

РЕЗОНАНСНАЯ ДИФРАКЦИЯ В СТИШОВИТЕ ВБЛИЗИ K-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНИЯ

В. Е. Дмитриенко^{a}, Е. Н. Овчинникова^b*

^a *Институт кристаллографии Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

^b *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 ноября 2010 г.

Теоретически исследована резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах стишовита вблизи K -края поглощения кремния ($E_K = 1839$ эВ). При такой большой длине волны единственно возможным брэгговским рефлексом является запрещенный пространственной группой кристалла рефлекс 100. Его возбуждение оказывается возможным исключительно благодаря анизотропии рентгеновской амплитуды рассеяния. Из симметрии кристалла определена поляризационная и азимутальная зависимости интенсивности этого рефлекса. Поскольку этот рефлекс единственный, его наблюдение возможно при дифракции на порошке, что существенно расширяет возможности для исследований. Представленные численные расчеты энергетических зависимостей интенсивности запрещенного рефлекса и коэффициента поглощения показывают, что диполь-квадрупольный, квадруполь-квадрупольный и диполь-октупольный вклады как в резонансную дифракцию, так и в поглощение малы и главным является диполь-дипольный вклад.

1. ВВЕДЕНИЕ

Резонансная дифракция рентгеновского излучения стала в последние годы мощным методом исследования структуры, электронных и магнитных свойств кристаллов [1–4]. Она позволяет настраиваться на край поглощения атомов определенного элемента и селективно изучать состояния именно этих атомов в кристалле. Важнейшей особенностью резонансной дифракции является анизотропия амплитуд рассеяния, связанная с асимметрией атомного окружения в конденсированных средах. Эта анизотропия приводит не только к количественному изменению структурных факторов кристалла, но и к ряду принципиально новых эффектов: изменяются правила погасания брэгговских рефлексов (т. е. появляются «запрещенные» рефлексы), качественно другими становятся их поляризационные свойства, появляется азимутальная зависимость интенсивности и поляризационных свойств и т. п. Все эти явления имеют резкую резонансную зависимость от энергии падающих рентгеновских фотонов.

В отличие от спектров поглощения при энергиях вблизи края (X-ray absorption near-edge structure, XANES), резонансная дифракция рентгеновского излучения позволяет, например, разделять даже различия в электронных свойствах атомов одного и того же элемента, находящихся в различных кристаллографических позициях [5]. Недавно было показано, что резонансная дифракция может быть использована для нахождения знака взаимодействия Дзялошинского – Мория в слабых ферромагнетиках [6].

Одной из актуальных задач резонансной дифракции рентгеновского излучения является продвижение в область малых энергий (т. е. более длинных волн) по сравнению с традиционной областью рентгеновских дифракционных исследований 5–20 кэВ. Эта область интересна тем, что в ней находятся K -края легких элементов, L -края средних элементов и M -края тяжелых элементов. Амплитуда резонансного рассеяния растет с ростом длины волны, и, кроме того, вблизи L - и M -краев резонансное рассеяние очень чувствительно к магнитному упорядочению. Однако экспериментально работать с мягким излучением довольно сложно, так как оно

*E-mail: dmitrien@crys.ras.ru

очень сильно поглощается. Поэтому необходимо вначале насколько возможно исследовать проблему теоретически, чему, собственно, и посвящена настоящая работа. Для слишком больших длин волн дифракция становится вообще невозможной, так как перестает выполняться условие Брэгга. Для кремния K -край имеет энергию $E_K=1839$ эВ, т. е. длину волны $\lambda = 6.74$ Å, и резонансная дифракция в кристаллах кремния, имеющих структуру алмаза, невозможна. Однако она возможна в различных модификациях кремнезема (SiO_2), что было недавно экспериментально продемонстрировано на примере низкотемпературного кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$) [7, 8].

В настоящей работе теоретически исследуется резонансная дифракция в еще одной модификации кремнезема, в стишовите [9], с тем чтобы стимулировать соответствующие экспериментальные работы. Эта модификация кремнезема стабильна при высоких давлениях и является важнейшей составляющей верхней мантии Земли. С физической точки зрения, она интересна тем, что кремний в ней имеет более высокую кислородную координацию (шесть), чем в фазах кремнезема низкого давления (четыре), и межатомные связи в этой фазе являются менее ковалентными и более ионными. Кислород также имеет более высокую координацию, соответственно три и два. Кристаллическая структура стишовита и распределение электронной плотности в нем весьма тщательно изучены при давлениях вплоть до 50 ГПа [10–13]. Как метастабильная фаза стишовит может существовать и при нормальном давлении, что облегчает экспериментальное исследование. Элементарная ячейка стишовита довольно мала, и из закона Брэгга следует, что вблизи K -края поглощения кремния возможно возбуждение только рефлексов типа 100, но они являются запрещенными согласно стандартным правилам погасания [14] для пространственной группы этого кристалла. Однако в резонансной области вблизи краев поглощения атомные факторы рассеяния становятся тензорными величинами, правила погасания изменяются и рефлексы этого типа могут быть возбуждены. В работе подробно исследованы их энергетические и поляризационные зависимости и проведено сравнение с фазами кремнезема низкого давления.

2. СТРУКТУРА СТИШОВИТА И ЗАПРЕЩЕННЫЕ РЕФЛЕКСЫ

Вначале проведем чисто симметричное рассмотрение. Стишовит имеет структуру с пространствен-

ной группой $P4_2/mnm$, аналогичную структуре рутила TiO_2 . Феноменологическая теория резонансной дифракции рентгеновского излучения в TiO_2 была развита в одной из первых работ по этой тематике [15]. Поскольку в ней используются только симметричные ограничения на тензорные атомные факторы, этот подход применим и к стишовиту. Однако здесь, в отличие от работы [15], будут рассмотрены другие типы рефлексов и вдобавок будет учитываться поляризационная зависимость коэффициента поглощения. Приведенные ниже численные расчеты показывают, что эта зависимость может быть весьма существенной.

Для атома кремния, находящегося в позиции $2a$ с координатами $(0,0,0)$ и точечной симметрией mmm , диполь-дипольный вклад в тензорный атомный фактор f_{jk} имеет вид

$$f_{jk}(0,0,0) = \begin{pmatrix} f_{xx} & f_{xy} & 0 \\ f_{xy} & f_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & f_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где ортонормированные оси координат параллельны осям тетрагональной элементарной ячейки, так что зеркальные плоскости m проходят под углом $\pi/4$ к осям x и y . По отношению к этому атому другое эквивалентное положение атома кремния, $(1/2, 1/2, 1/2)$, получается поворотом на угол $\pi/2$ вокруг оси z , и поэтому для этого положения тензорный атомный фактор имеет вид

$$f_{jk}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} f_{xx} & -f_{xy} & 0 \\ -f_{xy} & f_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & f_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Величина f_{xy} определяет локальную анизотропию атомного фактора в плоскости xy , тогда как анизотропия рентгеновской восприимчивости кристалла как целого (в том числе анизотропия коэффициента поглощения) определяется компонентами f_{zz} и $f_{xx} = f_{yy}$ атомного фактора (соответственно вдоль оси четвертого порядка z и перпендикулярно ей). Отметим, что выражения (1) и (2), как и все последующие, учитывают только диполь-дипольный вклад в амплитуду рассеяния электромагнитного излучения на атоме. Как будет показано ниже на основании численных расчетов, вклады более высокой мультипольности, допустимые для симметрии mmm (квадруполь-квадрупольный и диполь-октупольный), малы в стишовите при всех энергиях.

Структурная амплитуда рефлекса 100, который соответствует вектору обратной решетки \mathbf{H} , равна

разности атомных факторов, задаваемых уравнениями (1) и (2):

$$F_{jk}^{\mathbf{H}} = 2f_{xy} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что от энергии E фотона зависит только абсолютная величина структурной амплитуды (через параметр f_{xy}), тогда как поляризационные и азимутальные зависимости структурной амплитуды, определяемые тензорной частью этого выражения, от энергии не зависят.

Зададим волновые векторы падающей \mathbf{k}^0 и дифрагировавшей $\mathbf{k}^{\mathbf{H}}$ волн и ортогональные им векторы поляризаций $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\pi}^0$ и $\boldsymbol{\pi}^{\mathbf{H}}$, так чтобы тройки векторов $(\boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{k})$ были правыми:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^0 &= |k|(-\sin \theta, -\cos \theta \sin \varphi, \cos \theta \cos \varphi), \\ \mathbf{k}^{\mathbf{H}} &= |k|(\sin \theta, -\cos \theta \sin \varphi, \cos \theta \cos \varphi), \\ \boldsymbol{\sigma} &= (0, \cos \varphi, \sin \varphi), \\ \boldsymbol{\pi}^0 &= (\cos \theta, -\sin \theta \sin \varphi, \sin \theta \cos \varphi), \\ \boldsymbol{\pi}^{\mathbf{H}} &= (\cos \theta, \sin \theta \sin \varphi, -\sin \theta \cos \varphi), \end{aligned} \quad (4)$$

где θ — брэгговский угол и φ — азимутальный угол поворота вокруг вектора обратной решетки \mathbf{H} , т. е. вокруг оси x , так что при $\varphi = 0$ волновые векторы лежат в плоскости xz . Элементы матрицы структурной амплитуды, соответствующей рассматриваемому запрещенному отражению, получают сверткой тензора (3) с соответствующими векторами поляризаций падающего и рассеянного излучения (4):

$$\begin{aligned} F_{\sigma\sigma}^{\mathbf{H}} &= F_{\pi\pi}^{\mathbf{H}} = 0, \\ F_{\sigma\pi}^{\mathbf{H}} &= F_{\pi\sigma}^{\mathbf{H}} = 2f_{xy} \cos \theta \cos \varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Из этих выражений следует, что для рефлекса 100 реализуется довольно часто встречающийся в резонансной дифракции рентгеновского излучения случай, когда $\boldsymbol{\sigma}$ -поляризация падающей на кристалл волны преобразуется в $\boldsymbol{\pi}$ -поляризованную дифрагировавшую волну и наоборот. Таким образом, при дифракции происходит поворот этих поляризаций на 90° .

Рассмотрим теперь, как влияет средняя анизотропия кристалла на свойства запрещенных рефлексов. В общем случае при распространении падающей волны в кристалле происходит не только ослабление ее интенсивности, но и изменение ее поляризации за счет дихроизма и двулучепреломления. После дифракции внутри кристалла волна выходит из

него, изменяя свою поляризацию за счет дихроизма и двулучепреломления. В результате получают очень громоздкие формулы для зависимостей интенсивности и поляризации дифрагированного излучения от азимутального угла и от энергии фотона, которые имеет смысл использовать только в случае количественного описания эксперимента.

Эти формулы существенно упрощаются при $\varphi = 0$, т. е. когда падающая и дифрагированная волны лежат в плоскости xz , так как в этом случае поляризации $\boldsymbol{\sigma}$ и $\boldsymbol{\pi}$ оказываются собственными поляризациями одноосного кристалла (соответственно обыкновенной и необыкновенной). При $\boldsymbol{\pi}(\boldsymbol{\sigma})$ -поляризованной падающей волне интенсивность дифрагировавшей $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\pi})$ -поляризованной волны дается выражением

$$I_{\sigma\pi} \propto \frac{|f_{xy}|^2}{\mu_\sigma + \mu_\pi} = \frac{|f_{xy}|^2}{\mu_{\text{perp}} + \mu_{\text{par}} \sin \theta + \mu_{\text{perp}} \cos \theta}, \quad (6)$$

где опущен не зависящий от энергии постоянный коэффициент, а $\mu_{\text{par}} \propto \text{Im}(f_{zz})$ и $\mu_{\text{perp}} \propto \text{Im} f_{xx}$ — это коэффициенты поглощения волн с поляризациями соответственно вдоль и перпендикулярно оси z , которые, как и f_{xy} , сильно зависят от энергии фотона; предполагается обычно используемый в эксперименте случай симметричной дифракции по Брэггу, когда вектор обратной решетки перпендикулярен плоскости поверхности.

3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Как следует из выражения (1), резонансное рассеяние в диполь-дипольном приближении определяется тремя параметрами, зависящими от энергии фотона, f_{xx} , f_{xy} и f_{zz} . Для расчета этих зависимостей была использована известная программа FDMNES [16]. Главная проблема в подобных расчетах состоит в вычислении виртуальных промежуточных состояний. Резонансное рассеяние происходит как переход из начального состояния (в нашем случае это электрон на K -оболочке) в виртуальное возбужденное состояние (дырка на K -оболочке и электрон с малой энергией порядка $E - E_{\text{edge}}$, испытывающий сильное взаимодействие с окружающими атомами) и затем обратный переход на K -оболочку (мы рассматриваем процесс упругого когерентного рассеяния). Именно из-за сильного взаимодействия виртуально возбужденного электрона с окружающими атомами резонансная дифракция рентгеновского излучения оказывается очень чувствительной к электронному состоянию резонансных атомов и их окружению в кристалле. Та же самая программа позво-

ляет вычислить коэффициент поглощения для различных поляризаций (как мнимую часть амплитуды рассеяния вперед). Учет дырки на K -оболочке тоже очень важен для количественного описания как резонансной дифракции, так и коэффициента поглощения рентгеновского излучения.

Фактически при нахождении виртуальных возбужденных состояний решается, в том или ином приближении, уравнение Шредингера для электрона в большом атомном кластере, окружающем резонансный атом. В программе FDMNES для этого используются два метода: метод многократного рассеяния виртуального электрона на окружающих атомах и метод конечных разностей для численного решения уравнения Шредингера. Метод многократного рассеяния требует меньше вычислительных ресурсов, но часто оказывается недостаточным для количественного описания экспериментальных результатов. В случае стишовита проведенные численные расчеты показали, что метод многократного рассеяния плохо описывает коэффициент поглощения, для которого имелись данные в литературе. Поэтому в данной работе использовался метод конечных разностей для атомного кластера радиусом 6.6 Å, который содержит 153 атома. Было проверено, что использование большего кластера из 193 атомов меняет результаты несущественно.

Программа FDMNES позволяет также вычислить квадруполь-квадрупольные и диполь-октупольные вклады в амплитуду рассеяния на атомах кремния в стишовите. Проведенные расчеты показали, что эти вклады очень малы (менее $2 \cdot 10^{-3}$ от диполь-дипольного вклада во всем диапазоне энергий вблизи K -края поглощения кремния). Они не приводят ни к каким заметным эффектам и поэтому здесь не рассматриваются.

На рис. 1 приведены результаты расчета энергетической зависимости коэффициентов поглощения μ_{par} и μ_{perp} рентгеновского излучения с линейными поляризациями соответственно вдоль и перпендикулярно оси z . В области примерно 10 эВ вблизи края поглощения эти коэффициенты очень сильно отличаются друг от друга, т. е. должен наблюдаться сильный дихроизм. До сих пор эти коэффициенты по отдельности не измерялись.

Интенсивность запрещенного рефлекса 100 приведена на рис. 2, где для иллюстрации энергетического положения рефлекса приведены также коэффициенты поглощения в порошковом образце — экспериментальный [17] и вычисленный по той же программе. Сравнение экспериментального и рассчитанного коэффициентов поглощения показывает, что

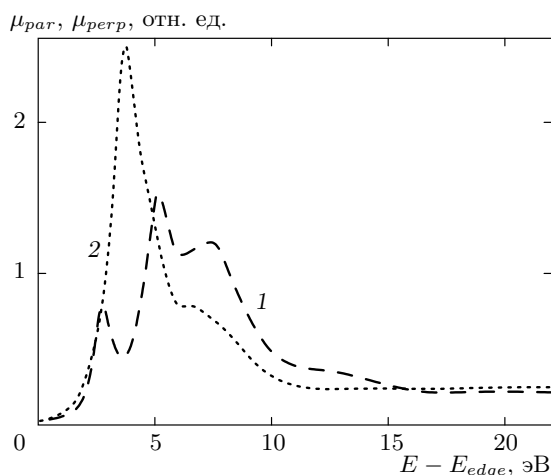


Рис. 1. Изменение коэффициентов поглощения μ_{par} (кривая 1) и μ_{perp} (кривая 2) рентгеновского излучения с линейными поляризациями соответственно вдоль и перпендикулярно оси z вблизи K -края поглощения кремния в стишовите, вычисленные с помощью программы FDMNES. Отметим очень сильный дихроизм

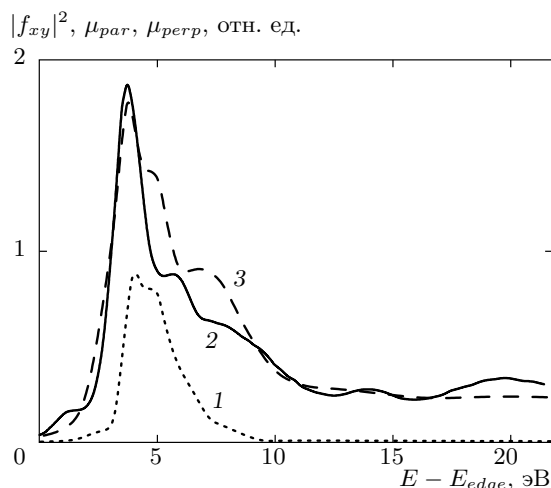


Рис. 2. Интенсивность запрещенного рефлекса 100 вблизи K -края поглощения кремния в стишовите, вычисленная с помощью программы FDMNES (кривая 1). Для сравнения показаны коэффициенты поглощения в порошковом образце, экспериментальный [17] (кривая 2) и вычисленный (кривая 3) из данных на рис. 1 как $(\mu_{par} + 2\mu_{perp})/3$

метод конечных разностей приводит к довольно надежным результатам, тогда как метод многократного рассеяния дает намного худшее согласие с экспериментом. Поэтому интенсивность рефлекса 100 рассчитывалась методом конечных разностей. Подчеркнем, что на рис. 2 интенсивность приведена без

поправок на поглощение, которое падающая и дифрагировавшая волны испытывают при распространении в кристалле. Таким образом, фактически на рисунке приведена энергетическая зависимость величины $|f_{xy}|^2$, которая описывается уравнением (6). Отметим также, что интенсивность запрещенного рефлекса, вызванная анизотропией в плоскости xy , максимальна при тех же энергиях, что и дихроизм в спектрах поглощения. Это означает, что оба эффекта вызваны одними и теми же дипольными переходами.

Исследование резонансной дифракции позволит полностью описать анизотропию рентгеновской амплитуды рассеяния на атомах кремния в стишовите, тогда как поглощение дает только усредненные по ячейке параметры. В настоящее время считается, что пики в коэффициенте поглощения (см. рис. 2) связаны либо с переходами из $1s$ -состояния в гибридные $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -состояния, либо с эффектами многократного рассеяния электрона на соседних атомах [18]. С помощью количественного исследования резонансного рассеяния удастся более надежно оценить как степень гибридизации возбужденных состояний, так и эффекты, связанные с многократным рассеянием.

Таким образом, в настоящей работе показано, что наблюдение запрещенного рефлекса 100 в стишовите дало бы более детальную информацию о структуре K -края поглощения, об электронных возбужденных состояниях и позволило бы провести сравнение с другими структурами кремнезема, в которых кремний находится в тетракоординированном положении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества» и частично РФФИ (грант № 10-02-00768).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos et al., *Chem. Rev.* **101**, 1834 (2001).
2. В. Е. Дмитриенко, Е. Н. Овчинникова, *Кристаллография* **48**, S59 (2003).
3. S. W. Lovesey, E. Balcar, K. S. Knight, and J. Fernandez-Rodrigues, *Phys. Rep.* **411**, 233 (2005).
4. V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfel, and E. N. Ovchinnikova, *Acta Crystallogr. A* **61**, 481 (2005).
5. G. Beutier, E. Ovchinnikova, S. P. Collins et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 265402 (2009).
6. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, J. Kokubun, and K. Ishida, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 424 (2010).
7. Y. Tanaka, T. Takeuchi, S. W. Lovesey et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145502 (2008).
8. S. W. Lovesey, E. Balcar, and Y. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 272201 (2008).
9. С. М. Стишов, С. В. Попова, *Геохимия* № 10, 837 (1961).
10. A. Kirfel, H.-G. Krane, P. Blaha et al., *Acta Crystallogr. A* **57**, 663 (2001).
11. M. A. Spackman, R. J. Hill, and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals* **14**, 139 (1987).
12. Н. Б. Болотина, Л. М. Литягина, Т. И. Дюжева, Н. А. Бенделиани, *Поверхность* № 7, 20 (2002).
13. T. Yamanaka, T. Fukuda, Y. Komatsu, and H. Sumiya, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10545 (2002).
14. *International Tables for Crystallography*, vol. A. *Space-Group Symmetry*, ed. by T. Hahn, Springer, Dordrecht (2005).
15. V. E. Dmitrienko, *Acta Crystallogr. A* **39**, 29 (1983).
16. Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001); www.neel.cnrs.fr/fdmnes.
17. D. Li, G. M. Bancroft, M. Kasrai et al., *Sol. St. Comm.* **87**, 1613 (1993).
18. D. Li, G. M. Bancroft, M. Kasrai et al., *Amer. Mineralogist* **79**, 622 (1994).