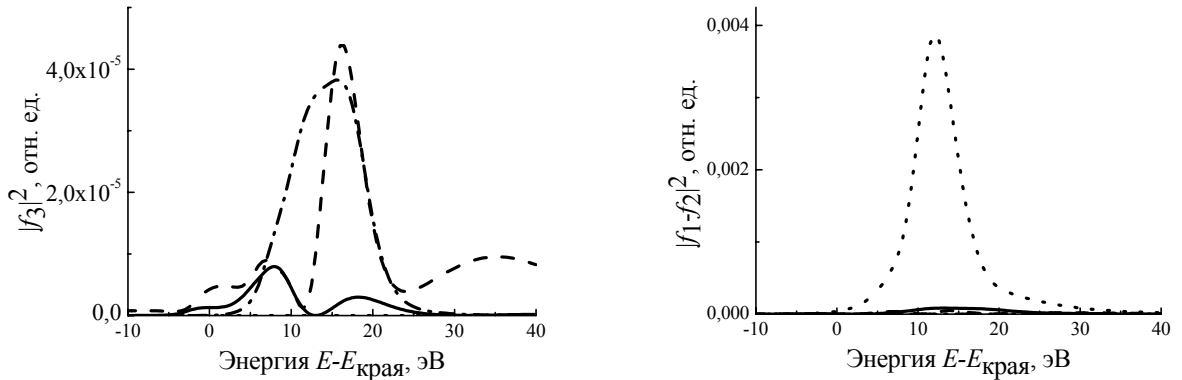


Рис. 5.20. Зависимость квадрата модуля тензорной компоненты атомного рассеивающего фактора резонансного атома $|f_3|^2$ (слева) и $|f_1 - f_2|^2$ (справа) в YAG от энергии падающего излучения в случае отсутствия атомов примеси (сплошная линия) (вблизи K -края поглощения иттрия), а так же если один атом Tb замещает атом Y в позиции 24(c) (штрих-пунктирная линия), атом Al в позиции 16(a) (пунктирная линия) или атом Al в позиции 24(d) (точки) (вблизи L_3 -края поглощения тербия).

Таким образом, если атомы тербия замещают атомы алюминия в позиции 24(d), то при энергии падающего излучения вблизи L_3 -края поглощения тербия должно отсутствовать отражение 13,13,0; а если атомы тербия замещают атомы алюминия в позиции 16(a), то при энергии падающего излучения вблизи L_3 -края поглощения тербия должно отсутствовать отражение 14,0,0. Наличие обоих отражений будет свидетельствовать о том, что атомы примеси замещают атомы иттрия в позиции 24(c). Поскольку амплитуда рассеяния тербия вблизи L_3 -края поглощения довольно велика (см. рис. 5.20), то интенсивность отражения 14,0,0 должна быть достаточна для наблюдения, даже если процент замещения невелик.

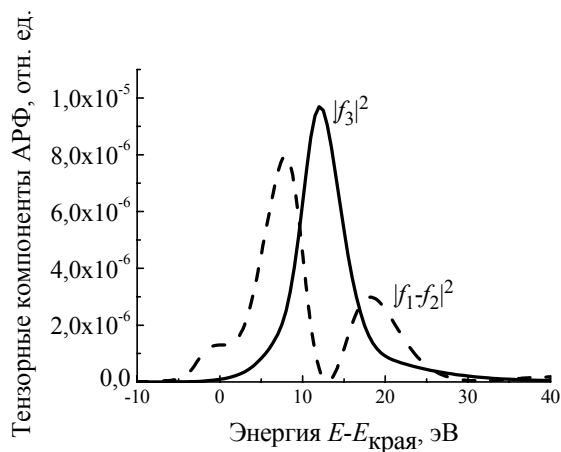


Рис. 5.21. Зависимость квадратов модулей тензорных компонент АРФ резонансного атома в *YAG* от энергии падающего излучения:

сплошная линия — тензорная компонента $|f_3|^2$, вычисленная вблизи *K*-края поглощения иттрия в отсутствии атомов примеси; пунктирная линия — тензорная компонента $|f_1 - f_2|^2$, вычисленная вблизи L_3 -края поглощения тербия при 5% замещении атомов иттрия атомами тербия.

На рис. 5.21 приведено сравнение квадратов модулей тензорных компонент, порождающих отражение 13,13,0 в *YAG* при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения иттрия и отражение 14,0,0 вблизи L_3 -края поглощения тербия в случае, если только 5% атомов иттрия замещают атомы тербия. Поскольку отражение 13,13,0 в *YAG* наблюдалось экспериментально, то и интенсивность отражения 14,0,0 при 5% замещении тербием должна быть достаточной для проведения измерений.

§ 5.7. Основные результаты и выводы

Изучение “запрещенных” отражений, появляющихся при дифракции рентгеновского синхротронного излучения с энергией, близкой к энергии края поглощения какого-либо атома в кристалле, наглядно показывает, что волновые электронные функции рассеивающего резонансного атома весьма чувствительны к его кристаллографическому окружению. В частности, в кристаллах гранатов это приводит к появлению различных дифракционных отражений, отвечающих атомам в неэквивалентных позициях и обладающих различной энергетической и азимутальной зависимостью интегральной интенсивности.

Компоненты ТААРФ иттрия непосредственно определяются из совместного анализа спектров интегральной интенсивности “запрещенных” отражений $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ и $(4n + 2, 0, 0)$, а так же спектра поглощения при энергии

падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия, что подтверждается на примере экспериментального и теоретического исследования спектра поглощения и энергетических зависимостей интегральной интенсивности “запрещенных” отражений 13,13,0 и 14,0,0 в YAG при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия. Энергетические зависимости интегральной интенсивности обоих отражений являются существенно различными, несмотря на то, что они обусловлены резонансным рассеянием СИ атомами иттрия. Показано, что вклад в интенсивность указанных отражений дают разные компоненты ТАРФ, различным образом зависящие от энергии.

Исследование “запрещенных” отражений в гранатах, в которых часть атомов металла замещается атомами примесей, представляет значительный практический интерес, так как положение атомов примеси может быть определено из анализа интегральной интенсивности “запрещенных” отражений, измеренных при энергиях вблизи края поглощения иттрия, металла или атома примеси.

При наличии атомов примеси как в положении металла, так и в положении иттрия, ТАРФ ближайших к примеси атомов иттрия меняются, что показано на примере теоретического анализа спектров интенсивности “запрещенных” отражений в кристалле YAG с примесью атомов тербия. Однако, это изменение не так велико, поэтому, достаточно трудно однозначно определить положение примеси, если ее концентрация мала. Для определения положения атомов примеси в элементарной ячейке YAG необходимо провести измерения при энергиях падающего излучения вблизи L -краев поглощения тербия. В этом случае отсутствие отражения $(4n + 2, 0, 0)$ однозначно свидетельствует о замещении атомами тербия атомов алюминия в позиции $16(a)$, отсутствие отражения $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ – о замещении атомами тербия атомов алюминия в позиции $24(d)$, а наличие обоих отражений свидетельствует о замещении атомами тербия атомов иттрия. Более того, поскольку резонансная анизотропия АРФ вблизи L -краев поглощения значительно больше, чем вблизи K -края поглощения, измерения могут быть проведены с достаточно небольшими концентрациями атомов примеси.

Основные результаты и выводы

Основные результаты и выводы работы сформулированы в конце каждой главы. Наиболее существенными результатами являются:

1. Впервые развита теория динамической дифракции в компланарных геометриях Брэгга и Лауэ в случае двухволновой резонансной дифракции рентгеновского излучения в анизотропной кристаллической среде.
2. Впервые теоретически определены границы применимости кинематического приближения в резонансной дифракции рентгеновского излучения в анизотропной кристаллической среде.
3. Проведена интерпретация первых экспериментов по наблюдению эффекта аномального прохождения в резонансной дифракции рентгеновского излучения. Использование эффекта аномального прохождения в условиях дифракции при исследовании природы предкраевых пиков в ближней тонкой структуре края поглощения рентгеновского излучения значительно расширяет возможности данного метода, так как квадрупольный вклад в общий коэффициент поглощения увеличивается в условиях аномального прохождения.
4. Впервые разработана и апробирована методика количественного описания энергетических зависимостей чисто резонансных “запрещенных” отражений, основанная на первопринципных квантовомеханических расчетах с учетом влияния температуры.
5. Развита методика, примененная для анализа энергетических зависимостей “запрещенных” отражений, позволяет разделить температурнозависимый диполь-дипольный вклад в тензорный атомный рассеивающий фактор резонансного атома, обусловленный тепловым движением атомов, и температурно-независимый вклад. Методика использована для объяснения экспериментально наблюдавшихся энергетических зависимостей интенсивности “запрещенных” отражений 006 в кристалле германия и 115 в кристал-

лах оксида цинка и нитрида галлия со структурой вюрцита. Доказано, что температурно-независимый вклад в тензорный атомный рассеивающий фактор в указанных кристаллах является диполь-квадрупольным. Также показана возможность разделения вкладов в анизотропию рассеяния, вызванных различными фононными модами, что позволяет исследовать температурную зависимость интенсивности и поляризации фононных мод.

6. Исследование температурных и энергетических зависимостей интенсивности термоиндуцированных “запрещенных” отражений является новым методом определения температурных зависимостей корреляционных функций среднеквадратичных относительных смещений атомов. На основе развитого метода определены автокорреляционные функции смещений атомов цинка и корреляционные функции относительных смещений атомов цинка и кислорода в оксиде цинка со структурой вюрцита.
7. Интерференция резонансного и нерезонансного каналов рассеяния позволяет определить абсолютную величину и фазу резонансной структурной амплитуды. На основании этого определена абсолютная величина и фаза резонансной структурной амплитуды отражения 222 в кристалле германия.
8. Впервые продемонстрировано влияние статической деформации на интенсивность, энергетическую и азимутальную зависимости “запрещенных” отражений, существующих при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов в кристаллах. Особенно сильно эффект проявляется в тех кристаллах, симметрия которых запрещает существование диполь-дипольного вклада в тензорный атомный рассеивающий фактор резонансного атома.
9. Предсказано появление “запрещенных” отражений в монокристаллах, обусловленных резонансным рассеянием рентгеновского излучения от двух кристаллографически неэквивалентных подрешеток резонансных атомов, что свидетельствует о различии расщепления электронных уровней, соответствующих разным кристаллографическим позициям. Проведено чис-

ленное моделирование энергетической и азимутальной зависимости отражений 110 и 600 в кристалле железо-иттриевого граната при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения железа и 13,13,0 и 14,0,0 в кристалле иттрий-алюминиевого граната при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия. Показано, что селективность метода относительно позиции атома позволяет определить распределение примесей по неэквивалентным позициям. На основе анализа интенсивности указанных отражений определены компоненты тензорного атомного рассеивающего фактора резонансного атома иттрия.

Заключение

Современный уровень исследований по резонансной дифракции рентгеновского излучения позволяет утверждать, что этот метод в состоянии решить многие задачи кристаллографии: определить фазу структурной амплитуды, координаты атомов, валентность, орбитальные характеристики, магнитные свойства и др. Однако он требует хорошей экспериментальной базы, в том числе использования синхротрона в качестве источника излучения. Кроме того, существуют некоторые проблемы в теории, затрудняющие количественное описание экспериментальных результатов.

Рентгеновская резонансная дифракционная спектроскопия чисто резонансных “запрещенных” отражений обладает рядом уникальных возможностей при исследовании структуры и свойств конденсированных сред и получает в последние годы все большее распространение. В отличие от большинства других резонансных методов, изучение свойств “запрещенных” отражений дает информацию о локальных атомных конфигурациях, не усредненную по элементарной ячейке. Возможность выделить отражения, вклад в которые дают определенные резонансные члены в атомном рассеивающем факторе, позволяет изучать изменение параметров, связанных только с резонансными атомами, тогда как остальные элементы не дают никакого вклада. Высокая чувствительность резонансной восприимчивости к атомным смещениям дает возможность исследования вызванных этими смещениями искаженных электронных состояний.

Помимо практических результатов, которые можно получить благодаря изучению “запрещенных” отражений при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения кого-либо из атомов исследуемого вещества, этот метод позволил получить некоторые результаты, важные для фундаментальных исследований. В частности, наблюдение “запрещенных” отражений, вызванных тепловыми колебаниями атомов, является аргументом в пользу справедливости адиабатического приближения, поскольку амплитуда резонансного рассеяния, в

которой участвуют атомные электроны, отслеживает тепловые колебания атомов. Вызванные хиральностью “запрещенные” отражения, помимо того, что дают информацию о четно-нечетных смешанных электронных состояниях, выявляют гиротропные свойства centrosymmetric кристаллов, неизвестные в оптике видимого диапазона.

С точки зрения эксперимента, основным недостатком метода резонансной дифракции является необходимость использовать монокристаллы с не очень большими элементарными ячейками. Кроме того, размеры монокристаллов должны быть не слишком малы (нескольких кубических миллиметров) из-за того, что “запрещенные” отражения являются слабыми (их интенсивность составляет $\sim 10^{-2}$ от интенсивности разрешенных отражений).

С точки зрения теории основной проблемой является создание точных квантово-механических расчетов амплитуды резонансного рассеяния. Поскольку резонансное рассеяние включает переход атома из основного состояния в возбужденное, широко используемые методы не всегда дают хорошие результаты. В настоящее время несколько групп работают над созданием пакетов программ, которые в будущем будут служить основой для обработки экспериментальных данных.

В настоящей работе была рассмотрена лишь малая часть видов “запрещенных” отражений, далеко не исчерпывающих всех возможностей в данной области. Существуют и другие причины, помимо обсуждавшихся выше, которые могут порождать “запрещенные” отражения. Главное требование состоит в том, чтобы нарушалась локальная анизотропия окружения резонансного рассеивающего атома. Поэтому диффузия, протяженные дефекты, поверхность и др. причины также могут вызывать возникновение “запрещенных” отражений. В настоящее время происходит процесс становления метода изучения “запрещенных” отражений в резонансной дифракции рентгеновского излучения как инструмента исследования структуры и локальных свойств кристаллов.

В заключение, считаю приятным долгом выразить свою глубочайшую благодарность и признательность д.ф.-м.н. Е.Н.Овчинниковой и д.ф.-м.н. В.Е.Дмитриенко за постоянный неослабевающий интерес к работе, плодотворные обсуждения и помощь в интерпретации результатов; проф. В.А.Бушуеву за постоянный интерес к работе и плодотворные обсуждения результатов; д.ф.-м.н. М.А.Андреевой за плодотворные обсуждения ковариантной динамической теории дифракции; члену-корреспонденту РАН проф. М.В.Ковальчуку, д.ф.-м.н. Э.Х.Мухамеджанову, к.ф.-м.н. М.М.Борисову, к.ф.-м.н. А.Н.Морковину за проведение экспериментальных исследований по резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в кристаллах германия и иттрий-алюминиевого граната; к.ф.-м.н. А.Н.Артемьев, к.ф.-м.н. Ф.В.Забелину, к.ф.-м.н. А.Г.Маевскому за проведение экспериментальных исследований по резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в кристаллах железо-иттриевого граната; к.ф.-м.н. В.А.Саркисяна за предоставление кристаллов железо-иттриевого граната для проведения экспериментальных исследований; д.х.н. Б.П.Толочко за проведение экспериментальных исследований по резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в кристаллах германия; проф. К.Ишиде, проф. А.Кирфелю, Дж.Кокубуну за любезно предоставленные данные по экспериментальному наблюдению термоиндуцированных “запрещенных” отражений в кристаллах германия; проф. С.П.Коллинзу, Д.Лонди, Г.Нисбету и Г.Бютье за проведение экспериментальных исследований термоиндуцированных “запрещенных” отражений в кристаллах w -ZnO и w -GaN; проф. И.Жоли за консультации по использованию программного комплекса FDMNES; проф. Р.В.Ведринскому, д.ф.-м.н. В.Л.Крайзману, к.ф.-м.н. А.А.Новаковичу, к.ф.-м.н. Е.Е.Кривицкому за консультации по использованию программного комплекса XKDQ.

Особую признательность мне хочется выразить всему коллективу кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ и ее заведующему профессору, д.ф.-м.н. А.С.Илюшину за создание неповторимой атмосферы доброжелательности, которая окружала меня во время выполнения данной работы.

Литература

1. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. В 4 т. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. / Б.К.Вайнштейн. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
2. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. / А.И.Китайгородский. – М.: Гостехиздат, 1950. – 650 с.
3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. / Г.Б.Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
4. Жданов Г.С. Дифракционный и резонансный структурный анализ. / Г.С.Жданов, А.С.Илюшин, С.В.Никитина. – М.: Наука, 1980. – 254 с.
5. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. / М.А.Порай-Кошиц. – М.: Высшая школа, 1989. – 192 с.
6. Lovesey S.W. X-ray scattering and absorption by magnetic materials. / S.W.Lovesey, S.P.Collins. – Oxford: Clarendon Press, 1996. – 390 p.
7. Илюшин А.С. Дифракционный структурный анализ. / А.С.Илюшин, А.П.Орешко. – Киров: Издательский Дом “Крепостновъ”, 2013. – 615 с.
8. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. / Дж.Бэкон. – М.: ИЛ, 1957. – 256 с.
9. Изюмов Ю.А. Магнитная нейтронография. / Ю.А.Изюмов, Р.П.Озеров. – М.: Наука, 1966. – 532 с.
10. Нозик Ю.З. Нейтроны и твердое тело. В 3 т. Т. 1. Структурная нейтронография. / Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хенниг, под. общ. ред. Р.П.Озерова. – М.: Атомиздат, 1979. – 344 с.
11. Изюмов Ю.А. Нейтроны и твердое тело. В 3 т. Т. 2. Нейтронография магнетиков. / Ю.А.Изюмов, В.Е.Найш, Р.П.Озеров, под. общ. ред. Р.П.Озерова. – М.: Атомиздат, 1981. – 312 с.
12. Lovesey S.W. Theory of neutron scattering from condensed matter. / S.W.Lovesey. – Oxford: Clarendon Press, 2003. – 390 p.
13. Пинскер З.Г. Диффракция электронов. / З.Г.Пинскер. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 404 с.
14. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. / Б.К.Вайнштейн. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 315 с.

15. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. / С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
16. Овчинников С.Г. Использование синхротронного излучения для исследования магнитных материалов. / С.Г.Овчинников // УФН. – 1999. – Т. 169. – Вып. 4. – С. 869–887.
17. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. / Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – Вып. 5. – С. 429–463.
18. Magnetism: A synchrotron radiation approach. / eds. E.Beaurepaire, H.Bulou, F.Scheurer, J.-P.Kappler. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 471 p.
19. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Г.В.Фетисов. – М.: Физматлит, 2007. – 671 с.
20. Extended X-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool. / P.A.Lee, P.H.Citrin, P.Eisenberger, B.M.Kincaid // Rev. Mod. Phys. – 1981. – V. 53. – N. 4. – P. 769–806.
21. EXAFS-спектроскопия - новый метод структурных исследований. / И.Б.Боровский, Р.В.Ведринский, В.Л.Крайзман, В.П.Саченко // УФН. – 1986. – Т. 149. – Вып. 2. – С. 275–324.
22. X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. / eds. D.C.Koningsberger, R.Prins. – New York: Wiley, 1988. – 688 p.
23. Ведринский Р.В. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. / Р.В.Ведринский, И.М.Гегузин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 183 с.
24. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. / Д.И.Кочубей. – Новосибирск: Наука, 1992. – 145 с.
25. Stohr J. NEXAFS spectroscopy. / J.Stohr. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 403 p.
26. Rehr J.J. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. / J.J.Rehr, R.C.Albers // Rev. Mod. Phys. – 2000. – V. 72. – N. 3. – P. 621–654.

27. Смоленцев Г.Ю. Рентгеновская спектроскопия – анализ наноразмерной структуры вещества. / Г.Ю.Смоленцев, А.В.Солдатов. – Ростов-на-Дону: МиниТайп, 2006. – 88 с.
28. Diffraction anomalous fine structure: a new structural technique. / H.Stragier, J.O.Cross, J.J.Rehr, L.B.Sorensen, C.E.Bouldin, J.C.Woicik // *Phys.Rev.Lett.* – 1992. – V. 69. – P. 3064–3067.
29. Diffraction anomalous fine structure: A new technique for probing local atomic environment. / I.J.Pickering, M.Sansone, J.Mars, G.N.George // *J. Am. Chem. SOC.* – 1993. – V. 115. – P. 6302–6311.
30. Carra P. Anisotropic X-ray anomalous diffraction and forbidden reflections. / P.Carra, T.Thole // *Rev. Mod. Phys.* – 1994. – V. 66. – P. 1509–1515.
31. Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications. / eds. G.Materlik, C.J.Sparks, K.Fischer.– Amsterdam: North-Holland, 1994.– 675 p.
32. Овчинникова Е.Н. Резонансная дифракция рентгеновского и мессбауэровского излучения в регулярных, модулированных и дефектных кристаллах: дис. ... д-ра. физ.-мат.наук: 01.04.07 / Овчинникова Елена Николаевна. – М.: МГУ, 2001. – 296 с.
33. Resonant diffraction. / J.-L.Hodeau, V.Favre-Nicolin, S.Bos, H.Renevier, E.Lorenzo, J.-F.Berar // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1843–1867.
34. Дмитриенко В.Е. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах: новый метод исследования структуры и свойств материалов. / В.Е.Дмитриенко, Е.Н.Овчинникова // *Кристаллография.* – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. S1–S19.
35. Polarization anisotropy of X-ray atomic factors and “forbidden” resonant reflections. / V.E.Dmitrienko, K.Ishida, A.Kirfel, E.N.Ovchinnikova // *Acta. Cryst. A.* – 2005. – V. 61. – P. 481–493.
36. Multipolar interactions in f-electron systems: The paradigm of actinide dioxides. / P.Santini, S.Carretta, G.Amoretti, R.Caciuffo, N.Magnani, G.H.Lander // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – V. 81. – P. 807–863.
37. Magnetism and Synchrotron Radiation. New Trends. / eds. E.Beaurepaire,

- H.Bulou, F.Scheurer, J.-P.Kappler. – Berlin: Springer, 2010. – 421 p.
38. Joly Y. Resonant X-ray diffraction: Basic theoretical principles. / Y.Joly, S.D.Matteo, O.Bunau // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2012. – V. 208. – P. 21–38.
39. Овчинникова Е.Н. Синхротронные исследования в физике твердого тела. Часть 1. / Е.Н.Овчинникова, М.А.Андреева. – М.: физический факультет МГУ, 2007. – 142 с.
40. Овчинникова Е.Н. Синхротронные исследования в физике твердого тела. Часть 2. Изучение “запрещенных” отражений – новый метод исследования структуры и свойств кристаллов. / Е.Н.Овчинникова, М.А.Андреева, В.Е.Дмитриенко. – М.: физический факультет МГУ, 2009. – 114 с.
41. Андреева М.А. Синхротронные исследования в физике твердого тела. Часть 3. Ядерно-резонансные (“мессбауэровские”) эксперименты на синхротронах. / М.А.Андреева, Е.Н.Овчинникова. – М.: физический факультет МГУ, 2009. – 160 с.
42. Тернов И.М. Синхротронное излучение и его применения. / И.М.Тернов, В.В.Михайлин, В.Р.Халилов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 276 с.
43. Синхротронное излучение. Свойства и применение. / под. ред. К.Кунца. – М.: Мир, 1981. – 528 с.
44. Handbook on synchrotron radiation. / ed. E.-E.Koch. – Amsterdam: North-Holland, 1983. – 1170 p.
45. Applications of synchrotron radiation to materials analysis. / eds. H.Saisho, Y.Gohshi. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 501 p.
46. Chemical Applications of Synchrotron Radiation. / ed. T.-K.Sham. – Singapore: World Scientific, 2002. – 1304 p.
47. Willmott P. An Introduction to synchrotron radiation: techniques and applications. / P.Willmott. – New York: Wiley, 2011. – 368 p.
48. Third-Generation hard X-ray synchrotron radiation sources: source properties, optics, and experimental techniques. / ed. D.M.Mills. – New York, Wiley, 2002. – 406 p.

49. Беляков В.А. Поляризационные явления в рентгеновской. / В.А.Беляков, В.Е.Дмитриенко // УФН. – 1989. – Т. 158. – Вып. 4. – С. 679–721.
50. X-ray optical activity: applications of sum rules. / J.Goulon, A.Rogalev, F.Wilhelm, C.Goulon-Ginet, P.Carra, I.Marri, Ch.Brouder // JETP, 2003. – V. 97. – N. 2. P. – 402-431.
51. Козловская К.А. Эффекты гиротропии и киральности в резонансном поглощении и дифракции рентгеновского излучения: дис. ... канд. физ.-мат.наук: 01.04.07 / Козловская Ксения Александровна. – М.: МГУ, 2009. – 131 с.
52. Brouder C. Angular dependence of x-ray absorption spectra. / C.J.Brouder // J. Phys.: Condens. Matter, 1990. – V. 2. – P. 701-738.
53. Magnetism and Synchrotron Radiation. / eds. E.Beaurepaire, F.Scheurer, G.Krill, J.-P.Kappler. – Berlin: Springer, 2001. – 396 p.
54. Lovesey S.W. A theoretical framework for absorption (dichroism) and the resonance-enhanced scattering of x-rays by magnetic materials: I. / S.W.Lovesey, E.Balcar // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – P. 10983–11007.
55. Lovesey S.W. A theoretical framework for dichroism and the resonance-enhanced scattering of x-rays by magnetic materials: II. Quadrupolar absorption events. / S.W.Lovesey // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – P. 11009–11022.
56. Calculation of X-ray natural circular dichroism. / C.R.Natoli, Ch.Brouder, Ph.Saintavit, J.Goulon, Ch.Goulon-Ginet, A.Rogalev // Eur. Phys. J. B. – 1998. – V. 4. P. – 1-11.
57. X-Ray natural circular dichroism. / L.Alagna, T.Prosperi, S.Turchini, J.Goulon, A.Rogalev, Ch.Goulon-Ginet, C.R.Natoli, R.D.Peacock, B.Stewart // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – N. 21. – P. 4799–4802.
58. X-ray dichroism in biaxial gyrotropic media: Differential absorption and fluorescence excitation spectra. / J.Goulon, C.Goulon-Ginet, A.Rogalev, V.Gotte, C.Brouder, C.Malgrange // Eur. Phys. J. B. – 1999. – V. 12. – P. 373-385.

59. Carra P. X-ray natural circular dichroism. / P.Carra, R.Benoist // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – N. 12. – P. R7703–R7706.
60. X-ray natural circular dichroism and chiral-EXAFS in gyrotropic crystals. / J.Goulon, Ch.Goulon-Ginet, A.Rogalev, G.Benayoun, Ch.Brouder, C.R.Natoli // J. Synchrotron Rad. – 2000. – V. 7. – P. 182–188.
61. Di Matteo S. A multiple-scattering theory of circular and linear dichroism for photoemission and photoabsorption. / S.Di Matteo, C.R.Natoli // J. Synchrotron Rad. – 2002. – V. 9. – P. 9–16.
62. Optical activity probed with X-rays. / J.Goulon, A.Rogalev, F.Wilhelm, N.Jaouen, Ch.Goulon-Ginet, Ch.Brouder // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. V. 15. P. S633–S645.
63. Carra P. X-ray dichroism in noncentrosymmetric crystals. / P.Carra, A.Jerez, I.Marri // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 045111 (1–8).
64. Resonant elastic X-ray scattering in chemistry and materials science. / J.R.Helliwell, M.Helliwell, V.Kaucic, N.Z.Logar // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2012. – V. 208. – P. 245–257.
65. Vettier C. Resonant elastic X-ray scattering: Where from? where to? / C.Vettier // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2012. – V. 208. – P. 3–14.
66. Waseda Y. Anomalous X-ray scattering for materials characterization: atomic scale structure determination. / Y.Waseda. – Berlin: Springer, 2002. – 223 p.
67. Kokubun J. Anisotropic resonant X-ray scattering: Beauty of forbidden reflections. / J.Kokubun, V.E.Dmitrienko // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2012. – V. 208. – P. 39–52.
68. Джеймс Р. Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей. / Р. Джеймс. – М.: ИЛ, 1950. – 572 с.
69. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. / З.Г.Пинскер. – М.: Наука, 1982. – 392 с.
70. Афанасьев А.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. / А.М.Афанасьев, П.А.Александров, Р.М.Имамов. – М.: Наука, 1989. – 152 с.

71. Бушуев В.А. Вторичные процессы в рентгеновской оптике. / В.А.Бушуев, Р.Н.Кузьмин. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1990. – 112 с.
72. Authier A. Dynamical theory of X-ray diffraction. / A.Authier. – New York: Oxford University Press, 2001. – 661 p.
73. Pettifer R.F. Quadrupole transitions revealed by Borrmann spectroscopy. / R.F.Pettifer, S.P.Collins, D.Laundy // Nature. – 2008. – V. 454. – P. 196–199.
74. Collins S.P. Borrmann spectroscopy. / S.P.Collins, M.Tolkiehn, R.F.Pettifer, D.Laundy // J. of Phys.: Conf. Ser. – 2009. – V. 190. – P. 012045 (1–10).
75. Tolkiehn M. Effects of temperature and anisotropy on quadrupole absorption in Borrmann spectroscopy. / M.Tolkiehn, T.Laurus, S.P.Collins // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 184. – P. R241101 (1–4).
76. Collins S.P. Anisotropy in Borrmann spectroscopy. / S.P.Collins, M.Tolkiehn, T.Laurus, V.E.Dmitrienko // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2012. V. 208. – P. 75–87.
77. Афанасьев А.М. О подавлении неупругих каналов при резонансном ядерном рассеянии в кристаллах. / А.М.Афанасьев, Ю.Каган // ЖЭТФ. – 1965. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 327–341.
78. Каган Ю. Подавление неупругих каналов при резонансном рассеянии нейтронов в регулярных кристаллах. / Ю.Каган, А.М.Афанасьев // ЖЭТФ. – 1965. – Т. 49. – Вып. 5. – С. 1504–1517.
79. Беляков В.А. Дифракция мёссбауэровского излучения в кристаллах. / В.А.Беляков // УФН. – 1975. – Т. 115. – С. 552–601.
80. Tonnerre J.-M. X-ray magnetic scattering. / J.-M.Tonnerre // Proceedings of the International School “Magnetism and Synchrotron Radiation”. France, Mittelwihr, 1996. – P. 245–273.
81. Mark H. Ein einfacher versuch zur auffinclung eines selektiven effecktes bei der zerstreunung von Rontgenstrahlen. / H.Mark, L.Szillard // Z. Phys. A. – 1925. – B. 33. – P. 688–691.
82. Platzman P.M. Magnetic scattering of X rays from electrons in molecules and solids. / P.M.Platzman, N.Tzoar // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – P.3556–

3559.

83. de Bergevin F. Diffraction of X-rays by magnetic materials. 1. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds. / F.de Bergevin, M.Brunel // *Acta Cryst. A.* – 1981. – V. 37. – P. 314–324.
84. de Bergevin F. Diffraction of X-rays by magnetic materials. 2. Measurements on antiferromagnetic Fe_2O_3 . / F.de Bergevin, M.Brunel // *Acta Cryst. A.* – 1981. – V. 37. – P. 324–331.
85. Hart M. X-ray polarization phenomena. / M.Hart // *Phil.Mag. B.* – 1978. – V. 38. – N. 1. – P. 41–56.
86. Cohen G.G. Polarization phenomena in X-ray scattering. / G.G.Cohen, M.Kuriyama // *Phys.Rev.Lett.* – 1978. – V. 40. – N. 14. – P. 957–960.
87. Gibbs D. Magnetic x-ray scattering studies of the rare-earth metal holmium. / D.Gibbs, D.E.Moncton, K.L.D'Amico // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. – P.3619–3622.
88. The validity of form-factor, modified-form-factor and anomalous-scattering-factor approximation in elastic scattering calculations. / L.Kissel, B.Zhou, S.C.Roy, S.K.Sen Gupta, R.H.Pratt // *Acta Cryst. A.* – 1995. – V. 51. – P. 271–288.
89. Use of anomalous diffraction, DAFS and DANES techniques for site-selective spectroscopy of complex oxides. / J.Vacinova, J.L.Hodeau, P.Wolfers, J.P.Lauriat, E.ElKaim // *J. Synchrotron Rad.* – 1995. – V. 2. – P. 236–244.
90. Dmitrienko V.E. Forbidden reflections due to anisotropic X-ray susceptibility of crystals. // *Acta Cryst. A.* 1983. V. 9. P. 29–35.
91. Dmitrienko V.E. Anisotropy of X-ray susceptibility and Bragg reflections in cubic crystals. / V.E.Dmitrienko // *Acta Cryst. A.* – 1984. – V. 40. – P. 89–95.
92. Templeton D.H. Polarized X-ray absorption and double refraction in vanadyl biacetylacetonate. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1980. – V. 36. – P. 237–241.
93. Templeton D.H. X-ray dichroism and polarized anomalous scattering of the uranyl ion. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1982. – V. 38.

– P. 62–67.

94. Templeton D.H. L3-Edge anomalous scattering by gadolinium and samarium measured at high resolution with synchrotron radiation. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1982. – V. 38. – P. 74–78.
95. Templeton D.H. X-ray dichroism and anomalous scattering of potassium tetrachloroplatinate. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1985. – V. 41. – P. 365–371.
96. Templeton D.H. X-ray birefringence and forbidden reflections in sodium bromate. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1986. – V. 42. – P. 478–481.
97. Templeton D.H. X-ray birefringence, forbidden reflections and direct observation of structure factor phase. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1987. – V. 47. – P. 573–578.
98. Polarized XAS studies of ternary nickel oxides. / A.Sahiner, M.Croft, S.Guha, J.Perez, Z.Zhang, M.Greenblatt, P.A.Metcalf, H.Jahns, G.Liang // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 5879 – 5886.
99. X-ray natural dichroism in a uniaxial gyrotropic single crystal of LiIO_3 . / J.Goulon, C.Goulon-Ginet, A.Rogalev, V.Gotte // *J. of Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – P. 6394–6403.
100. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. / Л.И.Миркин. – М.: ФМ, 1961. – 862 с.
101. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред. / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. – М.: Наука, 1992. – 661 с.
102. Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. / В.Б.Берестецкий, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. – М.:Наука, 1989. – 728 с.
103. Blume M. Magnetic scattering of X rays. / M.Blume // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. – P. 3615–3618.
104. Profile of the induced 5d magnetic moments in Ce/Fe and La/Fe multilayers probed by X-ray magnetic-resonant scattering. / L.Seve, N.Jaouven, J.-M.Tonnerre, D.Raoux, F.Bartolome, M.Aend, W.Felsh, A.Rogalev, J.Goulon,

- C.Gautier, J.F.Berar // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – P. 9662–9674.
105. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей. / В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич. – М.:Изд. Моск. Ун-та, 1978. – 276 с.
106. International tables for crystallography. Vol. A. / ed. T.Hahn. – Dordrecht: Kluwer, 1996. – 784 p.
107. Колпаков А.В. Диэлектрическая проницаемость в рентгеновском диапазоне частот. / А.В.Колпаков, В.А.Бушуев, Р.Н.Кузьмин // УФН. – 1978. – Т.126. – С. 479–513.
108. Борн М. Основы оптики. / М.Борн, Э.Вольф. – М.: Наука, 1970. – 719 с.
109. Агранович В.М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. / В.М.Агранович, В.Л.Гинзбург. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
110. Орешко А.П. Основы резонансного рассеяния синхротронного излучения. / А.П.Орешко // Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние: сборник материалов школы молодых специалистов. – Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2009. – С. 44–48.
111. Орешко А.П. Основы резонансного рассеяния синхротронного излучения. / А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко, Е.Н.Овчинникова // Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия): сборник докладов V-ого Международного научного семинара. – Великий Новгород: Новгородский технопарк, 2011. – С. 95-97.
112. Орешко А.П. Интерференционные явления в резонансной дифракции рентгеновского излучения. / А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко. – Московская обл., Щелково: Изд-ль Мархотин П.Ю., 2012. – 162 с.
113. Корн Г. Справочник по математике. / Г.Корн, Т.Корн. – М.: Наука, 1978. – 831 с.
114. Шубников А.В. Симметрия в науке и искусстве. / А.В.Шубников, В.А.Копчик. – М.: Наука, 1972. – 349 с.

115. Templeton D.H. Tensor X-ray optical properties of bromate ion. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1985. – V. 41. – P. 133–142.
116. Eichhorn K. Anisotropic anomalous dispersion in cuprite Cu_2O . / K.Eichhorn, A.Kirfel, K.Fischer // *Z. Naturforsch. A.* – 1988. – V. 43. – P. 391–392.
117. Kirfel A. Anisotropy of anomalous dispersion in X-ray diffraction. / A.Kirfel, A.Petcov, K.Eichhorn // *Acta Cryst. A.* – 1991. – V. 47. – P. 180–195.
118. Kirfel A. Anisotropy of anomalous dispersion. II. Combining polarization dependent transmission and diffraction. An application to partial structure analysis in lithium hydrogen selenite, LiHSeO_3 . / A.Kirfel, A.Petcov // *Acta Cryst. A.* – 1992. – V. 48. – P. 247–259.
119. Templeton D.H. Polarized dispersion, glide-rule-forbidden reflections and phase determination in barium bromate monohydrate. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // *Acta Cryst. A.* – 1992. – V. 48. – P. 746–751.
120. Polarization analysis of X-ray diffraction peaks from hexagonal ferrite-anomaly of forbidden reflections. / E.Tsuji, T.Kurasawa, I.Yazawa, H.Katoh, N.Momozawa, K.Ishida, S.Kishimoto // *J. Phys. Soc.Jpn.* – 1996. – V. 65. – P. 610–614.
121. Kirfel A. Anisotropy of anomalous scattering: quadrupole type forbidden reflections in magnetite, Fe_3O_4 . / A.Kirfel, T.Lippmann, W.Morgenroth // *HASYLAB Jahresbercht.* – 1995. – P. 371–372.
122. Measurements of ATS scattering from magnetite near the Fe K-absorption edge in the temperature range 290 K–80 K. / K.Hagiwara, M.Kanazawa, K.Horie, J.Kokubun, K.Ishida // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 68. – P. 1592–1597.
123. Resonant “forbidden” reflections in magnetite. / J.García, G.Subías, M.G.Proietti, H.Renevier, Y.Joly, J.L.Hodeau, J.Blasco, M.C.Sánchez, J.F.Bérar // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 578–581.
124. X-ray polarization anomaly of forbidden reflections of iron pyrite, FeS_2 , near the Fe K-absorption edge. / T.Nagano, J.Kokubun, I.Yazawa, T.Kurasawa,

- M.Kuribayashi, E.Tsuji, K.Ishida, S.Sasaki, T.Mori, S.Kishimoto, Y.Murakami // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – V. 65. – P. 3060–3067.
125. Templeton D.H. Polarized dispersion of X-rays in pyrite. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // Acta Cryst. A. – 1997. – V. 53. – P. 352–355.
 126. Collins S.P. Anisotropic resonant diffraction from HoFe_2 . / S.P.Collins, D.Laundy, A.Stunault // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V. 13. – P. 1891–1906.
 127. Direct observation of charge and orbital ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. / Y.Murakami, H.Kawada, H.Kawata, M.Tanaka, T.Arima, Y.Moritomo, Y.Tokura // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – P. 1932–1935.
 128. Structural characterization of various chiral smectic-*c* phases by resonant X-ray scattering. / P.Mach, R.Pindak, A.-M.Levelut, P.Barois, H.T.Nguyen, C.C.Huang, L.Furenlid // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 1015–1018.
 129. Resonant x-ray scattering at the Se edge in liquid crystal free-standing films and devices. / L.S.Matkin, H.F.Gleeson, P.Mach, C.C.Huang, R.Pindak, G.Srajer, J.Pollmann, J.W.Goodby, M.Hird, A.Seed // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 1863–1865.
 130. Anisotropy of NH_4Ap crystal X-ray susceptibility for Bragg reflection near Ck absorption edge. / A.V.Okotrub, G.S.Belikova, T.N.Turskaya, L.N.Mazalov // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – V. 524. – P. 161–168.
 131. Dmitrienko V.E. X-ray spectroscopy of thermally distorted electronic states in crystals. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova, K.Ishida // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – С. 885–889.
 132. Dmitrienko V.E. Resonant X-ray diffraction: ‘forbidden’ Bragg reflections induced by thermal vibrations and point defects. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova // Acta Cryst. A. – 2000. – V. 56. – P. 340–347.
 133. Ovchinnikova E.N. Resonant X-ray diffraction in incommensurately modulated crystals. Symmetry consideration of anisotropic anomalous scattering. / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // Acta Cryst. A. – 1999. – V. 55. – P. 20–29.

134. Ovchinnikova E.N. Anisotropic X-ray anomalous scattering by incommensurately modulated crystals. / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // J. Alloys Comp. – 1999. – V. 286. – P. 236–240.
135. X-ray resonance magnetic scattering. / K.Namikawa, M.Ando, T.Nakajima, H.Kawata // J. Phys. Soc. Jpn. – 1985. – V. 54. – P. 4099–4102.
136. Polarization and resonance properties of magnetic scattering in holmium. / D.Gibbs, D.R.Harshman, E.D.Isaaks, D.B.McWhan, D.Mills, C.Vettier // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – P. 1241–1244.
137. Беляков В.А. О дифракционных максимумах динамического происхождения. / В.А.Беляков // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – № 11. – С. 3320–3322.
138. Беляков В.А. Дифракция мессбауэровского гамма-излучения на кристаллах. / В.А.Беляков // УФН. – 1975. – Т. 115. – Вып. 4. – С. 553–601.
139. Беляков В.А. Мессбауэровская фильтрация синхротронного излучения. / В.А.Беляков // УФН. – 1987. – Т. 151. – Вып. 4. – С. 699–714.
140. Finkelstein K.D. Resonant X-ray diffraction near the iron K edge in hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. / K.D.Finkelstein, Q.Shen, S.Shastri // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69. – P. 1612–1615.
141. Templeton D.H. Tetrahedral anisotropy of x-ray anomalous scattering. / D.H.Templeton, L.K.Templeton // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 14850–14853.
142. Dmitrienko V.E. Chirality-induced ‘forbidden’ reflection in X-ray resonant scattering. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova // Acta. Cryst. A. – 2001. – V. 57. – P. 642–648.
143. Local chiral-symmetry breaking in globally centrosymmetric crystals. / S.DiMatteo, Y.Joly, A.Bombardi, L.Paolasini, F.de Bergevin, C.R.Natoli // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – P. 257401 (1–4).
144. Hart M. Optical activity and the Faraday effect at X-ray frequencies. / M.Hart, A.R.D.Rodrigues // Phil. Mag. B. – 1981. – V. 43. – P. 321–332.
145. Исследование рентгеновского естественного кругового дихроизма в монокристалле CsCuCl_3 : теория и эксперимент. / А.Рогалев, Ж.Гулон,

- Ф.Вилхельм, К.А.Козловская, Е.Н.Овчинникова, Л.В.Соболева, А.Ф.Константинова, В.Е.Дмитриенко // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – С. 416–422.
146. Right-handed or left-handed forbidden X-ray Bragg diffraction unmask chirality. / Y.Tanaka, T.Takeuchi, S.W.Lovsey, K.S.Knight, A.Chainani, Y.Takata, M.Oura, Y.Senba, H.Ohashi, S.Shin // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 145502 (1–4).
 147. Detlefs C. Polarization analysis of K-edge resonant X-ray scattering of germanium. / C.Detlefs // Physica B. – 2004. – V. 345. – P. 45–51.
 148. Energy dependence of the ATS reflections of iron pyrite, FeS₂, near the Fe K-absorption edge. / J.Kokubun, T.Nagano, M.Kuribayashi, K.Ishida // J. Phys. Soc. Jpn. – 1998. – V. 67. – P. 3114–3118.
 149. Kokubun J. / J.Kokubun, M.Kanazawa, K.Ishida // Photon Factory Act. Rep. Part B. – 1999. V. 16. P. 13
 150. ATS scattering from the tetrahedral and octahedral site in magnetite and franklinite. / M.Kanazawa, K.Hagiwara, J.Kokubun, K.Ishida // J. Phys. Soc. Jpn. – 2002. – V. 71. – P. 1765–1770.
 151. Sawai H. / H.Sawai, J.Kokubun, K.Ishida // Photon Factory Act. Rep. Part B. – 2003. – V. 20. – P. 122.
 152. X-ray resonant scattering of (004n+2) forbidden reflections in spinel ferrites. / G.Subías, J.Garcia, M.G.Proietti, J.Blasco, H.Renevier, J.L.Hodeau, M.C.Sánchez // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. P. – 155105 (1–8).
 153. Ovchinnikova E.N. Resonant X-ray scattering in the presence of several anisotropic factors. / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // Acta Cryst. A. – 2000. – V. 56. – P. 2-10.
 154. Ovchinnikova E.N. Combined effects of magnetic structure and local crystals fields in X-ray anisotropic anomalous scattering. / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // Acta Cryst. A. – 1997. – V. 53. – P. 388–395.
 155. Temperature-induced distortions of electronic states observed via forbidden Bragg reflections in germanium. / J.Kokubun, M.Kanazawa, K.Ishida,

- V.E.Dmitrienko // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 073203–073207.
156. Resonant scattering in germanium. / T.L.Lee, R.Felici, K.Hirano, B.Cowie, J.Zagenhagen, R.Colella // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 201316 (1–4).
 157. Kirfel A. Phonon-electron interaction and vibration correlation in germanium within a broad temperature interval. / A.Kirfel, J.Grybos, V.E.Dmitrienko // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 165202 (1–7).
 158. Temperature-dependent forbidden resonant x-ray scattering in zinc oxide. / S.P.Collins, D.Laundy, V.E.Dmitrienko, D.Mannix, P.Thompson // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – P. 064110 (1-4).
 159. Thermal motion induced resonant forbidden reflections in wurtzite GaN. / G.Beutier, S.P.Collins, G.Nisbet, E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // Eur. Phys. J. Spec. Top. – 2012 – V. 208. – P. 53–66.
 160. Mattheiss L.F. Relativistic tight-binding calculation of core-valence transitions in Pt and Au. / L.F.Mattheiss, R.E.Dietz // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 22. – P. 1663–1676.
 161. Muller J.E. X-ray absorption spectra: K-edges of 3d transition metals, L-edges of 3d and 4d metals, and M-edges of palladium. / J.E.Muller, O.Jepsen, J.W.Wilkins // Solid State Commun. – 1982. – V. 42. – P. 365–368.
 162. Extended X-ray-absorption fine-structure amplitudes – Wave-function relaxation and chemical effects. / J.Rehr, E.A.Stern, R.L.Martin, E.R.Davidson // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 17. – P. 560–565.
 163. Rehr J.J. High-order multiple-scattering calculations of X-ray-absorption fine structure. / J.J.Rehr, R.C.Albers, S.I.Zabinsky // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69. – P. 3397–3400.
 164. General multiple-scattering scheme for the computation and interpretation of X-ray-absorption fine structure in atomic clusters with applications to SF₆, GeCl₄, and Br₂ molecules. / T.A.Tyson, K.O.Hodgson, C.R.Natoli, M.Benfatto // Phys. Rev. B. – 1992. V. 46. – P. 5997–6019.
 165. Natoli C.R. Use the general potentials in multiple-scattering theory. / C.R.Natoli, M.Benfatto, S.Doniach // Phys. Rev. A. – 1986. – V. 43. – P.

- 4682–4694.
166. Ankudinov A.L. Theory of solid-state contributions to the X-ray elastic scattering amplitude. / A.L.Ankudinov, J.J.Rehr // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 2437–2446.
 167. Theory of X-ray scattering in the anomalous dispersion region and the problem of atomic-ternary-correlation-function determination in amorphous media. / R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, V.Sh.Machavariani // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1992. – V. 4. – P. 6155–6169.
 168. <http://leonardo.phys.washington.edu/feff>
 169. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. / A.L.Ankudinov, B.Ravel, J.J.Rehr, S.Conradson // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 7565–7576.
 170. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. / A.L.Ankudinov, C.E.Bouldin, J.J.Rehr, J.Sims, H.Hung // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 104107 (1–11).
 171. www-cristallo.polycnrs-gre.fr/Themes-de-recherche/Simul/
 172. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. / Y.Joly // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. P. 125120 (1–10).
 173. Bunau O. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. / O. Bunau, Y. Joly // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 345501 (1–11).
 174. <http://p-ng.si>
 175. <http://paratec.de>
 176. X-Ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α -quartz. / M.Taillefumier, D.Cabaret, A.-M.Flank, F.Mauri // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 195107 (1–8).
 177. Ведринский Р.В. Метод функций Грина в одноэлектронной теории рентгеновских спектров неупорядоченных сплавов. / Р.В.Ведринский, А.А.Новакович // *Физика металлов и металловедение.* – 1975. – Т. 39. – С. 7–15.

178. Local structure and phase transitions of BaTiO₃. / B.Ravel, E.A.Stern, R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 206-207. – P. 407–430.
179. Theory of X-ray scattering in the anomalous dispersion region and the problem of atomic-ternary-correlation-function determination in amorphous media. / R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, V.Sh.Machavariani // *J.Phys.: Condens. Matter*. – 1992. – V. 4. – P. 6155–6169.
180. Theory of the polarisation and orientation dependences of the X-ray reflectivity fine structure. / R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, V.Sh.Machavariani // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1993. – V. 5. – P. 8643–8650.
181. Базь А.И. Рассеяние, реакция и распады в нерелятивистской квантовой механике. / А.И.Базь, Я.Б.Зельдович, А.М.Переломов. – М.: Наука, 1971. – 544 с.
182. Козырев В.Э. Исследование прохождения через кристаллы и дифракционного рассеяния рентгеновского излучения в области аномального рассеяния: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Козырев Владимир Эдуардович. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2005. – 121 с.
183. Мигаль Ю.Ф. Метод связанных дифференциальных уравнений и рентгеновские спектры поглощения молекул. / Ю.Ф.Мигаль // *ЖСХ*. – 1976. – Т. 17. – С. 404–410.
184. Migal Yu.F. The centrifugal barrier concept in the study of many-centre resonant states. / Yu.F.Migal // *J. Phys. B.: Atom. Mol. and Opt. Phys.* – 1992. – V. 25. – P. 3849–3858.
185. Сухоруков В.Л. Спектры поглощения внутренних оболочек молекул с водородными лигандами. / В.Л.Сухоруков, В.А.Явна, В.Ф.Демехин // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* – 1982. – Т. 46. – С. 763–769.
186. Боголюбов Н.Н. Введение в теорию квантованных полей. / Н.Н.Боголюбов, Д.В.Ширков. – М.: Наука, 1984. – 600 с.
187. Slater J.C. Wave functions in a periodic potential. / J.C.Slater // *Phys. Rev.*

1937. – V. 51. – P. 846–851.
188. Ястребов Л.И. Основы одноэлектронной теории твердого тела. / Л.И.Ястребов, А.А.Кацнельсон. – М.: Наука, 1981. – 320 с.
189. Herman F. Atomic structure calculation. / F.Herman, S.Skillman. – New Jersey: Prentice-Hall, 1963. – 438 p.
190. Schwarz K. Optimization of the statistical exchange parameter alpha for the free atoms H through Nb. / K.Schwarz // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – P. 2466–2468.
191. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник. / М.А.Блохин, И.Г.Швейцер. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
192. Бахвалов Н.С. Численные методы. / Н.С.Бахвалов. – М.: Наука, 1975. – 631 с.
193. Гельфонд А.О. Исчисление конечных разностей. / А.О.Гельфонд. – М.: ГИФМЛ, 1967. – 400 с.
194. Joly Y. Finite-difference method for the calculation of low-energy electron diffraction. / Y.Joly // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – P. 950–953.
195. Hedin L. Explicit local exchange-correlation potential. / L.Hedin, B.I.Lendqvist // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – V. 4. – P. 2064–2083.
196. Berg H.P. The X_α potential in electron-neon scattering. / H.P.Berg // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1982. – V. 15. – P. 3769–3777.
197. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в германии: температурный рост интенсивности запрещенных брэгговских рефлексов. / А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко, Ив Жоли, А.Кирфель, Е.Н.Овчинникова // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2004. – Т. 68. – № 4. – С. 578–582.
198. Phonon effects in resonant “forbidden” reflections. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova, K.Ishida, J.Kokubun, A.Kirfel, S.P.Collins, D.Laundy, A.P.Oreshko, D.Cabaret // Phys. Stat. Sol. (c). – 2004. – № 11. – P. 3081–3084.
199. Моделирование температурных эффектов в спектрах “запрещенных” рентгеновских отражений при резонансной дифракции в ZnO. /

- А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко, Д.Кабаре, С.П.Коллинз, А.М.Колчинская, Д.Лонди, Е.Н.Овчинникова // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2005 – Т. 69. – № 2. – С. 250–254.
200. Thermal-motion-induced resonant reflections at the Ge K-edge: calculation of the intensity dependence on atomic displacements. / E.N.Ovchinnikova, A.P.Oreshko, Y.Joly, A.Kirfel, B.P.Tolochko, V.E.Dmitrienko // *Physica Scripta*. – 2005. – V. T115. – P. 252–254.
 201. Atomic displacement effects in near-edge resonant “forbidden” reflections. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova, K.Ishida, A.Kirfel, S.P.Collins, A.P.Oreshko, D.Cabaret, R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, E.V.Krivitskii, B.P.Tolochko // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A*. – 2005. – V. 543. – P. 122–126.
 202. Thermal-motion-induced forbidden resonant scattering: experiment vs theory. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova, K.Ishida, J.Kokubun, A.Kirfel, S.P.Collins, D.Laundy, A.P.Oreshko, D.Cabaret, Y.Joly, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, E.V.Krivitskii, R.V.Vedrinskii // *Acta Cryst A*. – 2005. – V. 61. – P. C432–C433.
 203. Численное моделирование экспериментальных спектров резонансного поглощения и дифракция синхротронного излучения в железо-иттриевом гранате. / А.М.Колчинская, А.Н.Артемьев, В.Е.Дмитриенко, Ф.В.Забелин, А.Г.Маевский, Е.Н.Овчинникова, А.П.Орешко, В.А.Саркисян, И.Жоли // *Кристаллография*. – 2006. – Т. 51. – № 2. – С. 218–227.
 204. Условия возникновения и температурная зависимость “запрещенных” рефлексов при резонансной дифракции рентгеновского излучения в монокристалле цинка. / А.М.Колчинская, В.Е.Дмитриенко, С.Коллинз, Е.Н.Овчинникова, А.П.Орешко // *Кристаллография*. – 2007. – Т. 52. – № 4. – С. 679–685.
 205. Орешко А.П. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в геометрии Брэгга в совершенных кристаллах. / А.П.Орешко // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия*. – 2007. –

206. Абсолютная интенсивность и фаза резонансного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле германия. / Э.Х.Мухамеджанов, М.М.Борисов, А.Н.Морковин, А.А.Антоненко, А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 86. – Вып. 12. – С. 896–900.
207. Modeling of the thermal-motion-induced effects in resonant X-ray diffraction observed for Ge and ZnO. / V.E.Dmitrienko, E.N.Ovchinnikova, A.M.Kolchinskaya, A.P.Oreshko, D.I.Bazhanov, J.Kokubun, K.Ishida, S.P.Collins, E.Kh.Mukhamedzhanov // AIP Conf. Proc. – 2008. – V. 999. – P. 1–11.
208. Absolute intensity and phase of the resonant X-ray scattering from a germanium crystal. / E.Kh.Mukhamedzhanov, M.M.Borisov, A.N.Morkovin, A.A.Antonenko, A.P.Oreshko, E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko. // Acta Cryst A. – 2008. – V. 64. – P. C574.
209. Орешко А.П. Численное моделирование резонансных “запрещенных” отражений в кристалле Ge. / А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко, Е.Н.Овчинникова // Фундаментальная и прикладная математика. – 2009. – Т. 15. – № 6. – С. 151–166.
210. Numerical simulation of the forbidden Bragg reflection spectra observed in ZnO. / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko, A.P.Oreshko, G.Beutier, S.P.Collins // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – P. 355404 (1–8).
211. Орешко А.П. Ab initio моделирование резонансных “запрещенных” отражений в кристалле Ge. / А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 2. – С. 35–37.
212. “Запрещенные” отражения при резонансной дифракции синхротронного излучения в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$. / Э.Х.Мухамеджанов, М.В.Ковальчук, М.М.Борисов, Е.Н.Овчинникова, А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139. – Вып. 1. – С. 110–119.

213. Влияние деформаций кристалла на “запрещенные” отражения в резонансной дифракции синхротронного излучения. / Г.Т.Мулявко, Е.Н.Овчинникова, А.П.Орешко, В.Е.Дмитриенко, Э.Х.Мухамеджанов // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – № 1. – С. 22–28.
214. Ab initio calculations of the forbidden Bragg reflections energy spectra in wurtzites versus temperature. / A.P.Oreshko, E.N.Ovchinnikova, G.Beutier, S.P.Collins, G.Nisbet, A.M.Kolchinskaya, V.E.Dmitrienko // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – V. 24. – P. 245403 (1–10).
215. Орешко А.П. О ковариантном подходе в динамической теории резонансной дифракции рентгеновского излучения. / А.П.Орешко // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2013. – № 3. – С. 76–79.
216. Орешко А.П. О применимости кинематического приближения в резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения. / А.П.Орешко // Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия): сборник докладов VI-го Международного научного семинара. – Великий Новгород: НФСПбГУСЭ, 2013. – С. 90–92.
217. Орешко А.П. Эффект Бормана в резонансной дифракции рентгеновского излучения. / А.П.Орешко // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 144. – Вып. 2. – С. 253–261.
218. Изучение фазового перехода в сегнетоэлектрике KN_2PO_4 с помощью резонансной дифракции синхротронного излучения. / Г.Т.Мулявко, А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко, Г.Бютье, С.П.Коллинз, Г.Нисбет // Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия): сборник докладов III-ей Международной молодежной научной школы-семинара. – Великий Новгород: Новгородский технопарк, 2011. – С. 84–86.
219. Численное моделирование перестройки энергетических спектров запрещенных отражений с температурой в вюрцитах ZnO и GaN . / А.П.Орешко, Е.Н.Овчинникова, В.Е.Дмитриенко, Г.Бютье, С.П.Коллинз,

- Г.Нисбет // Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия): сборник докладов III-ей Международной молодежной научной школы-семинара. – Великий Новгород: Новгородский технопарк, 2011. – С. 127–129.
220. Darwin C.G. The theory of X-ray reflection. / C.G.Darwin // Phil. Mag. – 1914. – V. 27. – P. 315–333.
 221. Darwin C.G. The theory of X-ray reflection. Part II. / C.G.Darwin // Phil. Mag. 1914. – V. 27. – P. 675–690.
 222. Ewald P.P. Zur begrundung der kristalloptik. I. / P.P. Ewald // Ann. Physik. – 1916. – B. 49. – S. 1–38.
 223. Ewald P.P. Zur begrundung der kristalloptik. II. / P.P. Ewald // Ann. Physik. – 1916. – B. 49. – S. 117–143.
 224. Ewald P.P. Zur begrundung der kristalloptik. III. / P.P. Ewald // Ann. Physik. – 1917. – B. 54. – S. 519–597.
 225. Колпаков А.В. Динамическая дифракция рентгеновских лучей. / А.В.Колаков. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1989. – 158 с.
 226. von Laue M. Die dynamische theorie der Rentgenstrahlen in neure form. / M. von Laue // Ergebnisse Exakt. Naturwissensch. – 1931. – B. 10. – S. 133–158.
 227. Zachariasen W.H. Theory of X-ray diffraction in crystals. / W.H.Zachariasen. – New York: Wiley, 1945. – 255 p.
 228. Penning P., Polder D. Anomalous transmission of X-rays in elastically deformed crystals. / P.Penning, D.Polder // Philips Res. Rept. – 1961. – V. 16. – P. 419–440.
 229. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. / S.Takagi // Acta Cryst. – 1962. – V. 15. – P. 1581–1591.
 230. Takagi S. Dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. / S.Takagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1969. – V. 27. – P. 1239–1253.
 231. Taupin D. Theorie dynamique de la diffraction des rayons x par les cristaux deformes. / D.Taupin // Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst. – 1964. – V. 87. – P. 469–511.

232. Колпаков А.В. Дифракция рентгеновских лучей в сверхрешетках. / А.В.Колпаков, И.Р.Прудников. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1992. – 128 с.
233. Пунегов В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей на латеральных структурах. / В.И.Пунегов. – Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского ун-та, 2007. – 220 с.
234. Даценко Л.И. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. / Л.И.Даценко, В.Б.Молодкин, М.Е.Осиновский. – Киев: Наук. думка, 1988. – 198 с.
235. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов. / В.Б.Молодкин, А.И.Низкова, А.П.Шпак, В.Ф.Мачулин, В.П.Кладько, И.В.Прокопенко, Р.Н.Кютт, Е.Н.Кисловский, С.И.Олиховский, И.М.Фодчук, А.А.Дышеков, Ю.П.Хапачев. – Киев: Академперіодика, 2005. – 361 с.
236. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии. / Л.И.Даценко, В.П.Кладько, В.Ф.Мачулин, В.Б.Молодкин. – Киев: Академперіодика, 2002. – 352 с.
237. Андреева М.А. Ковариантная формулировка динамической теории мессбауэровской дифракции. / М.А.Андреева, С.Ф.Борисова //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, Астрономия. – 1982. – № 3. – С. 55–60.
238. Андреева М.А. Мессбауэровская гамма-оптика. / М.А.Андреева, Р.Н.Кузьмин. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1982. – 228 с.
239. Андреева М.А. Ковариантная теория поляризационных явлений в мессбауэровской и рентгеновской оптике: дис. ... д-ра. физ.-мат.наук: 01.04.02 / Андреева Марина Алексеевна. – М.: МГУ, 1990. – 384 с.
240. Орешко А.П. Динамическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в совершенных монокристаллах. / А.П.Орешко // Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наноматериалов и наносистем “РСНЭ НАНО-2005”: сборник докладов V-ой Национальной конференции. М.: ИК РАН, 2005. – С. 314.
241. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц./Ф.Р.Гантмахер.–М.: ГИТТЛ, 1953.– 576 с.

242. Федоров Ф.И. Отражение и преломление света прозрачными кристаллами./Ф.И.Федоров, В.В.Филиппов.– Минск: Наука и техника, 1976. – 226 с.
243. Андреева М.А. Кинематическая теория скользящей рентгеновской дифракции с учетом изменений электронной плотности вблизи поверхности. / М.А.Андреева // Поверхность. – 1988. – № 12. – С. 17–21.
244. Андреева М.А. Кинематическая теория скользящей рентгеновской дифракции. / М.А.Андреева // Вестник Моск. Ун-та. Сер 3. Физика. Астрономия. – 1989. – Т. 30. – Вып. 3. – С. 52–57.
245. Демидович Б.П. Основы вычислительной математики. / Б.П.Демидович, И.А.Марон. – М.: Наука, 1966. – 664 с.
246. Лаврентьев М.А. Методы теории функций комплексного переменного. / М.А.Лаврентьев, Б.В.Шабат. – М.: Наука, 1973. – 736 с.
247. Свешников А.Г. Теория функций комплексной переменной. / А.Г.Свешников, А.Н.Тихонов. – М.: Наука, 1970. – 304 с.
248. Орешко А.П. Зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях скользящей дифракции: дис. ... канд. физ.-мат.наук: 01.04.07 / Орешко Алексей Павлович. – М.: МГУ, 2003. – 123 с.
249. Тамм И.Е. Основы теории электричества. / И.Е.Тамм. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 620 с.
250. Курош А.Г. Курс высшей алгебры./А.Г.Курош. – М.: Наука, 1968. – 431 с.
251. Separation of short range order in intermixed nanocrystalline and amorphous phases. / A.I.Frenkel, A.V.Kolobov, I.K.Robinson, J.O.Cross, Y.Maeda, C.E.Bouldin // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 28550 (1–4).
252. Afanas'ev A.M. The role of lattice vibrations in dynamical theory of X-rays. / A.M.Afanas'ev, Yu.Kagan // Acta Cryst. A. – 1967. – V. 24. – P. 163–170.
253. Каган Ю. Теория резонансного брэгговского рассеяния γ -квантов на регулярных кристаллах. / Ю.Каган, А.М.Афанасьев, И.П.Перстнев // ЖЭТФ. – 1968. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 1530–1541.
254. Афанасьев А.М. Эффект подавления неупругих каналов ядерных реакций в кристалле в условиях сверхтонкого расщепления. / А.М.Афанасьев,

- Ю.Каган // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 64. – Вып. 6. – С. 1958–1969.
255. Афанасьев А.М. Эффект подавления неупругих каналов в условиях сверхтонкого расщепления. Интерференционные явления. / А.М.Афанасьев, И.П.Перстнев // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 65. – Вып. 3. – С. 1271–1277.
256. Перстнев И.П. Рассеяние резонансных гамма-лучей на мозаичных кристаллах, обладающих сверхтонким расщеплением ядерных уровней. / И.П.Перстнев, Ф.Н.Чуховский // ФТТ. – 1974. – Т. 16. – С. 3011–3019.
257. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. / С.Зи. – М.: Мир, 1984. – 455 с.
258. Титце У. Полупроводниковая схемотехника. / У.Титце, К.Шенк. – М.: Мир, 1982. – 512 с.
259. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. / В.А.Назаренко. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
260. Dargys A. Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP. / A.Dargys, J.Kundrotas. – Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers, 1994. – 262 p.
261. Dawson B. Studies of atomic charge density by X-ray and neutron diffraction – a perspective. / B.Dawson // Advances in Structure Research by Diffraction Methods. – Oxford: Pergamon Press, 1975. – V. 6. – P. 1–250.
262. Borie B. Thermally excited forbidden reflections. / B.Borie // Acta Cryst. A. – 1974. – V. 30. – P. 337–341.
263. Tischler J.Z. Determination of magnitude, phase, and temperature dependence of forbidden reflections in silicon and germanium. / J.Z.Tischler, B.W.Batterman // Phys.Rev. B. – 1984. – V. 30. – P. 7060–7066.
264. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики. / Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская. – М.:Наука, 1975. – 680 с.
265. Рейсленд Дж. Физика фононов. / Дж. Рейсленд. – М.: Мир, 1975. – 365 с.
266. Nielsen O.H. Displacement correlations in covalent semiconductors. / O.H.Nielsen, W.Weber // J. Phys. C: Sol. State Phys. – 1980. – V. 13. – P.

2449–2460.

267. Pre-edge fine structure of the 3d atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. / R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, Ph.V.Demekhin, S.V.Urazhdin // J. Phys.: Condens.Matter. – 1998. – V. 10. – P. 9561–9580.
268. Local structure and the phase transitions of BaTiO₃. / B.Ravel, E.A.Stern, R.V.Vedrinskii, V.Kraizman // Ferroelectrics. – 1998. – V. 206. – P. 407–430.
269. Ферми Э. Исследование нелинейных задач. / Э.Ферми, Дж.Паста, С.Улам // Энрико Ферми. Научные труды. В 2 т. Т. 2. 1939–1954 США. / Под общ. ред. Б.Понтекорво. – М.: Наука, 1972. С. 647–657.
270. Alder B.J. Phase transition for a hard sphere system. / B.J.Alder, T.E.Wainwright // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 1208–1209.
271. Alder B.J. Studies in molecular dynamics. I. General method. / B.J.Alder, T.E.Wainwright // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 459–466.
272. Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. / A.Rahman // Phys. Rev. – 1964. – V. 136. – P. A405–A411.
273. Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. / L.Verlet // Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – P. 98–103.
274. Wood W.W. Molecular dynamics and Monte Carlo calculations in statistical mechanics. / W.W.Wood, J.J.Erpenbeck // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1976. – V. 27. – P. 319–348.
275. Лагарьков А.Н. Метод молекулярной динамики в статистической физике. / А.Н.Лагарьков, В.М.Сергеев // УФН – 1978. – Т. 125. – Вып. 3. – С. 409–448.
276. Полухин В.А. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. / В.А.Полухин, В.Ф.Ухов, М.М.Дзугутов. – М.: Наука, 1981. – 324 с.
277. Abraham F.F. Statistical surface physics: a perspective via computer simulation of microclusters, interfaces and simple films. / F.F.Abraham // Rep. Progr.

- Phys. – 1982. – V. 45. – P. 1113–1161.
278. Кирсанов В.В. Моделирование на ЭВМ атомных конфигураций дефектов в металлах. / В.В.Кирсанов, А.Н.Орлов // УФН. – 1984. – Т. 142. – Вып. 2. – С. 219–264..
279. Полухин В.А. Моделирование аморфных металлов. / В.А.Полухин, Н.А.Ватолин. – М.: Наука. 1985. – 288 с.
280. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. / Д.К.Белащенко. – М.: Металлургия, 1985. – 398 с.
281. Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems. Proceedings of the Enrico Fermi International Summer School of Physics, 23 July-2 August, 1985. / eds. Hg. von G. Ciccotti, W.G.Hoover. – Amsterdam: North-Holland Elsevier Science Publisher, 1987. – 610 p.
282. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц. / Р.Хокни, Дж.Иствуд. – М.: Мир, 1987. – 640 с.
283. Allen M.P. Computer Simulation of Liquids. / M.P.Allen, D.J.Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1989. – 408 p.
284. Валуев А.А. Метод молекулярной динамики: теория и приложения. / А.А.Валуев, Г.Э.Норман, В.Ю.Подлипчук // Математическое моделирование: Физико-химические свойства вещества. / отв. ред. А.А.Самарский, Н.Н.Калиткин. – М.: Наука, 1989. – С. 5–40.
285. Computer simulation in material science. Interatomic potentials, simulation techniques and applications. / eds. M.Meyer, V.Pontikis. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. – 548 p. – (NATO ASI Series E; vol 205).
286. Computer simulation in chemical physics. / eds. M.P.Allen, D.J.Tildesley. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. – 532 p. – (NATO ASI Series C; vol 397).
287. Frenkel D. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. / D.Frenkel, B.Smit. – San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.
288. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов. / Д.К.Белащенко //Успехи химии. – 1997. – Т.

66. – С. 811–844.
289. Норманн Г.Э. Стохастические свойства молекулярно-динамической Ленард-Джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях. / Г.Э.Норманн, В.В.Стегайлов // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 119. – С. 1011–1020.
290. Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations. / eds. B.J.Berne, G.Ciccotti, D.F.Coker. – Singapore: World Scientific Publishing, 1998. – 880 p.
291. Marx D. Ab initio molecular dynamics: theory and implementation. / D.Marx, J.Hutter // Modern methods and algorithms of quantum chemistry. / ed. J. Grotendorst. – Julich: John von Neumann Institute for Computing, 2000. – P. 301–449. – (NIC Series, V. 1).
292. Quantum simulations of complex many body systems: from theory to algorithms. / eds. J.Grotendorst, D.Marx, A.Muramatsu. – Julich: John von Neumann Institute for Computing, 2002. – 548 p. – (NIC Series, V. 10).
293. Hutter J. Inroduction to ab initio molecular dynamics. / J.Hutter. – Zurich: University of Zurich, 2002. – 120 p.
294. Ben-Nun M. Ab initio quantum molecular dynamics. / M.Ben-Nun, T.J.Martines // Adv. Chem. Phys. – 2002. – V. 121. – P. 439–512.
295. Попов А.М. Вычислительные нанотехнологии. / А.М.Попов. – М.: ВМиК МГУ, 2009. – 280 с.
296. Орешко А.П. Метод молекулярной динамики в физике конденсированных сред: учебное пособие. / А.П.Орешко. – М.: физический факультет МГУ, 2012. – 112 с.
297. Car R. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. / R.Car, M.Parrinello // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55. – P. 2471–2474.
298. www.cpmc.org
299. Andreoni W. New advances in chemistry and material science with CPMD and parallel computing. / W.Andreoni, A.Curioni // Parallel Computing. – 2000. – V. 26. – P. 819–842.
300. Goedecker S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. / S.Goedecker,

- J.Hutter, M.Teter // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 1703–1710.
301. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple. / J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
 302. Molecular dynamics with coupling to an external bath. / H.J.C.Berendsen, J.P.M.Postma, W.F.van Gunsteren, A.DiNola, J.R.Haak // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 3684–3690.
 303. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. / S.Nose // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 511–519.
 304. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. / W.G.Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31. – P. 1695–1697.
 305. Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye-Waller factors for group IV, III–V and II–VI semiconductors. / M.Schowalter, A.Rosenauer, J.T.Titani, D.Lamoen // Acta Cryst. A. – 2009. – V. 65. – P. 5–17.
 306. Zubkova S.M. Temperature dependence of the band structure of 3C, 2H, 4H, and 6H SiC polytypes. / S.M.Zubkova, L.N.Rusina, E.V.Smelyanskaya // Semiconductors. – 2003. – Vol. 37. – P. 239–248.
 307. Resonant diffraction in FeS₂: Complete determination of the X-ray polarization anisotropy of iron atoms. / J.Kokubun, K.Ishida, D.Cabaret, F.Mauri, R.V.Vedrin, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, E.V.Krivitski, V.E.Dmitrienko // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 245103 (1–4).
 308. Roberto J.R. Diffraction studies of the (222) reflection in Ge and Si: Anharmonicity and the bonding electron. / J.R.Roberto, B.W.Batterman, D.T.Keating // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 9. P. – 2590–2599.
 309. www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php
 310. Benfatto M. Resonant atomic scattering factor theory: A multiple scattering approach. / M.Benfatto, R.Felici // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 115410 (1–9).
 311. Хилсум К. Проводники типа A^{III}B^V. / К.Хилсум, А.Роуз-Инс. – М.: ИЛ, 1963. – 324 с.

312. II-VI semiconducting compounds. / ed. D.G.Thomas. – New York: Benjamin Inc., 1967. –1489 p.
313. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений III и V групп. / О.Маделунг. – М.: Мир, 1967. – 477 с.
314. Optical properties of III-V compounds. /eds. R.K.Willardson, A.C.Beer. – New York, Academic Press, 1967. – 568 p. – (Semiconductors and Semimetals; V. 3).
315. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. / под ред. М.Авека,. Дж.С.Пренера. пер. с англ. / под ред. С.А.Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
316. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$. / под ред. А.Н.Георгобиани, М.К.Шейнкмана. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
317. Adachi S. Physical properties of III-V semiconductor compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP. / S.Adachi. – Chichester: Wiley, 1992. – 318 p.
318. Ultrashort laser pulses: generation and applications. / ed. W.Kaiser. – Berlin, Springer, 1993. – 492 p. – (Topics in applied physics, v. 60).
319. Ultrafast dynamical processes in semiconductors. / ed. K.-T.Tsen. – Berlin, Springer, 2004. – 396 p. – (Topics in applied physics, v. 92).
320. Ghione G. Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics. / G.Gilone. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – 480 p.
321. Thiel A. Studien über das Indium. / A.Thiel, H.Koelsch // Z. Anorg. Chem. – 1910. – B. 66. – S. 288–321.
322. Блум А.И. Изучение электропроводимости полупроводников и интерметаллических соединений в твердом и жидком состояниях. / А.И.Блум, Н.П.Мокровский, А.Р.Регель // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1952. – Т. 16. – С. 139–145.
323. Nakamuru S. The blue laser diode. GaN based light emitters and lasers. / S.Nakamura, G.Fasol. – Berlin: Springer, 1997. – 347 p.
324. Gallium nitride (GaN) I. / eds. J.I.Pankove, T.D.Moustakas. – San Diego: Academic Press, 1997. – 501 p. – (Semiconductors and Semimetals; V. 50).

325. Morkoc H. Nitride semiconductors and devices. / H.Morkoc. – Berlin: Springer, 1999. – 488 p.
326. Ambacher O. Growth and applications of group III-nitrides. / O.Ambacher // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31. – P. 2653–2710.
327. Monemar B. III-V nitrides – important future electronic materials. / B.Monemar // Journ. Mat. Sci.: Materials in Electronics. – 1999. – V. 10. – P. 227–254.
328. Кузьмина И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства. / И.П.Кузьмина, В.А.Никитенко. – М.: Наука, 1984. – 165 с.
329. A comprehensive review of ZnO materials and devices. / U.Özgür, Ya.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Doğan, V.Avrutin, S.-J.Cho, H.Morkoç // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 041301 (1–103).
330. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications. / C.F.Klingshirn, B.K.Meyer, A.Waag, A.Hoffmann, J.M.M.Geurts. Berlin: Springer, 2010. – 313 p.
331. Morkoç H. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. / H. Morkoç, U.Özgür. – Winheim, Wiley-VCH, 2009. – 477 p.
332. Bunn C.W. The lattice-dimensions of zinc oxide. / C.W.Bunn // Proc. Phys. Soc. – 1935. – V. 47. – P. 835–842.
333. Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra. / P.Pfalzer, J.-P.Urbach, M.Klemm, S.Horn, M.L.denBoer, A.I.Frenkel, J.P.Kirkland // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – P. 9335–9339.
334. Kortright J.B. X-ray emission energies. / J.B.Kortright, A.C.Thompson // X-ray data booklet. / eds. A.C.Tomphson, D.Vaughan. – Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001. – P. 1-8–1-28.
335. Henke B.L. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $e=50-30000$ ev, $z = 1-92$. / B.L.Henke, E.M.Gullikson, J.C.Davis // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1993. – V. 54. – P. 181–342.
336. Interplay of inequivalent atomic positions in resonant X-ray diffraction of Fe_3BO_6 . / G.Beutier, E.N.Ovchinnikova, S.P.Collins, V.E.Dmitrienko,

- J.E.Lorenzo, J.-L.Hodeau, A.Kirfel, Y.Joly, A.A.Antonenko, V.A.Sarkisyan, A.Bombardi // J. Phys.:Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 265402 (1–12).
337. Vector part of optical activity probed with X-rays in hexagonal ZnO. / J.Goulon, N.Jaouen, A.Rogalev, F.Wilhelm, C.Goulon-Ginet, C.Brouder, Y.Joly, E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – P. 156201 (1–18).
338. Жернов А.П. Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах. / А.П.Жернов, А.В.Инюшкин // УФН. – 2001. – Т. 171. – Вып. 8. – С. 827–854.
339. Albertsson J. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. / J.Albertsson, S.C.Abrahams, A.Kvick // Acta Cryst. B. – 1989. – V. 45. – P. 34–40.
340. Nusimovici M.A. Lattice dynamics of wurtzite: CdS. / M.A.Nusimovici, J.L.Birman // Phys. Rev. – 1967. – V. 156. – P. 925–938.
341. First-principles study of native point defects in ZnO. / A.F.Kohan, G.Ceder, D.Morgan, C.G.Van de Walle // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 15019–15027.
342. Erhart P. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. / P.Erhart, K.Albe, A.Klein // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 205203 (1–9).
343. Yong-Nian Xu Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. / Yong-Nian Xu, W.Y.Ching // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 4335–4531.
344. www.abinit.org
345. ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties. / X.Gonze, B.Amadon, P.-M.Anglade, J.-M.Beuken, F.Bottin, P.Boulanger, F.Bruneval, D.Caliste, R.Caracas, M.Cote, T.Deutsch, L.Genovese, Ph.Ghosez, M.Giantomassi, S.Goedecker, D.R.Hamann, P.Hermet, F.Jollet, G.Jomard, S.Leroux, M.Mancini, S.Mazevet, M.J.T.Oliveira, G.Onida, Y.Pouillon, T.Rangel, G.-M.Rignanese, D.Sangalli, R.Shaltaf, M.Torrent, M.J.Verstraete,

- G.Zerah, J.W.Zwanziger // *Comp. Phys. Comm.* – 2009. – V. 180. – P. 2582–2612.
346. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. / X.Gonze, J.-M.Beuken, R.Caracas, F.Detraux, M.Fuchs, G.-M.Rignanese, L.Sindic, M.Verstraete, G.Zerah, F.Jollet, M.Torrent, A.Roy, M.Mikami, Ph.Ghosez, J.-Y.Raty, D.C.Allan // *Comput. Mater. Sci.* – 2002. – V. 25. – P. 478–492.
 347. Gonze X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. / X.Gonze, C.Lee // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 10355–10368.
 348. Troullier N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. / N.Troullier, J.L.Martins // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 1993–2006.
 349. Iwanaga H. Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals. / H.Iwanaga, A.Kunishige, S.Takeuchi // *J. of Mat. Sci.* – 2000. – V. 35. – P. 2451–2454.
 350. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations. / H.J.Monkhorst, J.D.Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 5188–5192.
 351. Temperature-dependent Debye-Waller factors for semiconductors with the wurtzite-type structure. / M.Schowalter, A.Rosenauer, J.T.Titane, D.Lamoen // *Acta Cryst. A.* – 2009. – V. 65. – P. 227–231.
 352. First-principles calculations of ELNES and XANES of selected wide-gap materials: Dependence on crystal structure and orientation. / T.Mizoguchi, I.Tanaka, S.Yoshioka, M.Kunisu, T.Yamamoto, W.Y.Ching // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – 045103 (1–10).
 353. Abrahams S.C. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. / S.C.Abrahams, J.L.Bernstein // *Acta Cryst. B.* – 1969. – V. 25. – P. 1233–1236.
 354. Шелег А.У. Определение упругих постоянных гексагональных кристаллов из измеренных значений динамических смещений атомов / А.У.Шелег, В.А.Савастенко // *Изв. АН. СССР: Неорганические материа-*

- лы. – 1979. – Т. 15. – С.1598–1602.
355. Heat capacity and phonon mean free path of wurtzite GaN. / B.A.Danilchenko, T.Paszekiewicz, S.Wolski, A.Jezowski, T.Plackowski // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 061901 (1–3).
356. Коулсон Ч. Валентность. / Ч.Коулсон. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
357. Картмелл Э. Валентность и строение молекул. / Э.Картмелл, Г.М.Фоулс. – М.: Химия, 1979. – 360 с.
358. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. / И.Б.Берсукер – Л.: Химия, 1986. – 286 с.
359. Cohen M.L. Electronic structure and optical properties of semiconductors. / M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky. – Berlin: Springer, 1988. – 264 p.
360. Cabaret D. Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: The role of atomic vibrations. / D.Cabaret, Ch.Brouder. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2009. – V. 190. – P. 012003 (1–12).
361. Schröer P. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS. / P.Schröer, P.Krüger, J.Pollmann // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 6971–6980.
362. Jaffe J.E. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. / J.E.Jaffe, A.C.Hess // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 7903–7909.
363. Смит Я. Ферриты. / Я.Смит, Х.Вейн. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
364. Рабкин Л.И. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. / Л.И.Рабкин., С.А.Соскин, Б.Ш.Эпштейн – Л.: Энергия, 1968. – 384 с.
365. Куневич А.В. Ферриты: Энциклопедический справочник. Т. 1. Магниты и магнитные системы. / А.В.Куневич, А.В.Подольский, И.Н.Сидоров. – СПб: ЛИК, 2004. – 288 с.
366. Nuclear Bragg diffraction of synchrotron radiation in yttrium iron garnet. / E.Gerdau, R.Rüffer, H.Winkler, W.Tolksdorf, C.P.Klages, J.P.Hannon // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 54. – P. 835–838 .
367. Pure nuclear reflexes and combined hyperfine interactions in YIG. / H.Winkler, R.Eisberg, E.Alp, R.Ruffer, E.Gerdau, S.Lauer, A.X.Trautwein,

- M.Grodzicki, A.Vera // *Z. Phys. B: Cond. Matter.* – 1983. – V. 49. – P. 331–341.
368. Дифракция мессбауэровского излучения на монокристаллической пленке железо-иттриевого граната. / В.Г.Лабушкин, Е.Н.Овчинникова, Е.В.Смирнов, Э.Р.Саркисов, М.Н.Успенский // *Кристаллография.* – 1995. – Т. 40. – С. 900–905.
369. Geller S. Crystal structure and ferrimagnetism of Yttrium-Iron garnet. / S.Geller, M.A.Gilleo // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1957. – V. 3. – P. 30–36.
370. “Forbidden” reflections in Resonant X-ray Diffraction by Irttrium-Iron Garnet (YIG). / E.N.Ovchinnikova, V.E.Dmitrienko, Y.Joly, A.M.Koltchinskaya, A.P.Oreshko, A.N.Artemyev, V.A.Sarkisyan V.A. // *Proc. International Workshop on Resonant X-ray scattering in Electrically-Ordered Systems. Grenoble: ESRF, 2004.* – P. 26.
371. Григорян А.Г. К теории мессбауэровской дифракции. / Г.А.Григорян, В.А.Беляков. // *Вестник МГУ.* – 1971. – Т. 6. – С. 668–675.
372. Fluorescence EXAFS spectrometer for Kurchatov synchrotron radiation center. First experiments. / A.N.Artemiev, N.A.Artemiev, A.V.Zabelin, B.F.Kirillov, V.P.Kolotushkin, V.G.Kohn, A.G.Maevsky, K.G.Potlovsky, V.A.Rezvov, A.I.Shamov, L.I.Ioudin // *Nucl. Instr. and Meth. A.* – 2005. – V. 543. – P. 212–215.
373. Self-absorption correction strategy for fluorescence-yield soft X-ray near edge spectra. / R. Carboni, S. Giovannini, G. Antonioli, F. Boscherini // *Physica Scripta* – 2005. – V. T115. – P. 986–988.
374. Booth C.H. Impoved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended X-ray absorption fine structure. / C.H.Booth, F.Bridges // *Physica Scripta* – 2005. – V. T115. – P. 202–204.
375. Localization of impurity atoms in garnet cystals by the double-channel X-ray standing-wave method. / E.Kh.Mukhamedzhanov, A.V.Maslov, R.M.Imamov, A.A.Bzhaumikhov, E.A.Fedorov, S.A.Kobzareva // *J. Appl. Cryst.* – 1991. – V. 24. – P. 6–13.