

Министерство образования и науки Российской Федерации
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

А. А. Босак, С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов,
Е. Ю. Королева

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по
университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям подготовки магистров
“Техническая физика”*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2011

УДК 538.975:620.22 – 022.53 (075.8)

ББК 30.36я73

Ф 503

Рецензенты:

Неупругое рассеяние синхротронного излучения: учеб. пособие /
А. А. Босак [и др.] – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 162 с.

ISBN 978-5-7422-1845-6

В учебном пособии очерчен круг возможностей метода неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРПИ), проанализированы возможности извлечения информации из поликристаллических спектров НРПИ и распределений интенсивности теплового диффузного рассеяния. Проанализированы перспективы использования рентгеновских волноводов в фоновой спектроскопии. Особое внимание уделяется методологическому аспекту метода неупругого рассеяния рентгеновского излучения как инструмента исследований динамики решетки, разработке и анализу новых подходов к извлечению полезной информации. Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе “Физика нанотехнологий и наноразмерных структур” направления подготовки магистров “Техническая физика”. Оно может быть также использовано при обучении (в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования и пр.)

Работа выполнена в рамках реализации программы развития
национального исследовательского университета «Модернизаци развитие
политехнического университета как университета нового типа,
интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и
надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения
конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов,
Е. Ю. Королева, А. А. Босак, 2011

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2011

ISBN 978-5-7422-1845-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений.....	5
Введение	6
1. Общие особенности неупругого рассеяния рентгеновского излучения	11
1.1. Общие теоретические предпосылки	11
1.2. Инструментальная реализация	15
2. Неупругое рассеяние рентгеновского излучения на монокристаллах.....	18
2.1. Упругие свойства крайне анизотропных кристаллов: графит и гексагональный нитрид бора	18
2.2. Система с сильной ангармоничностью: бромеллит BeO	24
2.3. Система с сильным электрон-фононным взаимодействием: ванадий	32
2.4. Система с сильным электрон-фононным взаимодействием: графит	41
2.5. Неупругое рассеяние синхротронного излучения в многолучевой конфигурации	47
3. Неупругое рассеяние рентгеновского излучения на поликристаллических материалах	54
3.1. Предельный случай малых переданных моментов	54
3.1.1. Теоретические основы	55
3.1.1.1 Рассеяние на квази-продольных фононах в области малых Q	56
3.1.1.2. Рассеяние на квази-поперечных фононах в области малых Q	58
3.1.1.3. Упругость поликристаллических агрегатов	60
3.1.1.4. Дисперсия фононов в поликристаллах в области малых Q	65
3.1.1.5. Эффекты текстуры.....	67
3.1.2. Экспериментальные примеры	70
3.1.2.1. Поликристаллический натрий	70
3.1.2.2. Поликристаллическое кубическое железо..	71
3.1.2.3. Пиролитический графит.....	72
3.2. Предельный случай больших переданных моментов: измерения плотности колебательных состояний	76

3.2.1. Теоретические основы	76
3.2.2. Обработка данных	79
3.2.3. Экспериментальная верификация метода	81
3.2.4. Избранные приложения	86
3.2.4.1. Периклаз (MgO).....	86
3.2.4.2. Нитрид бора	89
3.2.4.3. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$	93
3.3. Область промежуточных переданных моментов	97
3.3.1. Бериллий.....	98
3.3.2. Стишовит	100
4. Комбинированные техники и перспективные пути развития..	107
4.1. НРРИ в низкоразмерных системах	107
4.1.1. Эффект волновода в пленке нитрида алюминия.	108
4.1.2. Эффект усиления в пленках Ленгмюра-Блоджетт.....	109
4.2. НРРИ и тепловое диффузное рассеяние.....	111
4.2.1. Теоретические основы. Метод S-матриц Борна...	111
4.2.2. Экспериментальная реализация.....	117
4.2.2.1. Восстановление трехмерной поверхности Ферми цинка	119
4.2.2.2. Комбинированное исследования динамики решетки α -кварца	129
4.2.2.3. Диффузное рассеяние и коррелированный беспорядок в берлинской лазури	146
5. Заключение.....	157
Библиографический список	160

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

APS – Advanced Photon Source
ARPES – angle-resolved photoemission spectroscopy
BLS – бриллюэновское рассеяние света
BvK – Борн-фон Карман [модель]
ЗБ – зона Бриллюэна
DAC – ячейка с алмазными наковальнями
DFPT – теория возмущений функционала плотности
DFT – density functional theory
dHvA – де Гааза-Ван Альфена [эффект]
ESRF – European Synchrotron Radiation Facility
FLAPW – full potential linearized augmented planewave [код]
FWHM – полная ширина на половине высоты
ПФ – поверхность Ферми
GGA – приближение обобщенного градиента
НРН – неупругое рассеяние нейтронов
ИК – инфракрасный
НРПИ – неупругое рассеяние рентгеновского излучения
LA – продольный акустический [фонон]
ЛБ – Лэнгмюра-Блоджетт [пленка]
LDA – приближение локальной плотности
LO – продольный оптический [фонон]
NIS – неупругое ядерное рассеяние
SdH – Шубникова-де Гааза [эффект]
SNBL – Swiss-Norwegian Beam Lines
SPring-8 – Super Photon Ring
ТА – поперечный акустический [фонон]
ТДР – тепловое диффузное рассеяние
ТМ – Troullier-Martins [псевдопотенциалы]
ТО – поперечный оптический [фонон]
USP – сверхмягкий потенциал
VDOS – плотность колебательных состояний
XRD – дифракция рентгеновского излучения
КР – комбинационное рассеяние

ВВЕДЕНИЕ

В пособии освещены основные возможности, предоставляемые методикой неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРРИ) для исследования атомной динамики функциональных материалов. Пособие ориентировано на формирование у читателя четкого представления о современных экспериментальных возможностях, предоставляемых НРРИ и реализуемых сегодня в ведущих исследовательских центрах мира, об основных направлениях исследований, в которых данная методика является наиболее востребованной и эффективной. В пособии изложены наработанные за последние 10 лет подходы к планированию эксперимента и обработке данных, позволяющие проводить исследования на качественно новом уровне по сравнению с классическими подходами, исторически использовавшимися для исследования динамики решетки, что позволит студентам активно включиться в работу ведущих научных коллективов, использующих НРРИ.

В физике конденсированного состояния изучение динамики, характерной для коллективных движений атомов, предоставляет важную информацию о многих физических свойствах, включая упругость, силы/потенциалы межатомного взаимодействия, термодинамическую стабильность, возможность фазовых переходов, ангармоничность, электронные корреляции и т.д.. Фононная спектроскопия в области заметно отличных от нуля переданных моментов традиционно рассматривалась как один из разделов нейтронной спектроскопии. Действительно, как частица-зонд нейтроны весьма удобны для рассеяния на фононах, поскольку: 1) сечение рассеяния нейтронов на ядрах обычно достаточно велико, чтобы обеспечить большую глубину проникновения; 2) энергия нейтронов с длиной волны, сравнимой с межатомными расстояниями, составляет величину порядка 100 мэВ, сопоставимую с типичными энергиями фононов; 3) момент нейтрона позволяет зондировать

фононную дисперсию в области переданных моментов вплоть до нескольких десятков нм^{-1} .

Рентгеновское излучение принципиально может служить тем же целям, в частности построению схемы дисперсии фононов во всей зоне Бриллюэна. Тем не менее, в большинстве работ вплоть до недавнего времени, эта перспектива подвергалась сомнению вследствие серьезных экспериментальных трудностей с обеспечением требуемого энергетического разрешения $\Delta E/E = 10^{-7}$. Например, цитируя текст классического учебника по физике твердого тела (Ashcroft & Mermin): “В общем случае выявление столь малых сдвигов частот фотона является настолько трудным, что только суммарный вклад всех частот рассеянного излучения может быть измерен ...” [1]. Однако уже и в этом приближении были предприняты первые попытки извлечения фононной дисперсии из данных диффузного рассеяния рентгеновского излучения – в пространстве между брэгговскими отражениями. Лаваль в 1939 году продемонстрировал, что тепловое движение атомов дает вклад в диффузное рассеяние, и таким образом информация о динамике решетки может быть экстрагирована. Одним из первых экспериментальных подтверждений явилась работа Олмера 1948 года, проведенная на кристаллах алюминия, и впоследствии дополненная в 1956 году. Далее, в комбинации с теорией динамики решетки Борна, межатомные силовые константы были получены для α -железа и меди. Прямое измерение дисперсионных кривых долгое время оставалось недоступным из-за недостаточной интенсивности сигнала, даже если бы требуемое энергетическое разрешение было достигнуто. В качестве примера может быть приведена попытка 1980 года с использованием источника рентгеновского излучения с вращающимся анодом, когда полезный сигнал при разрешении в 42 мэВ был все еще недостаточен для успешного проведения эксперимента. Первый успешный эксперимент последовал в 1986 году на источнике синхротронного излучения в HASYLAB; с

энергетическим разрешением в $\Delta E = 55$ мэВ были исследованы колебания решетки в графите и бериллии. Переход от отклоняющего магнита к вигглеру позволил значительно увеличить поток фотонов и улучшить разрешение до 9 мэВ. Ввод в строй источников синхротронного излучения третьего поколения, а именно European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) в Гренобле (Франция), Advanced Photon Source (APS) в Аргоннской национальной лаборатории (США) и Super Photon Ring (SPring-8) в Японии позволили методу неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРПИ) достигнуть стадии зрелости в течение нескольких лет. Благодаря яркости ондуляторных источников и достижениям в области рентгеновской оптики, рутинно может использоваться энергетическое разрешение до 1-1,5 мэВ. В настоящее время в эксплуатации находятся пять инструментов предназначенных для НРПИ на фонедах: ID16 и ID28 в ESRF (Франция), 3ID и 30ID в APS (США), а также BL35XU в SPring-8 (Япония). Помимо того, как минимум два проекта находятся на стадии проектирования и строительства по состоянию на начало 2010 года.

В настоящее время неупругое рассеяние рентгеновского излучения (НРПИ) дополняет возможности спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов, в особенности в случаях, когда применение нейтронных методов непропорционально, затруднено или невозможно. Например, из-за кинематических ограничений нейтронной спектроскопии или слишком малого размера доступных кристаллов. Естественным образом это открывает новые возможности в материаловедении и физике высоких давлений. НРПИ успешно применялось для самых разных классов материалов, варьирующих от квантовых жидкостей и биологических макромолекулярных агрегатов до металлов, полупроводников и высокотемпературных сверхпроводников.

В некоторых важных аспектах НРПИ, однако, остаются проблемы, связанные как с формализацией, так и с количественным

рассмотрением – что касается, в частности, разрешения в обратном пространстве, рассеяния на поликристаллах, эффектов текстуры и т.п. Практически не рассматривались и такие на первый взгляд очевидные комбинации, как *ab initio* расчет – НРРИ на поликристалле, НРРИ на монокристалле – тепловое диффузное рассеяние, *ab initio* расчет – тепловое диффузное рассеяние, хотя выигрыш несомненен во всех этих случаях.

Методом НРРИ может исследоваться широкий круг кристаллических материалов в форме моно- и поликристаллов, использующихся в качестве материалов электронной техники или рассматривающихся в качестве перспективных кандидатов в таковые. В настоящем пособии рассматриваются результаты исследования такого рода материалов, и особое внимание уделяется методологическому аспекту метода неупругого рассеяния рентгеновского излучения как инструмента исследований динамики решетки, разработке и экспериментальному подтверждению новых подходов к извлечению полезной информации.

Основное внимание уделяется:

- 1) квазидвумерным материалам (графит, гексагональный нитрид бора);
- 2) тонкопленочным материалам (например, AlN), организованным в гетероструктуры – рентгеновские волноводы;
- 3) оксидным материалам с технологически важными свойствами (вюрцит BeO, SiO₂ со структурой рутила, α-кварц);
- 4) металлам с ярко выраженным электрон-фононным взаимодействием (цинк, ванадий);
- 5) переключаемым внешними воздействиями материалам, производных от берлинской лазури;

- 6) теоретическому анализу неупругого рассеяния на монокристаллах (собственно НРРИ и теплового диффузного рассеяния);
- 7) теоретическому и численному анализу неупругого рассеяния на поликристаллах;
- 8) разработке инструментов оптимизации и интерпретации эксперимента на основе теоретических моделей (в том числе. *ab initio*).

Выбор таких объектов и обусловлен тем, что во всех этих системах полезные свойства тесно связаны с динамикой решетки – но информация о динамике решетки крайне фрагментарна и в большинстве случаев не может быть получена традиционными методами (неупругое рассеяние нейтронов). Одновременно выбранный набор объектов позволяет проанализировать новые подходы в использовании НРРИ.

В данной работе очерчен круг возможностей метода НРРИ, проанализированы возможности извлечения информации из поликристаллических спектров НРРИ и распределений интенсивности теплового диффузного рассеяния. Также количественно проанализированы перспективы использования рентгеновских волноводов в фононной спектроскопии.

Приведенные в работе новые данные о динамике решетки представляют большой интерес для понимания свойств ряда рассматриваемых материалов электронной техники, а также в более широком контексте для физики конденсированного состояния, геофизики, механики.

1. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1.1. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

В дальнейшем обсуждении мы полагаем справедливыми квази-гармоническое и адиабатическое приближения.

Первое из этих приближений означает, что в разложении потенциальной энергии по степеням смещений мы ограничиваемся членами второго порядка. При использовании гармонического приближения удастся описать колебания решетки в виде набора невзаимодействующих квазичастиц – фононов. В реальных кристаллах практически всегда наблюдаются отклонения от гармонического приближения, которые в простейшем варианте описываются с помощью применения квазигармонического приближения, подразумевающего введение представления о фонон-фононном взаимодействии, приводящем к перенормировке фононного спектра. Однако само представление колебаний решетки в виде фононного газа сохраняется.

Адиабатическое приближение, в рассматриваемом нами случае означает, что полная волновая функция системы может быть описана в виде произведения двух членов. Первый, из которых характеризует движение ядер, а второй показывает, что электроны движутся так, как если бы ядра были закреплены в своих мгновенных положениях [3]. Такое приближение хорошо работает в случае, когда значения переданной энергии, малы по сравнению с энергиями возбуждений электронов на глубоких уровнях. Именно с таким случаем мы имеем дело, когда рассматриваем энергии фононов.

В этом частном случае динамическая матрица, являющаяся Фурье-преобразованием матрицы силовых констант, полностью описывает состояние фононной системы, включая упругость и решеточный вклад в термодинамику кристалла.

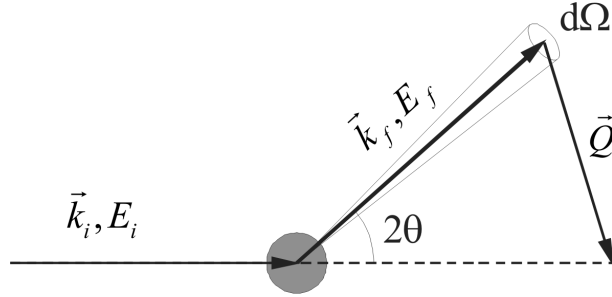


Рис. 1. Кинематика процесса неупругого рассеяния. E_i (E_f) и $\mathbf{k}_i$ ($\mathbf{k}_f$) обозначают энергию и волновой вектор падающего (рассеянного) фотона, 2θ – угол рассеяния. $\mathbf{Q}$ соответствует переданному моменту, $d\Omega$ – телесному углу, в котором детектируются рассеянные фотоны

Процесс неупругого рассеяния схематически представлен на рис. 1. Законы сохранения энергии и момента требуют выполнения условий:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad (1a)$$

$$E = E_i - E_f. \quad (1b)$$

Поскольку изменение энергии пренебрежимо мало по сравнению с энергией падающего фотона, то:

$$Q = 2k_i \sin(\theta). \quad (2)$$

Общее выражение для функции рассеяния $S(Q, E)$ для однофононных процессов принимает следующий вид:

$$S(\mathbf{Q}, E) = \sum_j G(\mathbf{Q}, j) F(E, T, \mathbf{Q}, j), \quad (3)$$

$$G(\mathbf{Q}, j) = \left| \sum_a f_a(\mathbf{Q}) e^{-W_a(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_a} (\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a^j(\mathbf{q})) M_a^{-\frac{1}{2}} \right|^2. \quad (4)$$

Тепловой фактор $F(E, T, \mathbf{Q}, j)$ может быть записан в виде

$$F(E, T, \mathbf{Q}, j) = \frac{1}{E_j(\mathbf{q})} \left[(\langle n(E_j(\mathbf{q}), T) \rangle + 1) \delta(E - E_j(\mathbf{q})) + \langle n(E_j(\mathbf{q}), T) \rangle \delta(E + E_j(\mathbf{q})) \right], \quad (5)$$

где фактор заселенности обозначен как $\langle n(E, T) \rangle = \frac{1}{\exp(\frac{E}{kT}) - 1}$, или же

в виде

$$F(E, T, \mathbf{Q}, j) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{E}{kT}\right)} \frac{1}{E_j(\mathbf{q})} \cdot \left[\delta(E - E_j(\mathbf{q})) - \delta(E + E_j(\mathbf{q})) \right],$$

где $E_j(\mathbf{q})$ – энергия фононной моды j при значении приведенного волнового вектора $\mathbf{q}$; $f_d(Q)$ – атомный фактор рассеяния для атома типа d с массой M_d и фактором Дебая-Валлера $w_d(\mathbf{Q})$, находящегося в положении $\mathbf{r}_d$; $\hat{\sigma}_d^j$ – d -компонент $3N$ -мерного нормированного собственного вектора фононной моды j , определенной в периодических обозначениях $\hat{\sigma}^j(\mathbf{q} + \boldsymbol{\tau}) = \hat{\sigma}^j(\mathbf{q})$, где $\boldsymbol{\tau}$ – произвольный вектор обратной решетки кристалла и $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$ – приведенный переданный волновой вектор. В ходе типичного эксперимента по неупругому рассеянию определяется набор собственных значений (квадратов энергий фононов) динамической матрицы и, как правило, достаточно ограниченная информация о собственных векторах.

Следует отметить, что наличие зависимости атомного фактора рассеяния от переданного волнового вектора Q приводит к принципиальному отличию зависимости интенсивности рассеяния от Q ($I(Q)$) для случаев неупругого рассеяния нейтронов и НРРИ. В первом случае пренебрегая фактором Дебая-Валлера мы получаем рост интенсивности по закону Q^2 – см формулу 4. В тоже время быстрый спад $f_d(Q)$ на больших Q приводит к возникновению насыщения или максимума в зависимости Q ($I(Q)$). Помимо спада $f_d(Q)$ с ростом Q для рентгеновского излучения, линейно поляризованного в горизонтальной плоскости рассеяния, следует учитывать поляризационный фактор $\cos^2(\theta_s)$.

На рисунке 1, а приведены зависимости $f(Q) \cdot Q^2$ и $f(Q) \cdot Q \cos^2(\theta_s)^2$, описывающие изменение интенсивности рассеяния при росте Q , без учета (вертикальная геометрия рассеяния) и с учетом (горизонтальная геометрия рассеяния) поляризационного фактора. В области больших переданных волновых векторов наблюдается значительное превышение интенсивности для случая вертикальной

геометрии рассеяния. Сложность технической реализации такой схемы приводит к тому, что она осуществлена только на приборе BL35XU в SPring-8 для режима низкого импульсного разрешения.

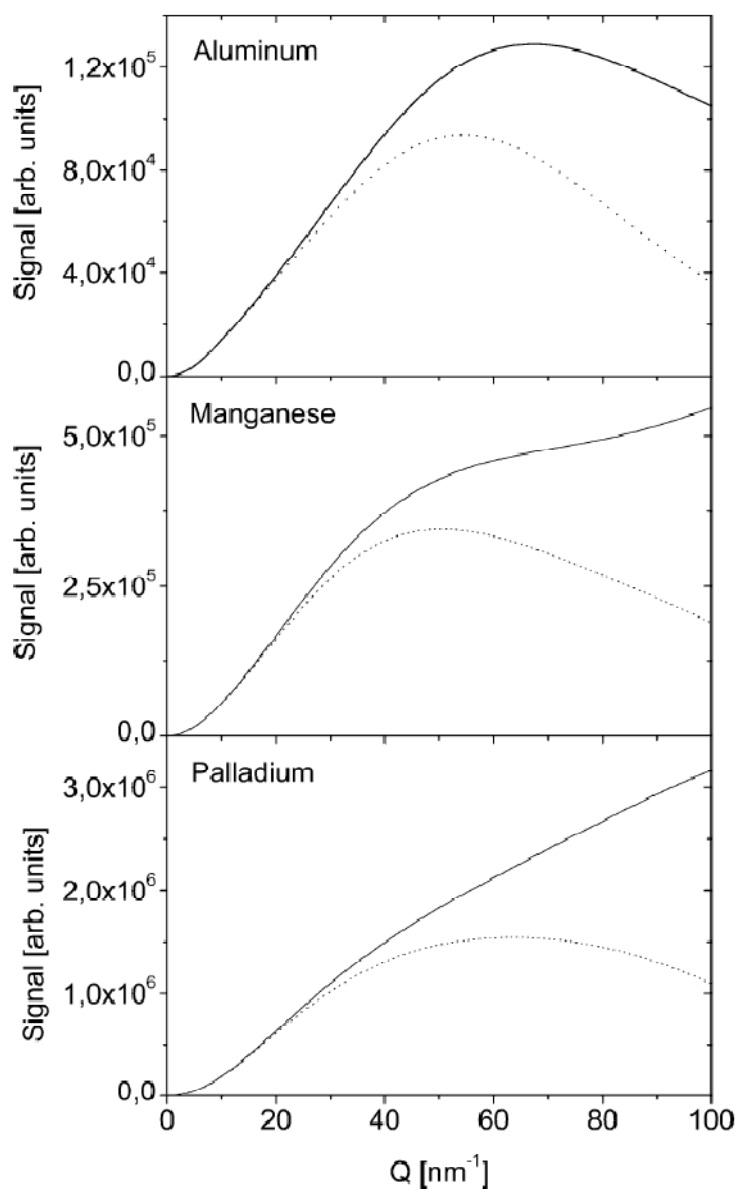


Рис. 1, а. Изображены графики функций в зависимости от переданного импульса Q при энергии 22 кэВ: сплошной линией – $(f(Q) \cdot Q)^2$, пунктирной линией – $(f(Q) \cdot Q)^2 \cdot \cos^2(\theta_s)$

1.2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Все существующие инструменты для НРРИ основаны на схеме трехосного спектрометра, разработанного Брокгаузом для нейтронного рассеяния. Три оси соответствуют монохроматору с очень высоким энергетическим разрешением (первая ось), гониостату с образцом (вторая ось) и кристаллу-анализатору (третья ось).

Рассмотрим кратко вопрос о разрешении спектрометра НРРИ. Можно выделить два вклада в энергетическую ширину спектра отраженного от кристалла монохроматора (или анализатора) $\Delta E/E$.

$\Delta E/E = \Delta d/d + \text{ctg} \theta \Delta \Theta_B$ Первый член характеризует наличие в кристалле упругих деформаций. В случае практически идеального кристалла (например идеальный Si) первый член заменяется выражением $d/\pi \Lambda_{\text{ext}}$, где d – используемое межплоскостное отражение кристалла, а Λ_{ext} – длина первичной экстинкции, полученная на основе. Λ_{ext} растет с увеличением порядка дифракции. Для достижения хорошей разрешающей способности необходимо использовать брэгговские отражения высоких порядков.

Второй член $\text{ctg} \theta \Delta \Theta_B$ – определяется геометрией эксперимента. В геометрии классического трехосного спектрометра мы обычно имеем дело с углами, для которых $\text{ctg}(\Theta_B) \approx 1$, следовательно, для отражений высокого порядка с $(\Delta E/E)_h \approx 10^{-8}$ соответствующее расхождение пучка должно иметь порядок нанорадан, а это недостижимо для источников синхротронного излучения третьего поколения. Таким образом, подобная геометрия привела бы к значительному снижению числа фотонов после отражения в кристаллах монохроматора и анализатора в необходимом спектральном диапазоне. Простейшее решение этой проблемы – предельный случай обратного рассеяния, то есть работа с брэгговским углом, близким к 90° . Котангенс такого угла очень мал (для $\Theta_B \approx 89,98^\circ$ $\text{ctg}(\Theta_B) \approx 10^{-4}$). Такой подход позволяет работать с расхождениями пучка на три порядка большими: около 20 мкрад, а

это уже сравнимо с типичными значениями для ондуляторного источника.

Рассмотрим схему спектрометра для исследования НРРИ более детально.

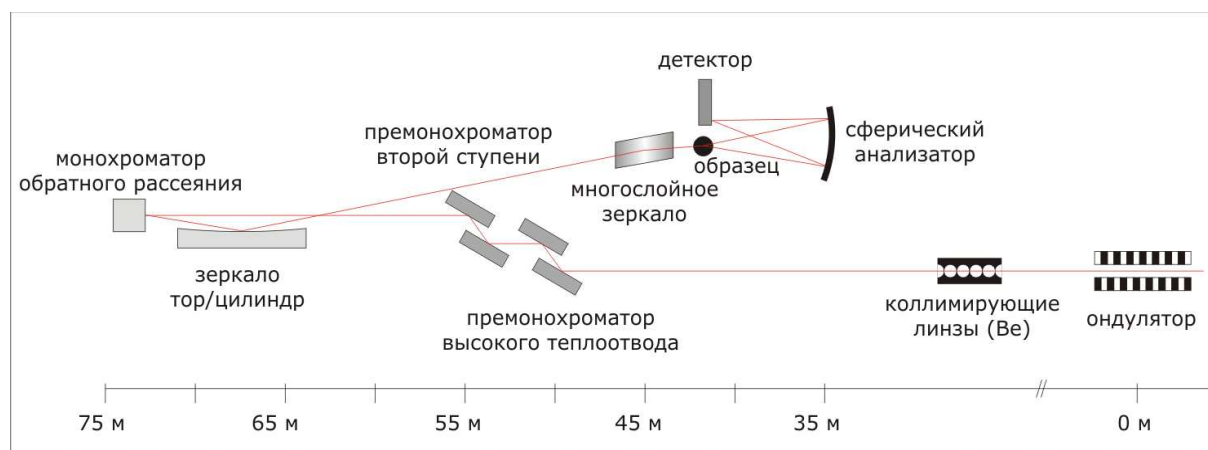


Рис. 2 Принципиальная схема спектрометра неупругого рассеяния ID28/ESRF

Пучок излучения, исходящий из ондулятора, подвергается предварительной монохроматизации при помощи кремниевого или алмазного (111) двухкристального монохроматора с полосой пропускания $\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$. Тепловая нагрузка требует принудительного охлаждения кристалла. Температура кремниевого монохроматора поддерживается на уровне 125K, соответствующей максимуму теплопроводности и минимуму коэффициента теплового расширения. Таким образом, тепловая деформация может поддерживаться ниже предела, за которым имеют место значимые потери в пропускании потока фотонов. В случае алмазного монохроматора водяное охлаждение оказывается вполне адекватным благодаря крайне высокой теплопроводности и низкому коэффициенту поглощения алмаза. Целевое высокое энергетическое разрешение реализуется либо с помощью монохроматора обратного рассеяния, где угол Брэгга крайне близок к 90° (ESRF, SPring-8), либо с помощью многокристальной схемы (APS). Монохроматизированный пучок фокусируется на образце с помощью отражающей и/или преломляющей рентгеновской оптики. Энергия рассеянных

фотонов анализируется при посредстве сферического кремниевого кристалла-анализатора, работающего в геометрии Роуланда и практически в обратном рассеянии (угол Брэгга 89.98°). В большинстве случаев переданный момент задается перемещением анализатора в горизонтальной плоскости. Как правило, спектрометр имеет несколько анализаторов и серия спектров при разных переданных моментах может быть получена одновременно. Фотоны, отраженные анализатором, регистрируются твердотельным детектором с очень низким уровнем шума.

Сканирование по энергии выполняется посредством изменения параметра решетки монохроматора за счет теплового расширения:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta d}{d} = \alpha(T)\Delta T,$$

где $\alpha(T) = \alpha_0(T = 22,5^\circ\text{C}) + \beta\Delta T \text{ [K}^{-1}\text{]}$ – коэффициент теплового расширения кремния, равный $2,58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре. Контроль шага по энергии порядка 0.1 энергетического разрешения, т.е. $\Delta E/E \sim 10^{-9}$, требует контроля температуры монохроматора в пределах 0,5 мК. Ключевые характеристики спектрометра ID28/ESRF сведены в табл. 1, принципиальная схема представлена на рис. 2. Следует обратить внимание, что за счет отмечавшегося выше роста экстинкционной длины, с увеличением порядка отражения, разрешение спектрометра повышается при увеличении энергии падающего излучения.

Таблица 1

Характеристики спектрометра ID28/ESRF в основных режимах эксплуатации.

Отражение (Si)	(8 8 8)	(9 9 9)	(11 11 11)	(13 13 13)
Длина волны [Å]	0,7839	0,6968	0,5701	0,4824
Энергия [эВ]	15816	17793	21747	25701
$Q_{\max}$ [нм ⁻¹]	67,7	76,2	93,2	110
Разрешение	6,0	3,0	1,7	1,3

(мэВ)				
-------	--	--	--	--

Основные режимы работы спектрометра ID28/ESRF предусматривают фокусировку пучка до размера $250 \times 100 \text{ мкм}^2$ либо $30 \times 60 \text{ мкм}^2$, в зависимости от размера образца и используемого дополнительного оборудования (ячейки высокого давления, приставка для рассеяния с поверхности и др.).

2. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

Рассмотренные выше кинематические ограничения неупругого рассеяния нейтронов теряют важность в случае монокристаллов, так трансляционная инвариантность позволяет изучать акустические фононы за пределами зоны Бриллюэна, центрированной в $Q = 0$. С другой стороны, если кристаллы достаточного размера не могут быть выращены, либо сечения рассеяния для нейтронов особенно неблагоприятны, НРПИ зачастую в состоянии решить проблему.

2.1. УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРАЙНЕ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ГРАФИТ И ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ НИТРИД БОРА

Несмотря на большое технологическое значение графита и гексагонального BN (далее h-BN), в том числе как строительного элемента интеркалятов и наноструктурированных композитов, до последнего времени не существовало полного и надежного набора данных по их упругим характеристикам. Связано это, с одной стороны, с недоступностью достаточно больших качественных кристаллов, что делает применение традиционных методов (распространение ультразвука, механическое нагружение) проблематичным, и, с другой стороны, с большим разбросом результатов численных расчетов.

Экспериментальное определение упругих модулей предоставляет важный набор данных, позволяющий как предсказывать, так и верифицировать упругие свойства производных материалов. Предшествующие данные по упругости графита получены исключительно на образцах пиролитического графита, для которого ось a кристаллитов случайно ориентирована перпендикулярно общей (до нескольких десятых градуса) оси c . Разброс данных особенно велик для C_{11} , C_{44} и C_{13} , что отчасти может быть объяснено дефектностью структуры материала. Ситуация для h-BN примерно такая же; доступные данные по упругости получены на пиролитических образцах ультразвуковыми измерениями, и косвенно оценены из теплопроводности.

С теоретической точки зрения, обе системы достаточно сложны для моделирования, так как два разных типа межатомного связывания должны быть учтены: чрезвычайно сильное ковалентное sp^2 внутрислоевое и слабое Ван-дер-Ваальсово межслоевое взаимодействие. Таким образом, неудивительно, что доступные *ab initio* расчеты страдают большим разбросом значений упругих модулей.

НРРИ позволяет обойти вопрос размера образцов, критичный для нейтронного рассеяния и, в сравнении с ультразвуковыми методами, нечувствителен к дефектной структуре материала, поскольку сигнал областей когерентного рассеяния доминантен. Первые экспериментальные измерения оптических фононов в графите (помимо центра зоны) были выполнены именно методом НРРИ. Использувавшиеся в данном исследовании образцы представляли собой пластинчатые кристаллы размером порядка $0.5 \times 0.5 \times 0.1$ мм³.

Упругие модули могут быть получены из набора скоростей звука, в свою очередь полученных из начального наклона дисперсии акустических фононов распространяющихся вдоль определенного набора направлений (в большинстве своем высокосимметричных).

Скорости звука и упругие модули связаны уравнением Кристоффеля [3]

$$|\Lambda - V^2| = 0, \Lambda_{jk} = \frac{1}{\rho} C_{ijkl} n_i n_j, \quad (6)$$

где $\mathbf{C}$ – упругий тензор; ρ – плотность и $\mathbf{n}$ – единичный вектор, коллинеарный с вектором фазовой скорости.

На рис. 3 приведены примеры экспериментальных НРРИ спектров. В типичных случаях от 2-х до 5-ти спектров регистрировались вдоль выбранного кристаллографического направления. Используемая для подгонки модельная функция состоит из упругой линии в форме лоренциана и необходимого количества пар лоренцианов, соответствующих созданию и аннигиляции фононов; соответствующие стоксово и антистоксово рассеяния связаны условием детального равновесия. Модельная функция затем сворачивается с экспериментальной функцией разрешения либо ее приближенным описанием в форме псевдо-Войта.

Начальный наклон акустической ветки дисперсии вычислялся из параметров подгонки соответствующей функции в области малых приведенных переданных моментов $\mathbf{q}$, в большинстве ситуаций линейной или синусоидальной $E(q) = A \cdot \sin(\pi q/B)$ – синусоидальная дисперсия формально эквивалентна межатомным взаимодействиям, ограниченным ближайшими соседями. Однако, слоистая структура рассматриваемых кристаллов и их упругая анизотропия приводят к тому, что, например, поперечная акустическая ветвь с направлением распространения $[1\ 1\ 0]$ и поляризацией вдоль оси c $TA[110]_{\langle 001 \rangle}$ (здесь и далее направление поляризации, если необходимо, приводится в виде нижнего индекса) в области малых q имеет параболический вклад: $\omega^2 = Cq^2 + Dq^4$; начальный наклон соответственно равен $\sqrt{C}$.

Следующим следствием крайне высокой упругой анизотропии является необходимость учета разрешения по переданному моменту $\mathbf{q}$, задаваемого телесным углом анализатора. Нами была предложена и успешно опробована итерационная процедура коррекции. На каждом

этапе, исходя из приближенных упругих модулей, рассчитываются поправочные коэффициенты, связывающие теоретическую энергию фонона с результатом, полученным в процессе интегрирования по экспонируемой поверхности анализатора. Полученные поправки применяются поточно к экспериментальным данным. Приближенный динамический структурный фактор рассчитывается исходя из собственных векторов и собственных значений уравнения Кристоффеля: $G(\mathbf{Q}, j) \propto |\hat{\mathbf{e}}_j(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{Q}|^2$. На практике уже вторая итерация дает пренебрежимо малые поправки. Необходимость применения поправок иллюстрируется тем фактом, что в неудачно выбранной геометрии рассеяния их величина может достигать 40%.

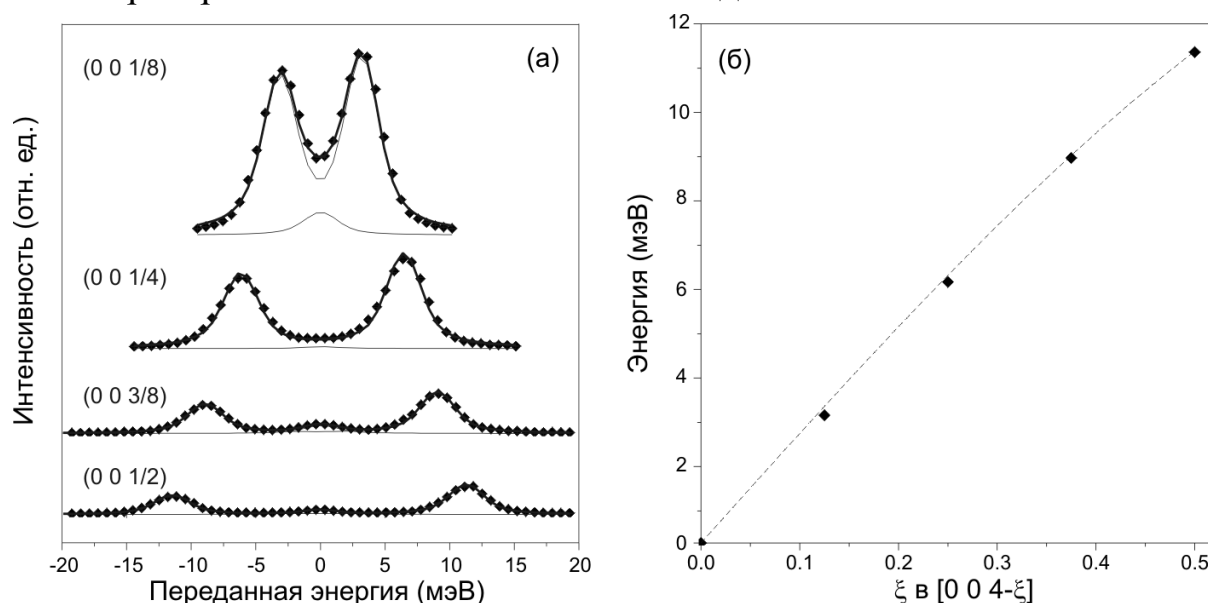


Рис. 3 (а) Примеры спектров НРРИ для LA [0 0 1] ветви графита при указанных значениях $\mathbf{q}$ (приведены в векторах обратной решетки). (б) LA [0 0 1] дисперсия: экспериментальные точки и подгоночная функция (пунктир).

Экспериментальные данные показаны (рис.3, а) вместе с результатами подгонки (тонкие сплошные линии соответствуют отдельным компонентам, жирная сплошная линия – суммарная функция). Спектры смещены по вертикальной оси для удобства представления, масштаб шкалы соблюден. Время накопления сигнала в каждой точке по энергии 40 с.

Набор упругих модулей, полученный самосогласованным образом из наших экспериментальных данных, приведен в табл. 2; соответствующее распределение скоростей по направлениям вместе с экспериментально наблюдавшимися скоростями представлено в полярной системе на рис. 4. C_{13} достаточно плохо определен в столь анизотропных системах, но можно надежно утверждать, что его значение слабо отличается от нуля. В сравнении с h-BN, все упругие модули графита систематически выше, за исключением заметно более низкого C_{44} . Подобное исключение, по-видимому, объясняется дополнительным электростатическим взаимодействием слоев BN.

Таблица 2

Сопоставление результатов данной работы с предшествовавшими экспериментальными и теоретическими результатами. Все значения приведены в ГПа.

Графит							
Упругий модуль	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B
наст. эксп.	1109(16)	139(36)	0(3)	38,7(7)	5,0(3)	485(10)	36,4(11)
пред. эксп.	1440(200) ^a 1060(20) ^d	180(20) ^d	15(5) ^d -51(6) ^d	37.1(5) ^a 36,5(10) ^d	4.6(2) ^a 5,05(35) ^b 4,0(4) ^d	460 ^a 440(20) ^d	33,8(30) ^c
теор.	C ₁₁ +C ₁₂ = 1280 ^e , C ₁₁ +C ₁₂ = 1283, 976, 1235, 1230 ^f		-0,5 ^e -2,8 - 0,46 - 4.6 ^g	40.8 ^e 29; 2,4; 1,9; 45,; 29,5; 42,2 ^g 0,8; 30,4 ^h	4,5; 3,9 ^f		38,3 ^e 28,7 ^f 27,8; 2,4 1,9; 41.2 ^g
Гексагональный BN							
Упругий модуль	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B
наст. эксп.	811(12)	169(24)	0(3)	27,0(5)	7,7(5)	321(6)	25,.6(8)
пред.	750 ^k	150 ^k		32 ^k	3 ^l	300	36.7 ^m

эксп.							
теор.	802,5 ^н 951,5 ^о	267,5 ^н 169,2 ^о	3,0 ^н 2,5 ^о	31,2 ^н 28,2 ^о	3,0 ^н	267,5 ^н 391,15 ^о	29,8 ^н 27,07 ^о

^аINS, ^ббриллюэновское рассеяние света, ^сXRD, ^дультразвук + звуковой резонанс + статическое нагружение, ^{е,ф,г,х}*ab initio* расчеты, ^культразвук, ^лтеплопроводность, ^мXRD, ^нэмпирическая модель, ^о*ab initio* расчет.

Можно видеть, что упругие модули, полученные при посредстве НРПИ, как правило, выше, чем полученные из ультразвуковых данных. Наиболее вероятная причина этого – чувствительность макроскопических методов к дефектам кристалла. Таким образом, НРПИ предоставляет верхний предел упругих модулей, который макроскопически мог бы реализоваться в бездефектном кристалле.

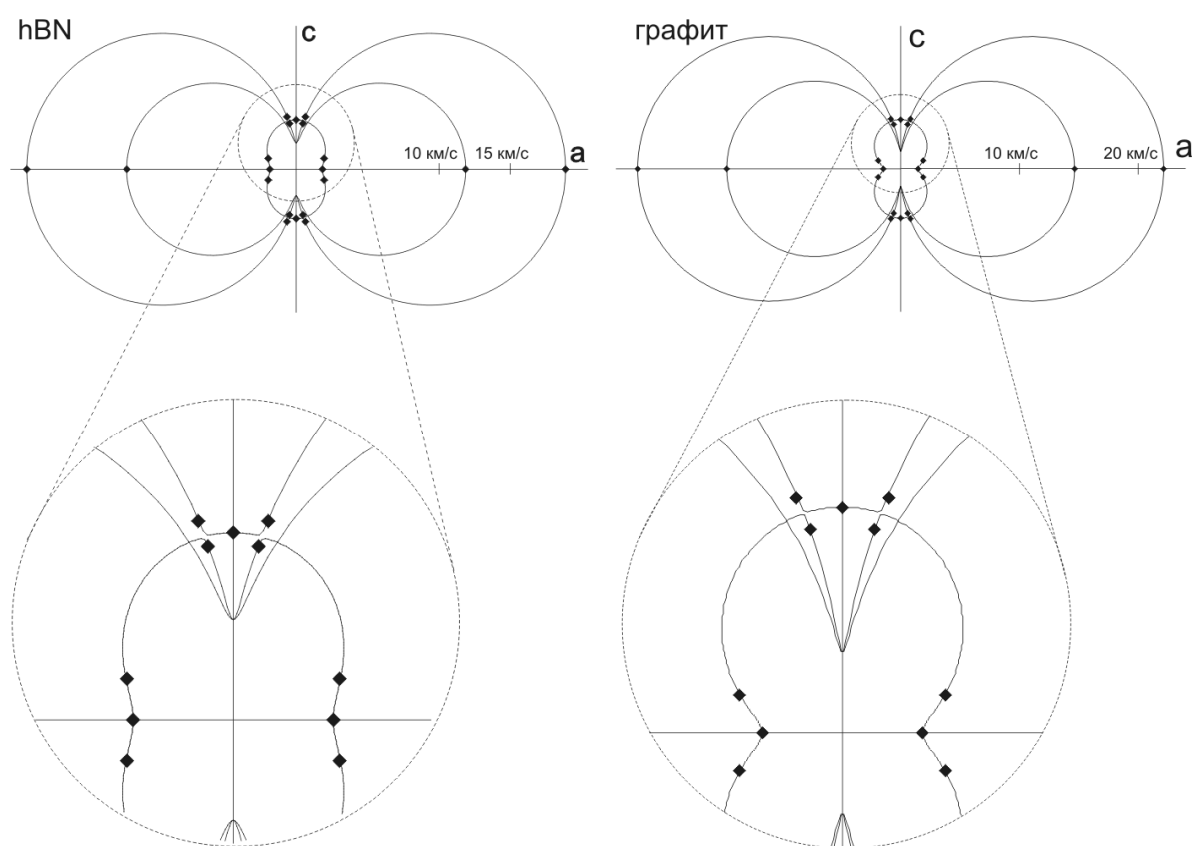


Рис. 4. Распределение скоростей звука как функция полярного угла в h-BN и графите (*a-c* плоскость): экспериментальные данные (символы) и расчет на основе оптимизированных упругих модулей (линии). Область, отвечающая малым

скоростям, показана с увеличением

Упругие свойства слоистых «предшественников» напрямую связаны с механическими свойствами производных от них нанотрубок. Наше значение $C_{11} = 1,1$ ТПа немедленно задает верхний предел для осевого модуля Юнга углеродных нанотрубок. Экспериментальные значения модуля Юнга для однослойных нанотрубок варьируют от 1,0 до 1,25-1,28 ТПа; таким образом, к последнему набору данных следует относиться с осторожностью. Экспериментальные данные для BN нанотрубок $1,22 \pm 0,24$ ТПа также явно завышены по сравнению с нашими оценками (0,8 ТПа). Недавние теоретические расчеты демонстрируют неплохое согласие с реальностью: 1,09 ТПа and 1,22 ТПа для (6,6) углеродных нанотрубок с использованием *ab initio* подхода и метода сильной связи, соответственно. Мы полагаем, что наши оценки предоставляют надежную базу как для теоретического моделирования, так и для критического анализ экспериментальных данных. Следует помнить, что при рассмотрении «кабеля» из нанотрубок должен учитываться коэффициент упаковки, соответственно для плотноупакованных (10,10) однослойных нанотрубок модуль Юнга уменьшится в $\sim 1,7$ раза – с 1,1 ТПа до 0,6 ТПа. Максимальная прочность таким образом не превысит $\sigma_T \sim 0,1E \sim 60-70$ ГПа, что заметно ниже ряда оптимистичных оценок.

Дальнейшие исследования позволили нам получить близкие к полным описания динамики решетки графита и гексагонального нитрида бора, включая сильное электрон-фононное взаимодействие в графите.

2.2. СИСТЕМА С СИЛЬНОЙ АНГАРМОНИЧНОСТЬЮ: БРОМЕЛЛИТ ВЕО

Бромеллит BeO – единственный из монооксидов щелочных земель, кристаллизующийся в структуре вюрцита, а не в структуре NaCl (Mg , Ca , Sr , Ba), и одновременно самый легкий представитель

кристаллов семейства вюрцита. Помимо этого, материал близок изотопно чистому, так как в природе встречается только один изотоп бериллия, а содержание ^{16}O составляет 99,8%. Многие применения бромеллита связаны с его необычно высокой теплопроводностью ($\sim 3,7$ Вт/см·К при комнатной температуре и 137 Вт/см·К при 45 K), высоким электросопротивлением (прямоугольный полупроводник с шириной запрещенной зоны $\sim 10,63$ eV), высоким модулем объемного сжатия и высокой температурой плавления. Он нашел применения как замедлитель быстрых нейтронов и нейтронный отражатель, а также как в теплоотводах для силовой электроники.

Информация о динамике решетки BeO была ограничена данными спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) поглощения, а также экспериментами по НРН для низколежащих ветвей. Первые исследования методом НРН указывали на присутствие почти бездисперсионной ветви в области низких энергий, впоследствии эта ветвь не наблюдалась. Детальное исследование динамики решетки BeO, как экспериментальное, так и теоретическое, позволило нам разрешить имеющиеся противоречия, а также получить полезную информацию относительно ангармонизма в BeO посредством изучения ширины линии неупругого сигнала как функции переданного момента. В рамках данной деятельности была поставлена задача восстановления полной фононной дисперсии в направлениях высокой симметрии и сопоставления экспериментальных данных с результатами *ab initio* расчетов выполненных кодом ABINIT.

Таблица 3

BeO: Расчетные и экспериментальные структурные параметры и диэлектрические свойства. USP – сверхмягкий потенциал; FLAPW – полнопотенциальный метод линеаризованных расширенных плоских волн (full potential linearized augmented planewave); TM – псевдопотенциалы Troullier-Martins.

Метод	a (Å)	c (Å)	u	$\epsilon_{\infty \perp c}$	$\epsilon_{\infty // c}$
-------	-------	-------	---	-----------------------------	--------------------------

Abinit (TM)	2,7141	4,4209	0,3771	3,0647	3,1236
FLAPW (LDA)	2,6681	4,3461	0,38		
USP (LDA)	2,6459	4,2599	0,377		3,15
USP (GGA)	2,701	4,387	0,3777		
Эксп. (300 K)	2,6979(2)	4,3772(2)	0,378		
Эксп. (300 K)				2,95	2,99

Расчетные параметры решетки, полученные в рамках различных моделей, сопоставлены между собой и экспериментальными значениями в табл. 3. Расхождения в целом невелики, но, как ранее уже отмечалось во многих случаях, приближение локальной плотности (LDA) в расчете с использованием плоских волн завышает размеры ячейки, тогда как другие базисы в том же приближении приводят к занижению параметров. Наш расчет расходится с экспериментальными данными не более чем на 1%; согласие диэлектрических параметров также более чем удовлетворительно.

Исследования методом НРПИ проводились с энергетическим разрешением в 3 мэВ и 6 мэВ и были дополнены спектроскопией КР. Спектры КР были получены с использованием спектрометра Renishaw inVia, адаптированного для дистанционных измерений. Спектрометр экипирован двумя сменными лазерами с длиной волны 532 нм (зеленых) и 785 нм (красный/ближний инфракрасный). Оптическая схема включает дифракционные решетки с периодом 1800 мм^{-1} для длины волны 532 нм и периодом 1200 мм^{-1} для длины волны 785 нм. Спектрометр использовался в геометрии обратного рассеяния; измерения на BeO проводились с зеленым лазером.

Фононы с энергией, превышающей 20 мэВ, исследовались с энергетическим разрешением 6 мэВ. Высокая эффективность рассеяния позволила сократить время накопления сигнала до 15 с на точку даже для высоколежащих оптических фононов (рис. 5). Размер области кристалла с низкой мозаичностью, использованной для измерений, составлял $\sim 1 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$.

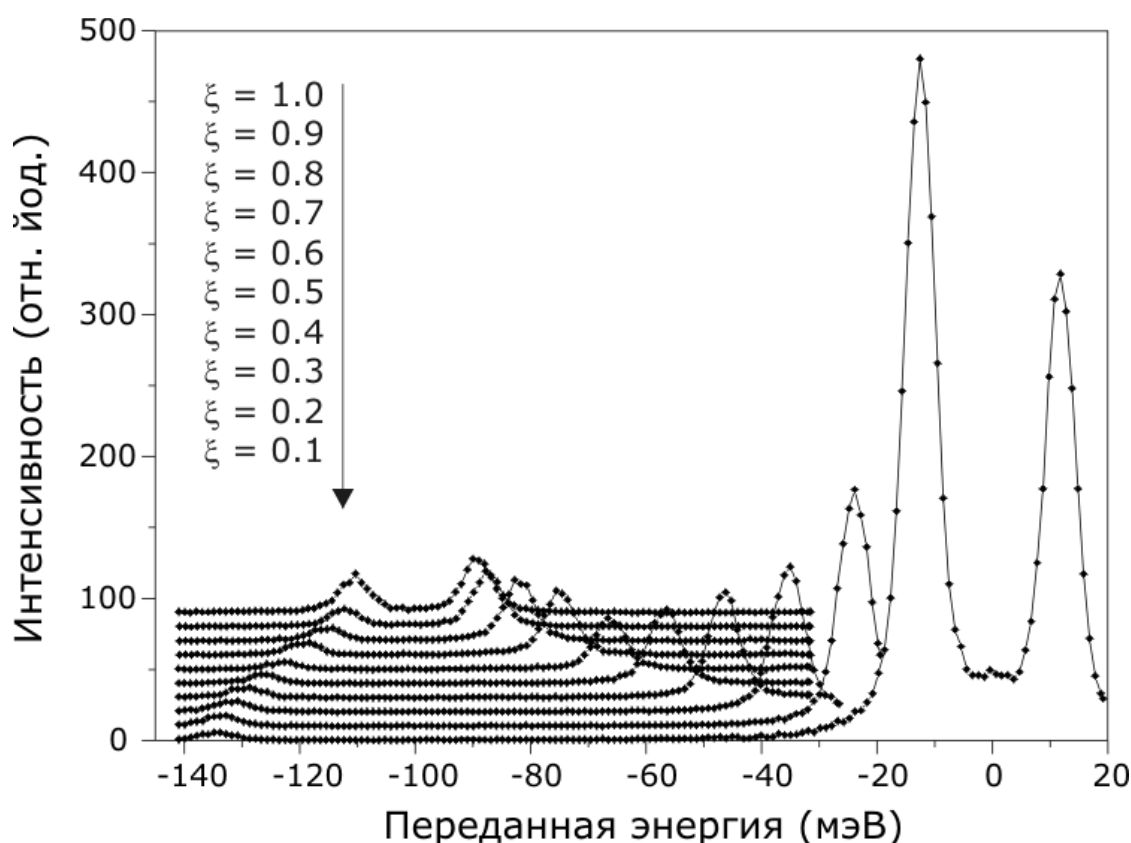


Рис.5 Спектры НРПИ для продольных акустических (LA) и продольных оптических (LO) фононов BeO, распространяющихся в направлении Г-А, при указанных переданных моментах $(0\ 0\ 2+\xi)$, заданных в параметрах обратной решетки

Спектры на рис. 5 смещены по вертикальной оси для удобства представления с сохранением масштаба. Наличие 12-ти ветвей фононной дисперсии требует тщательного выбора геометрии рассеяния как для эффективного проведения собственно измерений, так и для верного интерпретирования полученных данных, в частности сортировки наблюдаемых фононов по ветвям. Результаты расчета кодом ABINIT, а именно собственные значения и собственные вектора динамической матрицы, были интегрированы в разработанный автором в среде Mathcad[®] скрипт, позволяющий выбрать переданный момент, обеспечивающий максимальную интенсивность данной фононной моды при условии хорошего контраста с прочими модами. Скрипт также позволяет строить карты интенсивности в координатах приведенный переданный момент –

энергия. Примеры карт интенсивности с наложенными на них экспериментально наблюдаемыми энергиями фононов даны на рис. 6.

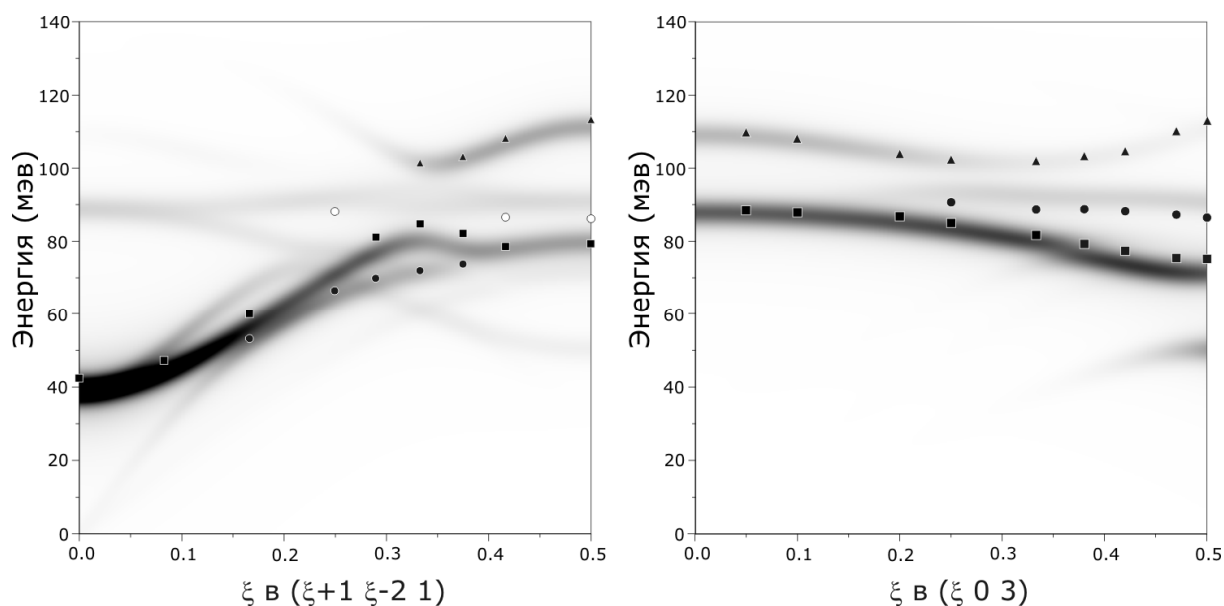


Рис. 6. Расчетные карты интенсивности
в сопоставлении с экспериментально наблюдаемыми
энергиями фононов BeO в областях переданных моментов $\mathbf{Q}$
($\xi+1 \ \xi-2 \ 1$) и ($\xi \ 0 \ 3$) с $0 \leq \xi \leq 0,5$

Большинство ветвей в направлениях высокой симметрии Г-А, Г-М, Г-К-М могут быть разрешены на всем протяжении зоны Бриллюэна, за исключением фрагментов трех ветвей в направлении Г-К-М (рис. 7). Точки, принадлежащие к одной и той же ветви дисперсии, соединены кривыми Безье для облегчения восприятия. Хотя в целом форма дисперсии неплохо воспроизводится расчетом *ab initio*, для ряда низколежащих ветвей расчетные энергии несколько занижены. В какой-то степени это расхождение может быть отнесено на счет использования завышенных по отношению к эксперименту параметров решетки (табл. 3). Мы наблюдаем ряд расхождений качественного порядка:

- 1) предсказанная область расталкивания (anticrossing) ветвей (рис. 7, б; область 1) сдвигается к границе зоны;

2) порядок ветвей в центре зоны Γ заметно изменяется (рис. 7, б; область 2).

Сдвиг области расталкивания ветвей от предсказанного значения подтверждается также данными НРН, хорошо согласующимися с нашими результатами в области низких энергий. Отсутствие бездисперсионной моды в интервале 10-20 мэВ, наблюдавшейся Брюггером и др. подтверждено безоговорочно.

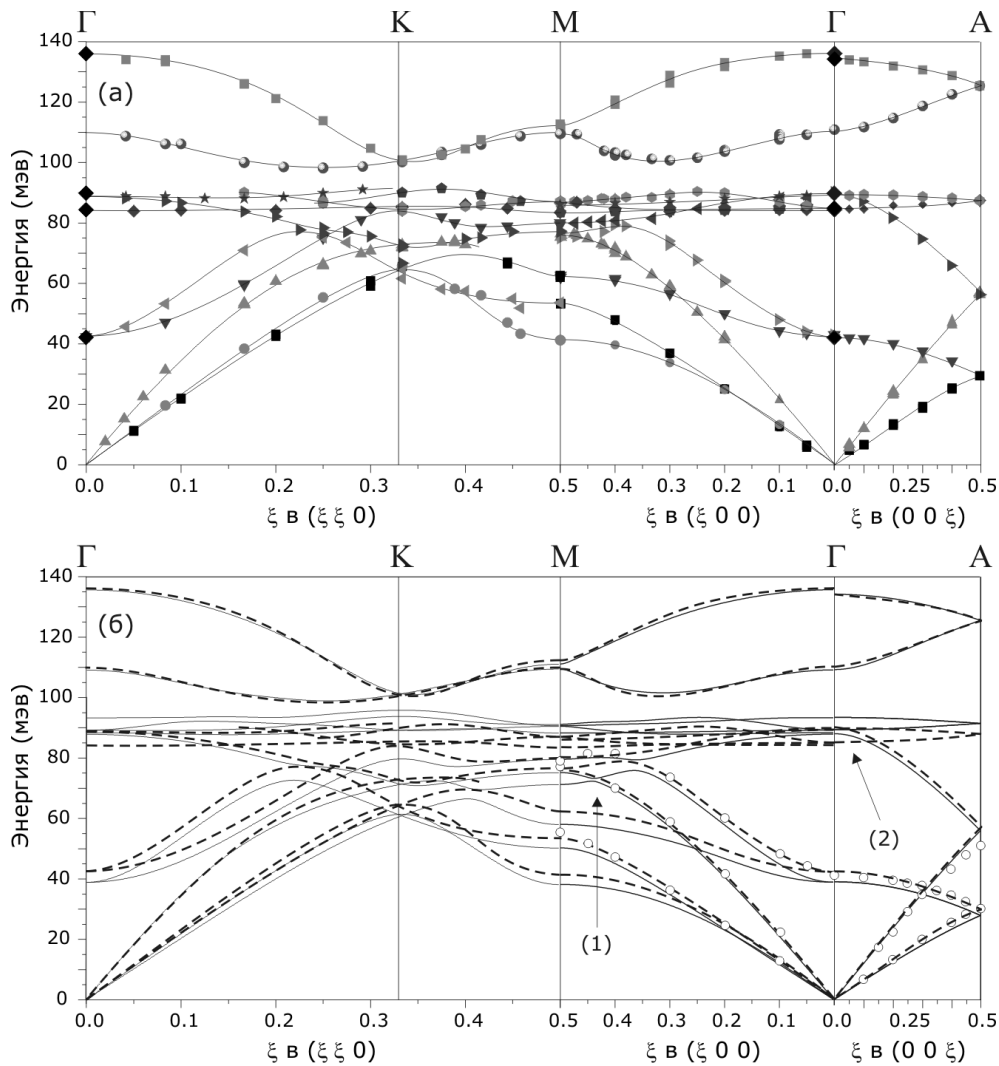


Рис. 7. Фононная дисперсия BeO в направлениях высокой симметрии: (а) экспериментальные данные НРРИ с соединяющими их кривыми Безье; крупные ромбы соответствуют КР (б) сравнение дисперсии, полученной НРРИ (пунктир) с расчетом *ab initio* (сплошные линии) и данными НРН (символы)

Помимо изучения дисперсии фононов мы предприняли более детальное исследование высоколежащих ветвей в направлении Г-А в интервале энергий 110-135 мэВ. Энергетическое разрешение 3 мэВ позволило получить количественную информацию о ширине фононов. Вычисление динамического структурного фактора $G(Q)$ (рис. 8а) по экспериментальным данным потребовало учета рассеивающего объема, фактора поляризации и угловой зависимости эффективности анализаторов. Теоретически вычисленный динамический структурный фактор включает тепловые факторы, полученные в ходе дифракционного эксперимента. Соответствие теории и эксперимента вполне примечательно, хотя некоторые отклонения имеют место при больших ξ (рис. 8, а). Правдоподобное объяснение заключается в том, что в области больших ξ также усиливается ангармонизм. Как следует из ширины линии на рис. 8, б. Корректность расчетов, базирующихся на гармонической модели, соответственно падает. В центре зоны ширина линии оптического фонона с максимальной энергией достигает ~1,7 мэВ при комнатной температуре (данные КР), в хорошем согласии с нашими результатами.

Таблица 4

Фундаментальные частоты КР-активных фононов в BeO (энергии приведены в см^{-1} ; 1 мэВ = 8.065 см^{-1})

Тип моды	Loh и др.	Devanaraya nan и др.	Arguello и др.	Morell и др.	НРРИ.
$E_2(1)$	-	337,6	338	338,5	337,3
$A_1(\text{TO})$	-	679,3	678	-	678
$E_2(2)$	684	684,1	684	684,3	683
$E_1(\text{TO})$	725	723,9	722	-	722,7
$A_1(\text{LO})$	1085	1083,4	1081	1082,2	1080,6
$E_1(\text{LO})$	1095	-	1097	-	1095,6

Еще один аргумент в пользу сильного вклада ангармонизма получен при рассмотрении двухфононной плотности состояния, монотонный рост которой в рассматриваемой области однозначно коррелирует с увеличением ширины линии, как иллюстрирует рис. 8, в.

Чтобы исключить потенциальную возможность того, что ширина линии варьирует от образца к образцу, запись спектров КР была повторена на кристалле, использованном в эксперименте НРРИ; наблюдаемое уширение линий хорошо согласуется с ранее наблюдавшимся. Примеры спектров КР приведены на рис. 8, г. Измерения в двух геометриях рассеяния позволили получить все 6 фундаментальных частот, перечисленных в табл. 4.

Наши измерения в окрестности центра зоны (НРРИ и КР), а также теоретические расчеты хорошо согласуются с работами, выполненными другими методами. Хотя *ab initio* не всегда воспроизводит абсолютные значения, теоретически рассчитанное расщепление E_1-A_1 весьма близко к экспериментально наблюдаемому (5,5 мэВ vs. 4,95 мэВ для ТО и 1,9 мэВ vs. 1,64 мэВ для LO). Расщепление LO-ТО [3] также воспроизводится разумным образом, давая значения $\varepsilon_{zz}^0/\varepsilon_{xx}^\infty = 2,36$ и $\varepsilon_{zz}^0/\varepsilon_{xx}^\infty = 2,06$: соответствующие экспериментальные величины составляют 2,61 и 2,24 соответственно.

Мы можем заключить, что наши данные дополняют доступные ранее (НРН и КР), предоставляя детальное описание динамики BeO. Предложенная *ab initio* модель находится в разумном согласии с экспериментом как в области статических, так и динамических свойств; умеренно значимые отклонения могут исходить из набора использованных псевдопотенциалов. Полученные результаты разрешают существовавшие противоречия в описании динамики решетки бромеллита.

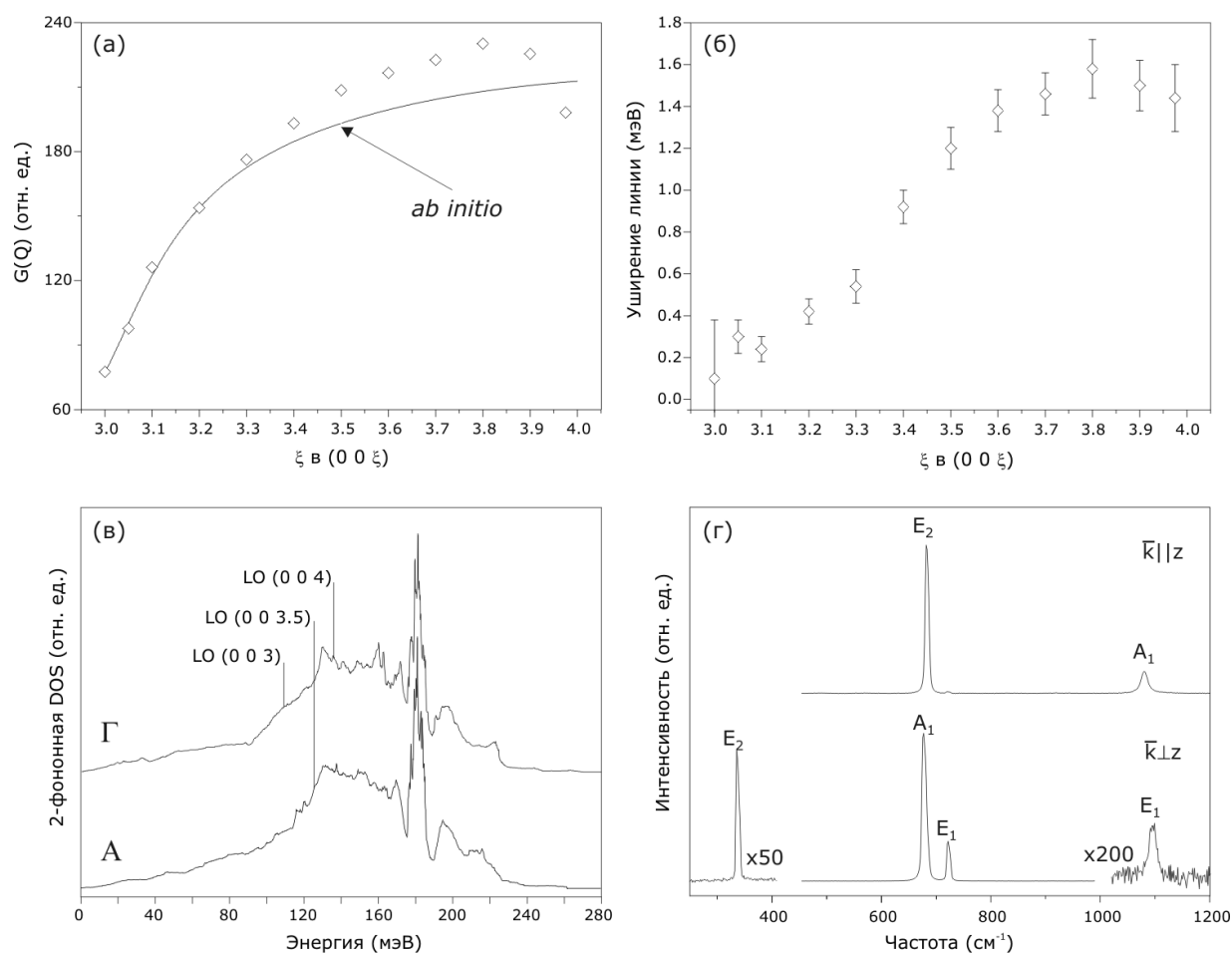


Рис. 8. а) Динамический структурный фактор $G(Q)$ измеренный для LO ветви BeO в направлении Γ -A (символы) в сравнении с расчетом *ab initio* (сплошная линия); б) уширение линии (FWHM) LO фонона в направлении Γ -A; в) *ab initio* расчет двухфононной плотности колебательных состояний (VDOS) (с соответствующими тепловыми заселенностями) для точек Γ и A в сопоставлении с частотами LO фононов в этих точках; г) спектры КР полученные в двух экспериментальных конфигурациях

2.3. СИСТЕМА С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: ВАНАДИЙ

После десятилетий активных экспериментальных и теоретических исследований, в физических свойствах элементарных переходных металлов сохраняется множество интересных проблем.

Среди наиболее ярких примеров в области динамики решетки могут быть упомянуты поиски «отпечатков пальцев» электронных топологических переходов в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой (Zn, Cd, Os). Эти переходы ассоциированы со сменой топологии поверхности Ферми и выражаются в аномалиях в термодинамических и упругих свойствах. Другой пример – относительно высокая температура сверхпроводящего перехода VB элементов – Nb ($T_c = 9,25$ K) и V ($T_c = 5,3$ K), заметно растущая с давлением. До недавнего времени считалось, что V и Nb сохраняют объемно-центрированную кубическую структуру до давлений в сотни ГПа, но в 2006 году переход в структуру с ромбоэдрическим искажением был найден в ванадии при давлении 63-69 ГПа; аномалий в уравнении состояния не обнаружено. В том же интервале давлений имеют место небольшие отклонения в эволюции критической температуры T_c . На основе расчетов динамики решетки предполагается, что понижение симметрии связано со сдвиговой нестабильностью, в свою очередь связанную со смягчением поперечного фонона за счет эффективного внутризонного нестинга поверхности Ферми (направление Г-Н, порядка четверти расстояния до границы зоны).

Кривые фононной дисперсии двух элементов V группы – ниобия и тантала – получены методом НРН, данные же для ванадия практически отсутствуют. Объясняется это тем, что в рассеянии нейтронов ванадием преобладает некогерентный вклад, и использование традиционного трехосного спектрометра становится крайне проблематичным; непосредственно может быть измерена почти исключительно плотность колебательных состояний. Весьма примечателен пример использования теплового диффузного рассеяния (ТДР) рентгеновского излучения для восстановления динамики решетки ванадия: Колелла и Баттерман реконструировали все фононные ветви в направлениях высокой симметрии и смогли разрешить существовавшие противоречия в описании необычного

поведения дисперсии как в ее низкоэнергетической части, так и в области высоких частот. Детальное описание фононных аномалий оказалось невозможным из-за низкого потока фотонов, производимых рентгеновской трубкой. Сегодня, благодаря доступности ярких синхротронных источников и быстрых двумерных детекторов, гораздо более обширные массивы данных могут быть получены за минуты. Тем более удивительно, что недавнее исследование ванадия с использованием ТДР на синхротронном источнике не дало никакой новой информации о динамике решетки.

В нашей работе мы детально исследовали фононную дисперсию ванадия с помощью НРРИ. В противоположность предшествовавшей работе, нам удалось локализовать ранее неизвестные аномалии, довольно сходные с ранее найденными в ниобии и тантале, и связываемыми со специфическими свойствами поверхности Ферми.

На рис. 9 показаны репрезентативные спектры НРРИ в направлении $[0\ 0\ 1]$, полученные с разрешением 3 мэВ.

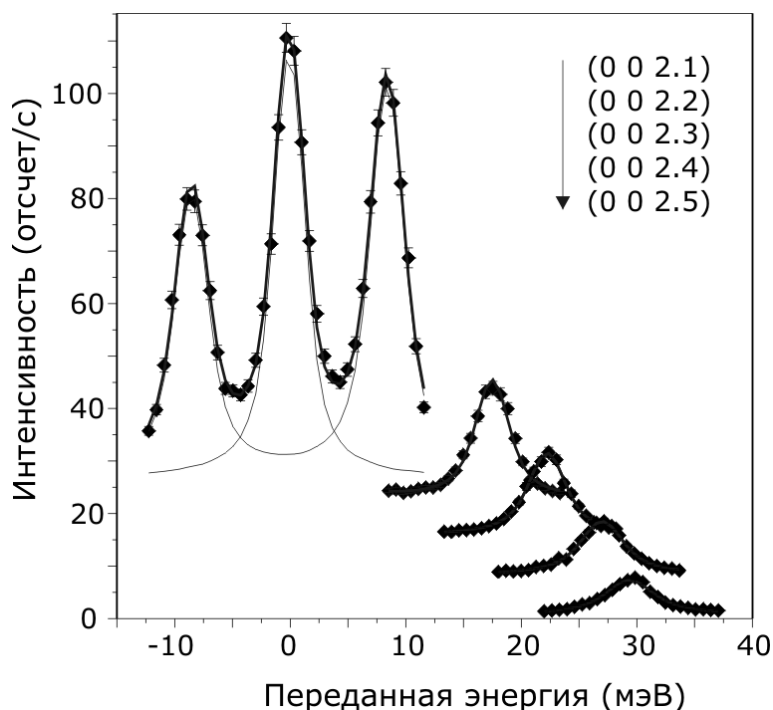


Рис. 9. Выборка спектров НРРИ для LA $[1\ 0\ 0]$ ветви ванадия при указанных переданных моментах Q (приведены в векторах обратной решетки)

Экспериментальные данные показаны вместе с результатами подгонки модельной функцией (тонкие сплошные линии для индивидуальных компонентов и жирная линия для суммы на рис. 9). Спектры смещены по вертикали для удобства визуализации с сохранением шкалы интенсивности. Время накопления сигнала от 15 с до 45 с на точку

Ab initio расчет поверхности Ферми (ПФ) для V и Nb выполнялись с использованием кода *wien2k* [5]. Сходимость к основному электронному состоянию реализована на сетке 27^3 , редуцированной до неприводимого фрагмента зоны Бриллюэна; приближение обобщенного градиента (GGA) применялось со стандартными параметрами. Представление ПФ получено интегрированием собственных значений в интервале ± 18 мэВ по отношению к уровню Ферми E_F . Полученная функция равна единице для волнового вектора, принадлежащего ПФ и быстро затухает с удалением от E_F . Для обсуждения свойств нестинга на ее основе также сгенерирована периодическая автокорреляционная функция¹ соответствующая плотности «spanning» векторов. Автокорреляционная функция естественным образом расходится в центре зоны и ее особенности отражают удовлетворение условия эффективного нестинга между листами ПФ или же внутри листов. Топология *d*-зоны в V и Nb довольно сложна, и упомянутые особенности не слишком ярко выражены, но некоторые из них связаны со вполне определенной геометрией нестинга. Связь с аномалиями фононной дисперсии будет обсуждена далее.

Все фононные ветви в направлениях высокой симметрии были нами восстановлены (рис. 10, а). Длинноволновая часть дисперсии исключительно хорошо совмещается с упругими модулями, измеренными с помощью ультразвукового метода. Дисперсия, полученная ранее при посредстве ТДР, в целом согласуется с нашими данными (рис. 10, б), в частности, изгибание вверх ветвей ТА[100] и

1

TA₂[110]. Заметные расхождения обнаружены только для продольных фононов, распространяющихся в направлении $\langle 111 \rangle$. Оба исследования демонстрируют наличие аномалии дисперсии ветви LA[100] в области $0,55 < \xi < 0,9$ и перегиб ветви LA[110].

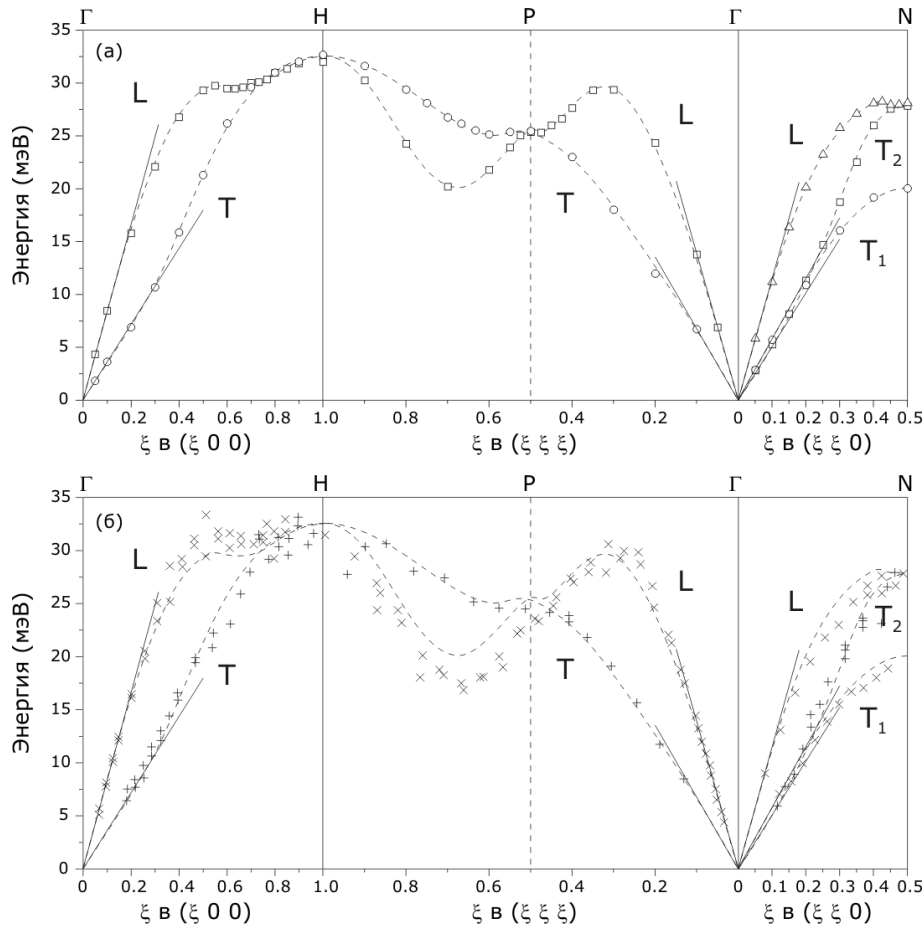


Рис. 10. Фононная дисперсия в ванадии в направлениях высокой симметрии: (а) экспериментальные данные НРРИ с соединяющими их кривыми Безье (пунктир), непрерывные линии соответствуют длинноволновому пределу, полученному из ультразвуковых данных; (б) сравнение экспериментальных данных данной работы (пунктир) с результатами ТДР (символы)

Помимо энергий фононов, была детально изучена эволюция ширины линии продольных фононов, распространяющихся в направлениях Γ -H и Γ -N (рис. 11). Значительное увеличение ширины

линии, до 1,8 мэВ (полуширина на полувысоте, с учетом функции разрешения), имеет место в тех регионах ξ , где дисперсия отклоняется от «нормального» поведения. Заметим, что довольно слабый перегиб продольной ветви вблизи точки N сопровождается очень сильным уширением фонона.

Аномалии поведения фононов могут наблюдаться как отклонения от условной «неискаженной» дисперсии с отключенным электрон-фононным взаимодействием (как правило, в виде смягчения фононов), либо как уширение линий, либо как сумма двух эффектов. «Неискаженная» дисперсия, показанная на рис. 12, отвечает учету взаимодействий только до второй координационной сферы, исключая все дальнедействующие силы. Список выраженных аномалий в ванадии выглядит следующим образом: (1) ТА фонон в направлении Г-Н возле $\xi = 0,24$. Отклонение к высоким частотам подчеркивается смягчением более длинноволновых фононов; объяснялось ранее специфическим внутризонным нестингом. (2) LA фонон вблизи точки N в направлении Г-Н. Ярко выраженное смягчение в широком интервале переданных моментов, сопровождаемое уширением линии в окрестности $\xi = 0,8$ (рис. 11, а). (3) ТА фонон на линии Н-Р в широком интервале отклоняется от синусоидальной дисперсии, отклонение наиболее явно при $0,55 < \xi < 0,8$. (4) В окрестности точки Р вдоль линии Г-Р имеет место перегиб LA ветви. (5) Подобно случаю (1), фонон T1A смягчается с направления Г-Н, приводя к падению скорости звука и появлению параболической компоненты дисперсии. (6) В ближней окрестности точки N LA фонон смягчается скачком с небольшой амплитудой, аномалия ярче выражена в ширине линии (максимум при $\xi = 0,42$) – рис. 11, б.

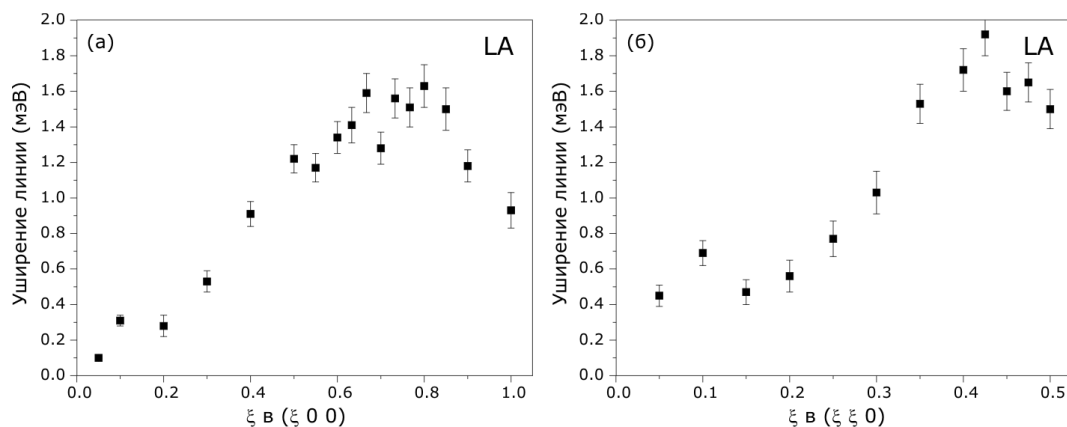


Рис. 11. Уширение линии (полуширина на полувысоте)
продольных фононов в ванадии в направлениях
(а) Г-Н и (б) Г-Н

Рассмотрение опубликованных ранее данных по ниобию указывает на сходство набора аномалий ванадия и ниобия. В дополнение к уже перечисленному списку, выраженная аномалия на линии Г-Р маркирована как (7) на рис. 12, б. Данные, полученные для ванадия (рис. 12, а), позволяют заподозрить аналогичную особенность, но плотность экспериментальных точек не позволяет делать количественные выводы. Аномалии фононной дисперсии тантала (по данным НРИ) имеют также сходный вид, хотя точная локализация аномалий и затруднена, исключая направление Г-Н; в дальнейшем обсуждении фигурируют только ванадий и ниобий.

Автокорреляционная функция, характеризующая эффективность нестинга, как описано выше, представлена на нижних панелях (рис. 12, а, б) для ванадия и ниобия соответственно. Особенности автокорреляционной функции, ассоциированные с фононными аномалиями, помечены серой заливкой; в большинстве случаев привязка особенностей дисперсии к конкретным геометрическим образам нестинга оказалось невозможным.

Автокорреляционная функция расходится при малых переданных моментах. Для ванадия аномалия (1) следует отнести к «плечу» быстро затухающего Г-центрированного пика; наиболее ярко аномалия дисперсии проявляется в области его спада. Аномалия (2)

начинается с острого пика и соответствует региону эффективного нестинга. Протяженность аномалии (3) не позволяет отнести ее к конкретным особенностям автокорреляционной функции. Аномалия (4) снова соответствует быстрому спаду функции. Аномалия (5), аналогично случаю (1), ассоциирована с плечом на Γ -центрированном пике; (6) представлена острым пиком. Аномалия (7) не может быть локализована в ванадии, но в случае ниобия явно коррелирует с пиком автокорреляционной функции.

Подводя итоги, наши *ab initio* расчеты поверхности Ферми демонстрируют определенные корреляции с аномалиями фононной дисперсии, хотя однозначное отнесение, если оно возможно, должно быть поддержано детальными расчетами электрон-фононного взаимодействия, важность которого в данной ситуации очевидна.

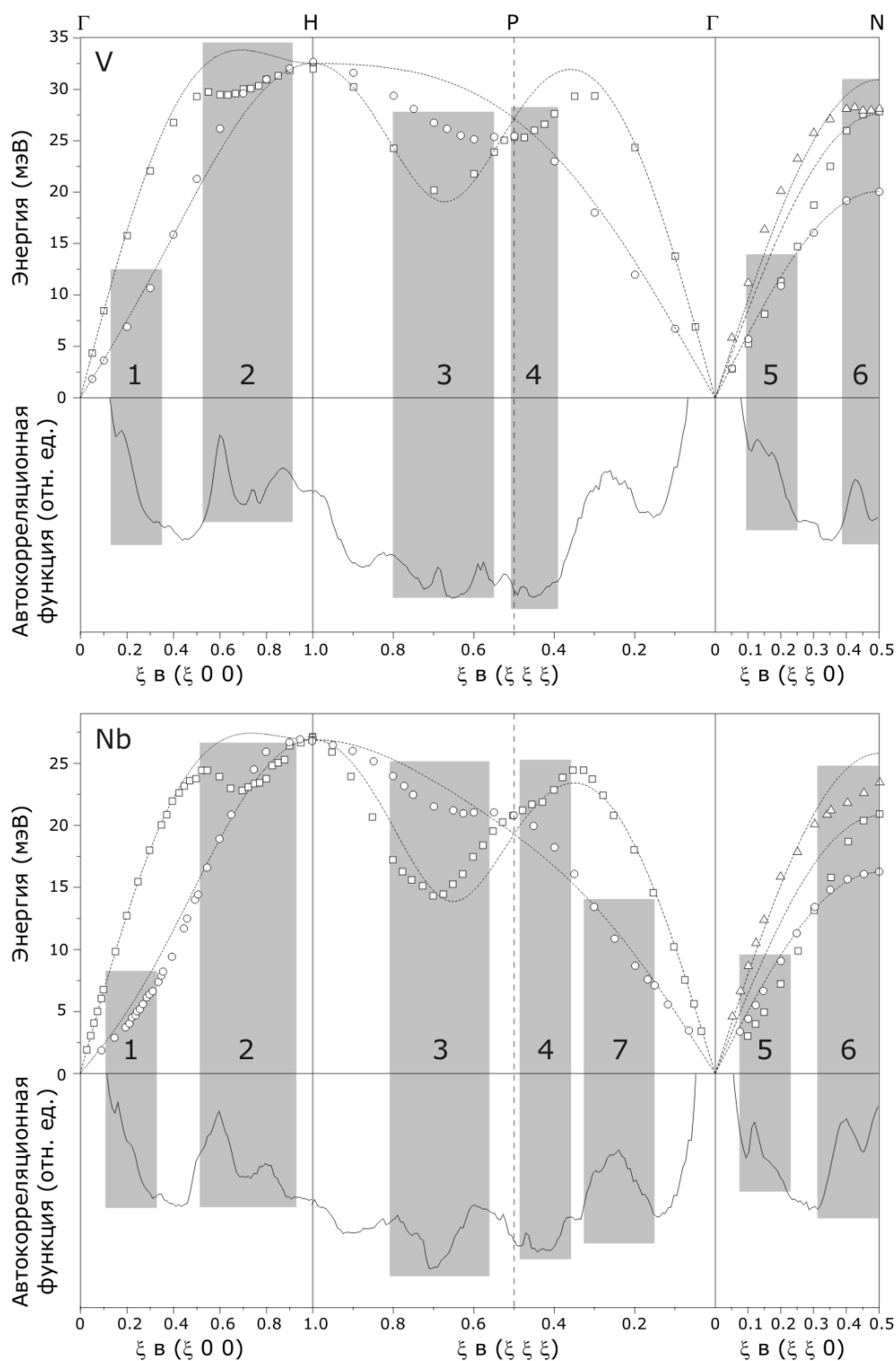


Рис. 12. Фононная дисперсия ванадия и ниобия в направлениях высокой симметрии в сопоставлении с автокорреляционной функцией поверхности Ферми

Пронумерованные области серой заливки ассоциированы с аномалиями дисперсии. Пунктирные линии соответствуют модельной «неискаженной» дисперсии, имитирующей динамику в отсутствие

дальнодействующих взаимодействий. Модельная дисперсия шкалирована в направлении Γ -N (рис. 12).

Наши результаты дополняют имеющиеся данные по динамике решетки элементов группы VB и предоставляют важную отправную точку для последующих экспериментальных работ и теоретических изысканий. Конкретнее, экспериментальные данные и соответствующие расчеты для ванадия являются базисом для последующих исследований под высоким давлением, долженствующих подтвердить предсказанное смягчение поперечных фононов в преддверии структурного фазового перехода. Нынешние возможности метода НРРИ делают такие эксперименты выполнимыми.

2.4. СИСТЕМА С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: ГРАФИТ

Дисперсия фононов графита и графена ранее уже исследовалась методами НРРИ, НРН, резонансного комбинационного рассеяния, и спектроскопией энергетических потерь электронов. Сопоставление первых *ab initio* расчетов с данными НРРИ, выглядело вполне убедительно, и вопрос казался закрытым. Однако, в последние годы графит и графен преподнесли новые сюрпризы - теоретически были предсказаны две коновские аномалии – в точках Γ и K . Связанное с аномалиями описание электрон-фононного взаимодействия, в частности, важно для количественного описания сверхпроводимости в интеркалятах графита, электронного транспорта и резонансного комбинационного рассеяния. Качественно появление коновской аномалии в точке K хорошо описывается посредством DFT, но ее предсказанная величина оказывается гораздо меньше реальной. Для получения количественных оценок необходим корректный учет электрон-электронных корреляций; успешные предсказания электронной структуры графита были получены с использованием GW-аппроксимации (гриновская функция G экранированного

кулоновского взаимодействия W). Параметры электрон-фононного взаимодействия в точке Γ могут быть получены из данных КР и НРРИ, экспериментальные же данные в окрестности точки K оказываются неполными. Выявление тонких деталей фононной дисперсии в этом случае представляет собой деликатную задачу, поскольку три дисперсионные ветви перекрываются в узком диапазоне энергий и энергии должны сильно зависеть от уровня легирования. Двумерное картирование дисперсионных поверхностей графита, впервые реализованное в данной работе, в значительной степени позволяет обойти возникающие проблемы. Оно не только позволило провести правильное отнесение фононных ветвей, но и получить параметры электрон-фононного взаимодействия исключительно на основе эксперимента.

Фононные ветви графита в направлении, перпендикулярном к графеновым слоям, являются практически плоскими в окрестности точки K . Нам удалось продемонстрировать, что в точке K две ветви с LA и LO и ветвь с TO характером являются псевдовырожденными, так как коновская аномалия очень сильно понижает энергию TO ветви. Отнесение фононных мод проводилось прямым сопоставлением измеренных и рассчитанных интенсивностей НРРИ по двумерной карте, что одновременно позволило разделить частично перекрывающиеся моды. Однозначное отнесение ветвей делает возможным определение параметров электрон-фононного взаимодействия.

Измерения НРРИ были проведены на линии ID28 ESRF, на длине волны $\lambda = 0,6968 \text{ \AA}$ с энергетическим разрешением 3 мэВ FWHM и размером фокусированного пучка $30 \times 60 \text{ мкм}^2 \text{ FWHM}$. Разрешение по переданному моменту было зафиксировано на $0,28 \text{ нм}^{-1}$ и $0,84 \text{ нм}^{-1}$ по горизонтали и вертикали соответственно. Девять спектров могут быть записаны одновременно для разных переданных моментов (зазор между соседними анализаторами соответствует

примерно $1,2 \text{ nm}^{-1}$). Образец диаметром порядка 4 мм и толщиной 100 мкм обладал незначительной мозаичностью в плоскости рассеяния ab .

Спектры регистрировались в окрестности узла (010), сдвиг между спектрами примерно соответствовал направлению $\langle 210 \rangle$ (рис. 13, а). Выбор геометрии обусловлен максимальной интенсивностью ТО моды в зоне Бриллюэна, центрированной на (010). Детальное описание использованной системы расчетов приведено в источниках [5] и [6]. На рис. 13, б показаны спектры НРРИ в направлении Γ -К-М. Все они содержат вклады трех фононных мод; анализ формы линий позволяет определить интенсивности и энергии для каждой моды. Расчетные (GW) и экспериментальные соотношения интенсивностей хорошо совпадают, как иллюстрирует рис. 13, с.

Идентификация мод как LA, LO, и TO, строго говоря, действительна только в ближайшей окрестности Γ , но удобна для использования во всей зоне Бриллюэна. Моды LO и LA вырождены в точке К, мода TO очень близка к ним по энергии в той же точке (различие менее 1 мэВ). В этом проявляется заметное рассогласование с предшествующими результатами, и стандартный расчет DFT также не объясняет подобной глубины аномалии.

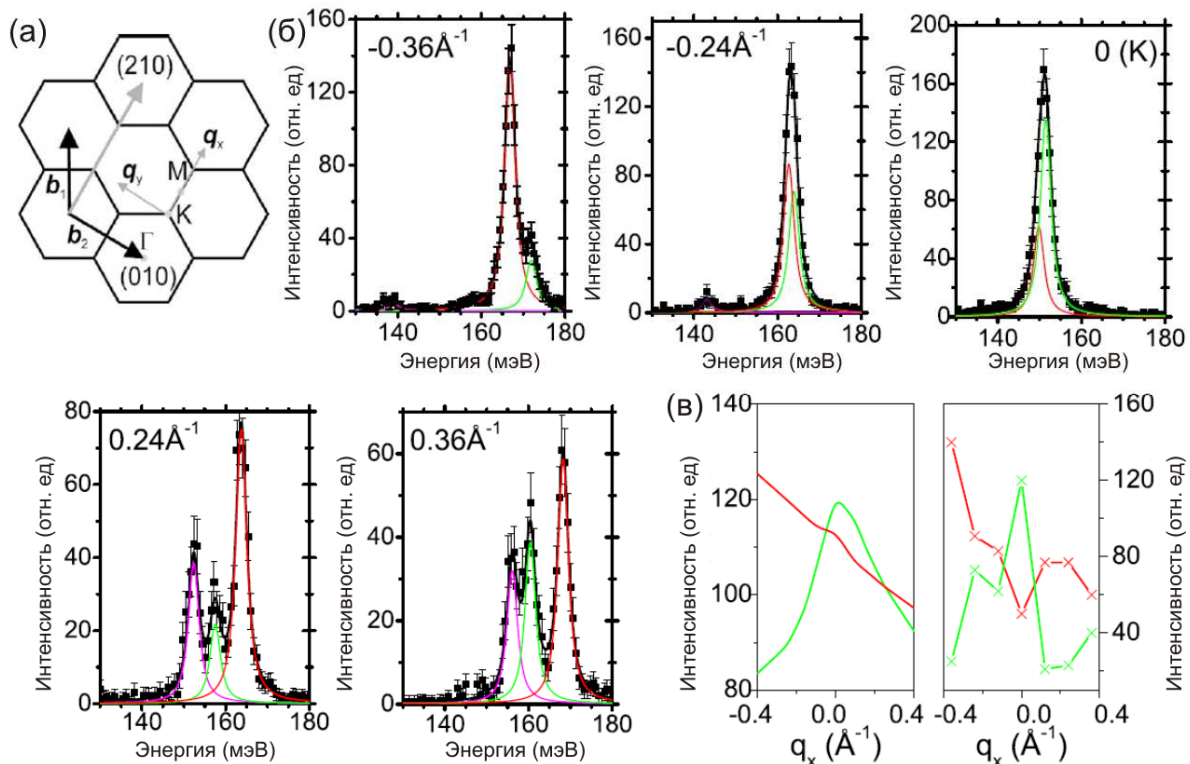


Рис. 13 а) Геометрия рассеяния в эксперименте по НРРИ: запись спектров ведется вдоль направления $\langle 210 \rangle$ вокруг узла (010).
 б) Спектры НРРИ на графите вдоль Γ -К-М. Три фоновные моды описаны лоренцианами, свернутыми с функцией разрешения; приведенные переданные моменты соответствуют расстоянию до К.
 в) Рассчитанные (левая панель) и измеренные (правая панель) интенсивности LO (зеленый) и ТО (красный) фоновных мод.

Набор экспериментальных частот (~ 100 значений) покрывает область с радиусом порядка $0,6 \text{ nm}^{-1}$ вокруг точки К, и приложение операций симметрии увеличивает его плотность еще в 6 раз, что заметно облегчает задачу их однозначной сортировки по соответствующим дисперсионным поверхностям. На рис. 14, а и 14, б показаны экспериментальные частоты вместе с интерполирующими их двумерными сплайнами.

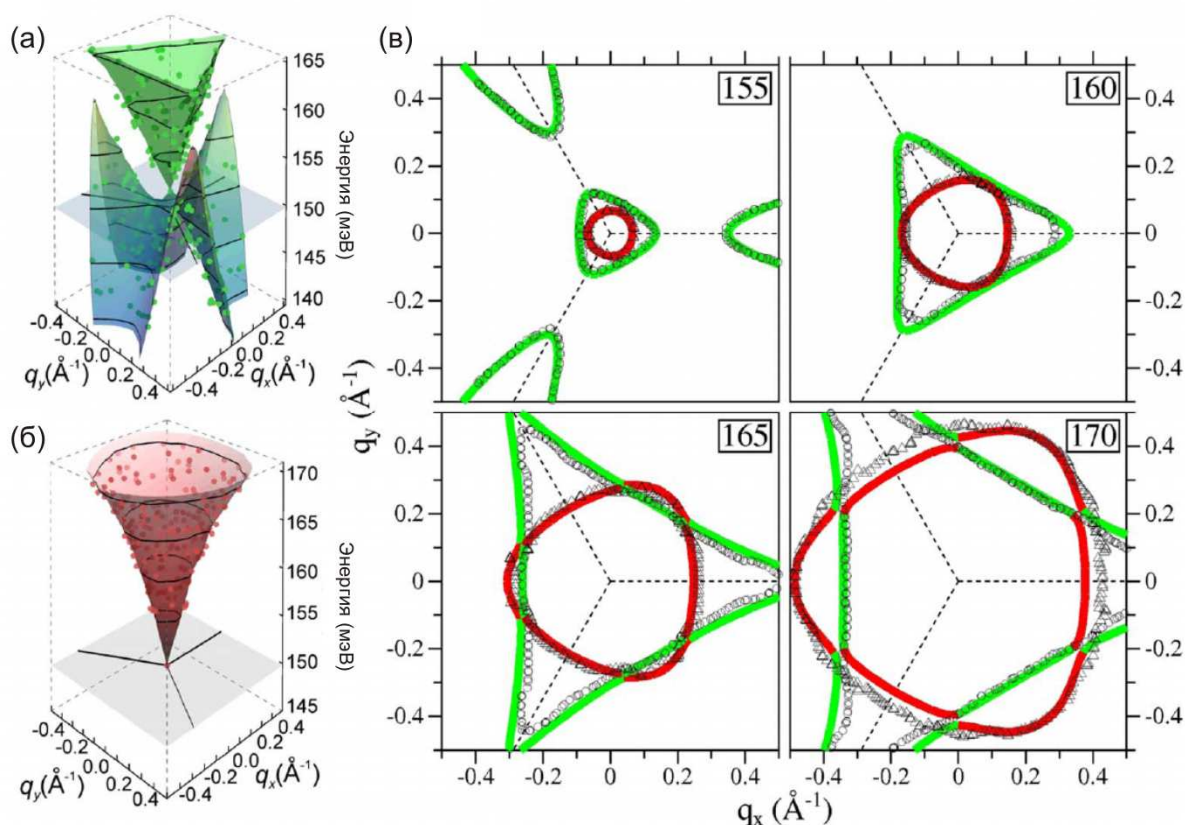


Рис. 14. Интерполированные экспериментально полученные дисперсионные поверхности для а) LO и LA фононов, б) TO фононов - содержит коновскую аномалию. Точки соответствуют экспериментально наблюдаемым энергиям. в) Контуры постоянной энергии интерполированных дисперсионных поверхностей (точки) в сравнении с GW расчетом (линии)

Интерполированные карты использовались в дальнейшем анализе. Трехлучевая складчатость поверхностей LA, LO, и TO проиллюстрирована сечениями постоянной энергии (рис. 14, в) в сопоставлении с расчетами GW. Отличное согласие подтверждает правильность проведенного ранее отнесения мод. Интересно отметить, что складчатость поверхности TO противоположна складчатости поверхности дисперсии электронов, т.е. наклон фононной TO ветви выше в направлении K - M , то для соответствующей электронной дисперсии наклон выше в направлении K - Γ . Малые отклонения поверхности TO от осесимметричной хорошо согласуются с отсутствием угловой

зависимости особенности в спектрах, отвечающей электрон-фононному взаимодействию.

На рис. 15 показана экспериментальная дисперсия фононов в окрестностях K в сравнении с предшествовавшими расчетами DFT и нашими GW-расчетами. Все три ветви почти совпадают в K , LO и TO пересекаются в направлении K - Γ . Как можно видеть, DFT сильно занижает наклон ветви TO и сильно завышает энергию фононов.

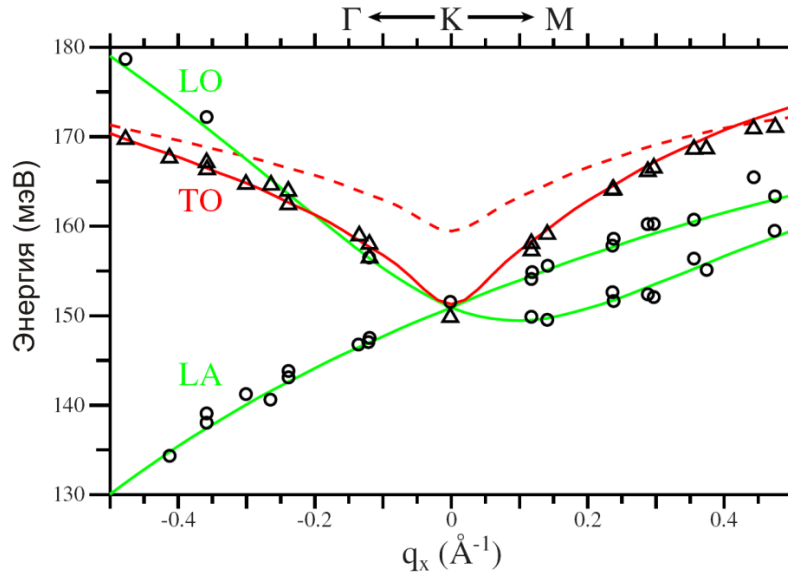


Рис. 15. Дисперсия фононов в графите в направлении $\square$ - K - M .

Непрерывные линии соответствуют GW расчетам,

пунктир отвечает TO ветви согласно DFT расчетам

Из экспериментально определяемого наклона ветви TO в точке K $S_K^{T0} = 73,07 \text{ мЭВ} \cdot \text{\AA}$ может быть рассчитана константа электрон-фононного взаимодействия π -зон $\langle D_K^2 \rangle_F$:

$$\langle D_K^2 \rangle_F = \frac{8S_K^{T0} M \omega_K^{T0} V_F}{\sqrt{3} a_0^2}. \quad (7)$$

Здесь $\hbar \omega_K^{T0} = 149.8 \text{ мЭВ}$, $V_F = 1,05 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ – скорость Ферми; $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ параметр решетки. Полученное значение $\langle D_K^2 \rangle_F = 166 \text{ эВ}^2 \text{\AA}^{-2}$ практически совпадает с рассчитанным по GW модели значением $166 \text{ эВ}^2 \text{\AA}^{-2}$.

Температурная зависимость расщепления LO-TO слабо выражена, при охлаждении от комнатной температуры до 15 K

расщепление увеличивается с $\sim 0,7$ мэВ $\sim 2,2$ мэВ. Проведенные исследования являются взаимоподтверждающими с предшествовавшими фотоэмиссионными (ARPES) измерениями графитовых интеркалятов.

2.5. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МНОГОЛУЧЕВОЙ КОНФИГУРАЦИИ

В большинстве работ по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей неявно предполагается участие в рассеянии единственного вектора обратной решетки. С другой стороны, сфера Эвальда может пересекать более одного узла обратной решетки, и тогда имеет место многолучевая дифракция. Это явление использовалось, например, для решения фазовой проблемы [7] в кристаллографии и для проведения полного поляризационного анализа рентгеновского пучка.

Ниже мы приводим данные по экспериментальному изучению НРРИ на кремнии, демонстрируя, что функция рассеяния $S(\mathbf{Q}, E)$ драматически меняется при переходе от стандартной двухлучевой конфигурации (с одним падающим и одним рассеянным волновыми векторами) к трехлучевой конфигурации.

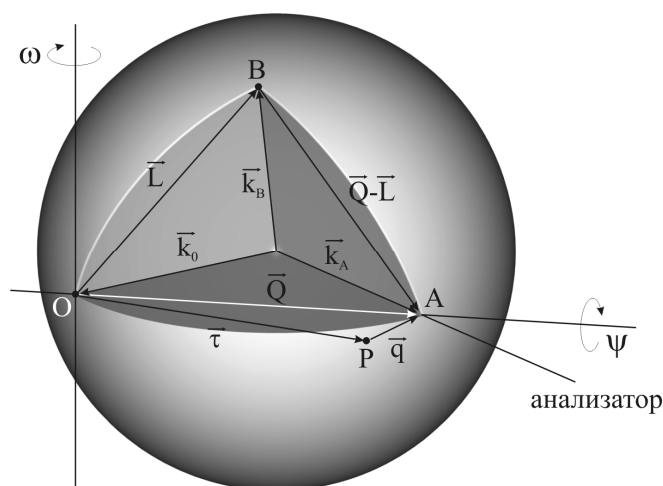


Рис. 16. Геометрия рассеяния в трехлучевой конфигурации

Экспериментальная геометрия переключалась между 3-лучевой и 2-лучевой малым вращением $\psi = 0,01^\circ$ вокруг вектора переданного момента **Q**. Точки О, В и Р – узлы обратной решетки (рис. 16).

Измерения НРПИ были проведены на линии ID28 ESRF, на длине волны $\lambda = 0,6968 \text{ \AA}$ и с энергетическим разрешением 3 мэВ FWHM. Разрешение по переданному моменту было зафиксировано на $0,28 \text{ nm}^{-1}$ и $0,84 \text{ nm}^{-1}$ по горизонтали и вертикали соответственно. Плоскость $(10\bar{1})$ монокристалла кремния была сориентирована в плоскости рассеяния с помощью CCD камеры, окончательная юстировка производилась на пятикружном гониостате.

На рис. 16 показана геометрия рассеяния. Стандартная двухлучевая конфигурация (2BC), состоит из узла обратной решетки P (вектор обратной решетки τ), волнового вектора падающего луча $\mathbf{k}_0$, и волнового вектора рассеянного луча $\mathbf{k}_A$, где $\mathbf{Q} = \tau + \mathbf{q}$. Трехлучевая конфигурация достигается, когда вращение вокруг $\mathbf{Q}$ (угол ψ), приносит на сферу Эвальда второй узел обратной решетки (B , вектор обратной решетки $\mathbf{L} = \mathbf{k}_B - \mathbf{k}_0$). Таким образом, рассеянный вдоль $\mathbf{k}_B$ может служить «первичным пучком» для вектора рассеяния $\mathbf{Q} - \mathbf{L}$. Так как “А” не совпадает с узлом обратной решетки, перенос интенсивности из первичного пучка в $\mathbf{k}_A$ пренебрежимо мал в сравнении с переносом интенсивности из первичного пучка в направлении $\mathbf{k}_B$, и рассеянная в направлении $\mathbf{k}_A$ интенсивность пропорциональна

$$S(\mathbf{Q}, \mathbf{L}, E) = S(\mathbf{Q}, E) + \alpha \cdot S(\mathbf{Q} - \mathbf{L}, E), \quad (8)$$

где α - безразмерный коэффициент отражения рентгеновского луча из направления $\mathbf{k}_0$ в $\mathbf{k}_B$. Второе слагаемое напоминает так называемый *Umweganregung* в «простейшем описании» Реннинера, но включает также энергетическую зависимость сигнала. Результирующая интенсивность таким образом является суммой по двух- и трехлучевой конфигурации, и в определенном смысле может рассматриваться как итог многократного рассеяния.

Спектры НРПИ были получены в трех конфигурациях, описанных ниже:

- 1) Полностью запрещенное отражение.

Отражение (200) кремния является запрещенным полностью и может наблюдаться только в условиях многолучевой дифракции. Выбранная трехлучевая конфигурация:

$$\mathbf{Q} / \mathbf{L} / \mathbf{Q} - \mathbf{L} = (0\ 2 + \xi\ 0) / (11\bar{1}) / (\bar{1}\ 1 + \xi\ 1).$$

Как можно видеть на рис. 17, рассеяние на акустических фононах приобретает заметную интенсивность только в трехлучевой конфигурации, интенсивность же рассеяния на оптических фононах практически не меняется. Когда переданная энергия фиксирована равной энергии акустического фонона, наблюдаемая ширина FWHM ψ -скана равна $\sim 0,004^\circ$. Дисперсия акустических фононов была измерена в окрестности отражения $(0\ 2\ 0)$; полученные энергии крайне близки с ранее определенными при посредстве НРН, как показано на рис. 17, b. Не только сильное рассеяние на акустических фононах вблизи запрещенного отражения является неестественным для стандартных правил отбора, но также и их относительные интенсивности. Так, в двухлучевой конфигурации $(0\ k + \xi\ 0)$ должны наблюдаться только продольные акустические фононы, в трехлучевых же спектрах доминируют поперечные фононы. Причиной этого является неколлинеарность приведенного переданного момента и переданного момента $\mathbf{Q} - \mathbf{L}$ в трехлучевой конфигурации. Так как сечение рассеяния для НРРИ помимо прочего пропорционально скалярному произведению собственного вектора фонона и переданного момента, ненулевая интенсивность достигается и для продольных, и для поперечных акустических фононов. Наблюдаемое соотношение $I(\text{TA})/I(\text{LA})$ весьма близко к оценке из связанного с *Umweganregung*-процессом геометрического фактора $G(\mathbf{Q} - \mathbf{L}, \text{TA})/G(\mathbf{Q} - \mathbf{L}, \text{LA}) \approx 2$, умноженного на соотношение соответствующих тепловых факторов $F(E, T, \mathbf{Q}, \text{TA})/F(E, T, \mathbf{Q}, \text{LA}) \approx C_{11}/C_{44} \approx 2,08$ (рис. 17, b). Отклонения возрастают с увеличением переданного момента, так как упругая аппроксимация естественным образом теряет правомерность.

2) Почти запрещенные отражения.

Отражение (222) в кремнии формально запрещено, но приобретает ненулевую интенсивность благодаря асимметрии заряда, идущей от ковалентных связей (основной вклад при комнатной температуре). В двухлучевой конфигурации интенсивность отражения (222) на два порядка слабее, нежели интенсивности соседних разрешенных отражений, соответственно не ожидается и заметного рассеяния на акустических фононах. В выбранной трехлучевой конфигурации

$$\mathbf{Q} / \mathbf{L} / \mathbf{Q} - \mathbf{L} = (2 + \xi \quad 2 + \xi \quad 2 + \xi) / (\bar{1}113) / (3 + \xi \quad 1 + \xi \quad \bar{1} + \xi),$$

как и в предыдущем случае, интенсивность рассеяния на акустических фононах быстро затухает с малым вращением по ψ (рис. 17, с); интенсивность рассеяния на оптических фононах остается неизменной, определяясь в основном рассеянием по основному каналу (первое слагаемое в (7)).

3) Окрестность первичного пучка.

Поскольку в зоне Бриллюэна, центрированной на (0 0 0) полный и приведенный переданные моменты совпадают ($\mathbf{Q} = \mathbf{q}$), в направлениях высокой симметрии разрешено только рассеяние на продольных фононах, но снова правила отбора могут быть модифицированы многолучевыми эффектами. В избранной нами конфигурации

$$\mathbf{Q} / \mathbf{L} / \mathbf{Q} - \mathbf{L} = \mathbf{q} / \mathbf{L} / \mathbf{q} - \mathbf{L} \approx (0 \quad \xi \quad 0) / (11\bar{1}) / (\bar{1} \quad 1 + \xi \quad 1)$$

для определенных значений ψ интенсивность, рассеянная на поперечных акустических фононах, может даже превосходить таковую для продольных акустических фононов, а абсолютная интенсивность рассеяния на LA фононах – падать за счет перераспределения интенсивности в двух каналах (рис. 17, d).

Так как $|\mathbf{q} - \mathbf{L}| \gg |\mathbf{q}|$ и $I \propto |\mathbf{Q}|^2$, трехлучевой вклад в целом может становиться основным.

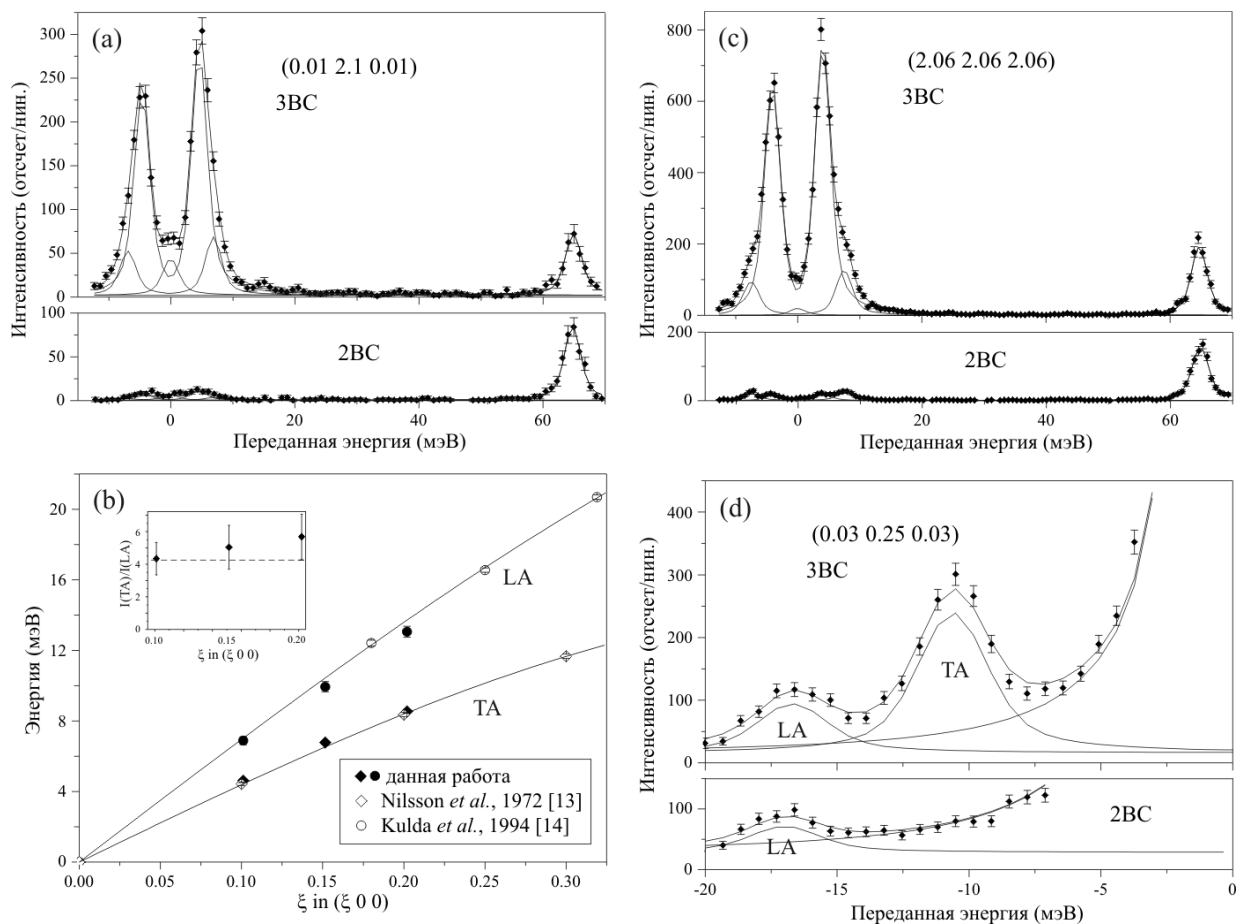


Рис. 17. НРРИ на монокристалле кремния

На рис.17, а представлены спектры НРРИ, записанные в (0,01 2,1 0,01) в трехлучевой конфигурации (верхняя панель) и в стандартной двухлучевой конфигурации ($\Delta\psi = 0,01^\circ$) (нижняя панель). Экспериментальные данные показаны вместе с результатами подгонки модельной функцией, использующей реальное инструментальное разрешение. На рис.17, b изображена дисперсия акустических фононов в окрестности (0 2 0) (заполненные символы) в сравнении с данными НРН (пустые символы). На вставке показано экспериментально полученное отношение $I(TA)/I(LA)$ в сравнении с рассчитанным (пунктир). На рис.17, c спектры НРРИ, записанные в (2,06 2,06 2,06) в трехлучевой конфигурации (верхняя панель) и в стандартной двухлучевой конфигурации ($\Delta\psi = 0,01^\circ$) (нижняя панель). На рис.17, d спектры НРРИ, записанные в (0,03 0,25 0,03) в

трехлучевой конфигурации (верхняя панель) и в стандартной двухлучевой конфигурации ($\Delta\psi = 0,01^\circ$) (нижняя панель)

Черты, подобные нашим наблюдениям, наблюдались по крайней мере в экспериментах по НРН на свинце и висмуте. Как и в нашем случае, для геометрии, соответствующей рассеянию на продольных фононах, наблюдались дополнительные «аномальные группы нейтронов», по-видимому, соответствующие рассеянию на поперечных фононах с тем же q . Они были идентифицированы как результат двойного рассеяния.

Наши наблюдения имеют несколько следствий. Во первых, многолучевые эффекты могут быть значимым мешающим фактором для полного определения динамики решетки (частот и собственных векторов фононных мод). Так как для восстановления собственных векторов необходимы реальные интенсивности, рассеянные на соответствующих модах, случайный вклад многолучевых процессов должен быть минимизирован, как это вошло в практику для кристаллографии. Чем ниже симметрия кристалла и чем больше параметры его решетки, тем выше вероятность паразитных процессов. Помимо того, вероятность двойного рассеяния растет с ростом мозаичности кристалла.

Наконец, для НРРИ-экспериментов высокого давления в ячейках с алмазными наковальнями на поликристаллических, и жидких образцах, а также на стеклах, где измерения ведутся внутри условной первой зоны Бриллюэна, вклад поперечных акустических фононов алмаза маскирует полезный сигнал.²¹ Его интенсивность зачастую гораздо выше, чем допускается правилами отбора, но может быть подавлена малыми поворотами ячейки (менее $0,1^\circ$).

Следует упомянуть потенциально положительный аспект многолучевого рассеяния – при условии подключения динамических эффектов. Как было впервые показано теоретически для НРН и экспериментально подтверждено для теплового диффузного рассеяния, при помощи динамической дифракции могут быть

подготовлены когерентно связанные пучки, для которых динамический структурный фактор запишется как

$$G(\mathbf{Q}, L, j) = G(\mathbf{Q}, j) + |\alpha|^2 G(\mathbf{Q} - \mathbf{L}, j) + 2\text{Re}[\alpha^* F(\mathbf{Q}, j) F^*(\mathbf{Q} - \mathbf{L}, j)], \quad (9)$$

где α – отношение амплитуд электрического поля дифрагированного и падающего пучка, а

$$F(\mathbf{Q}, j) = \sum_d f_d(\mathbf{Q}) e^{-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} \left(\mathbf{Q} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_d^j(\mathbf{q}) \right) M_d^{-\frac{1}{2}}.$$

Тем самым может быть получен доступ к компонентам собственных векторов фононов, недоступных в условиях кинематического приближения.

Таким образом, неупругое рассеяние рентгеновского излучения на монокристаллах на данной стадии развития метода способно предоставить информацию по следующим аспектам динамики решетки:

- 1) упругие свойства, в том числе для сильно анизотропных систем;
- 2) фононная дисперсия и динамический структурный фактор в сложных системах;
- 3) ангармонизм взаимодействия;
- 4) электрон-фононное взаимодействие.

Будучи дополнительным по отношению к неупругому рассеянию нейтронов, метод НРРИ особенно полезен в случае малых кристаллов и для материалов, эффективно поглощающих нейтроны или являющихся некогерентными рассеивателями. Так же как и для НРН, для эффективного планирования эксперимента и полноценной интерпретации данных моделирование динамики решетки становится абсолютно необходимым.

3. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

3.1. ПРЕДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ МАЛЫХ ПЕРЕДАННЫХ МОМЕНТОВ

При рассеянии с поликристаллических образцов информация о направлении теряется, поскольку ориентация каждого индивидуального зерна случайна. Содержание информации, могущей быть извлеченной из спектров, таким образом, ограничено, или по крайней мере для своего извлечения требует дополнительного моделирования. Непосредственно может быть получена плотность колебательных состояний (функция [8] распределения фононов по частотам) – используя либо некогерентное неупругое рассеяние нейтронов, либо когерентные НРН и НРРИ в так называемой некогерентной аппроксимации. Помимо этого, усредненная дисперсия продольных акустических фононов может быть получена для измерений в зоне Бриллюэна, центрированной на (0 0 0). В последнем случае НРРИ получает преимущество над НРН из-за отсутствия кинематических ограничений на доступную область (Q, E) пространства, связанных с ненулевой массой покоя нейтрона. Как следствие, акустические возбуждения со скоростью выше скорости нейтрона (для тепловых нейтронов до 3000 м/с) для НРН крайне труднодоступны. Исследования методом НРРИ поликристаллических образцов в области малых переданных моментов проводятся либо при недоступности монокристаллов достаточного размера, либо если монокристаллы разрушаются при структурном фазовом переходе (например, под высоким давлением). В качестве примеров мы можем упомянуть исследования фаз высокого давления льда и водных клатратов, а также железа и прочих геофизически значимых материалов.

В настоящей работе мы демонстрируем, как наблюдаемая в НРРИ эффективная дисперсия продольных акустических фононов связана с дисперсионными ветвями монокристалла и макроскопической скоростью звука в поликристаллических агрегатах. Также мы рассматриваем эффект текстуры и оцениваем ее вклад в оценки скорости звука.

3.1.1. Теоретические основы

Используя стандартный формализм для однофононного рассеяния (см. Гл. IА), для однородной выборки/интегрирования по сфере радиуса $Q = |\mathbf{Q}|$ мы получаем:

$$S(Q, E, T) = g(Q, E') F(E, E', T), \quad (10)$$

$$g(Q, E') = \left\langle \left| \sum_n f_d(\mathbf{Q}) e^{-W_n(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_n} (\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}_n^j(\mathbf{Q})) M_n^{-\frac{1}{2}} \right| \delta(E' - E_{\mathbf{Q},j}) \right\rangle, \quad (11)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает взятие выборки/интегрирование одновременно по сфере радиуса Q и по набору всех фононных мод j ; тепловой фактор задается как

$$F(E, E', T) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)} \frac{1}{E'} \cdot [\delta(E - E') - \delta(E + E')]. \quad (12)$$

Внутри зоны Бриллюэна, центрированной на $(0\ 0\ 0)$, $\mathbf{Q} = \mathbf{q}$, и рассеяние на (квази)-продольных акустических фононах доминирует, поскольку заметный вклад в $S(Q, E)$ дают только фононы с поляризацией, параллельной направлению распространения (см. (11)). В дальнейшем обсуждении мы используем сокращения LA и TA для продольных и поперечных акустических волн; квази-продольные и квази-поперечные волны обозначены как qLA и qTA.

В длинноволновом пределе для акустических фононов смещения атомов разного типа становятся коллинеарными и равными по амплитуде, а также параллельными собственному вектору соответствующих упругих волн $\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{n}, j)$ ($\mathbf{n} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$). Рассеяние на поликристалле в данном предельном случае таким образом

полностью определяется макроскопическими упругими свойствами кристалла.

$$g(Q, E) \rightarrow A \langle |Q \cdot \hat{u}(n, j)|^2 \delta(E - V_{n,j}|Q|) \rangle, \quad (13)$$

где A – шкальный фактор и $V_{n,j}$ – скорость звука, описываемая уравнением Кристоффеля. Форма профиля неупругого рассеяния в области малых Q может быть численно рассчитана из набора упругих модулей. В окрестности специальных точек, т.е. минимумов, максимумов и седловых точек поверхности скорости звука, аналитическое описание доступно по крайней мере для кристаллов высокой симметрии (кубических и гексагональных).

3.1.1.1. Рассеяние на квази-продольных фононах в области малых Q

Для умеренно анизотропных кристаллов (примеры сильной анизотропии приведены далее) мы можем пренебречь вкладом $|Q \cdot \hat{u}(n, j)|^2$ в выражении (10) для квази-продольных фононов и без изменений следовать схеме ван Хова: [9] распределение $E(Q, \theta, \varphi)$ в окрестностях специальных точек принимает форму $E = E_c + a(\varepsilon_1 \xi_1^2 + \varepsilon_2 \xi_2^2)$, где ξ_1 и ξ_2 – координаты на поверхности, a – константа. По аналогии с плотностью состояний двумерного кристалла, мы получаем:

- 1) для максимума ($\xi_1, \xi_2 < 0$): ступенчатая функция с нулевым значением выше E_c ;
- 2) для минимума ($\xi_1, \xi_2 > 0$): ступенчатая функция с нулевым значением ниже E_c ;
- 3) для седловой точки ($\xi_1 \xi_2 < 0$):

$$g(Q, E) = \begin{cases} \alpha - \gamma_1 \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right| + O(E - E_c) & E < E_c \\ \alpha - \gamma_2 \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right| + O(E - E_c) & E > E_c \end{cases}, \quad (14)$$

где γ_1 и γ_2 – функции упругих модулей, α – □ константа.

В кубических кристаллах в области малых Q специальные точки расположены на осях высокой симметрии с минимумом(максимумом) в направлении $[100]$ ($[111]$), если $C_{11} - C_{12} < 2C_{44}$ ($C_{11} - C_{12} > 2C_{44}$), и седловой точкой в направлении $[110]$. В невырожденном случае спектр представляет собой логарифмический пик, с обеих сторон ограниченный вертикальными отсечками. Интервал Q , в котором сохраняется такое поведение, зависит от конкретных деталей динамики решетки. В реальном эксперименте логарифмическая расходимость исчезает из-за конечного Q -разрешения.

Для трансверсально-изотропной среды (гексагональная система) ситуация ближе к таковой для одномерного кристалла. Форма неупругого спектра становится асимметричной:

$$g(Q, E) = \begin{cases} C_1 + \gamma / \sqrt{1 + \left(\frac{E}{E_c}\right)^2} + O(E - E_c) & E > E_c, \\ C_2 + O(E - E_c) & E < E_c \end{cases}, \quad (15)$$

для отсечки в низкой энергии (для отсечки в высокой энергии формула меняется симметричным образом), C_1 и C_2 – константы. Спектр может состоять из одного или двух пиков, один из них обязательно ассоциирован с экваториальной плоскостью.

Важно подчеркнуть, что для симметрии ниже кубической возможно появление более чем одного пика, соответствующего LA фононам; в этом случае «средняя» дисперсия не может рассматриваться как дисперсия выраженного пика неупругого спектра, а в лучшем случае как дисперсия центра массы интенсивности неупругого сигнала, связанного с LA фононами.

3.1.1.2. Рассеяние на квази-поперечных фононах в области малых Q

Чисто поперечные акустические фононы, для которых, собственный вектор и направление распространения перпендикулярны ($|\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{n}, j)|^2 = 0$), дают строго нулевой вклад в динамический структурный фактор внутри зоны Бриллюэна, центрированной на $(0\ 0\ 0)$. Для qTA фононов, собственные вектора

которых содержат ненулевой компонент, коллинеарный $\mathbf{Q}$, вклад может стать вполне заметным. Качественный анализ, подобный проведенному выше для ЛА фононов, становится гораздо сложнее из-за существования двух ТА поверхностей и необходимости принимать в расчет множитель $|\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{n}, j)|^2$.

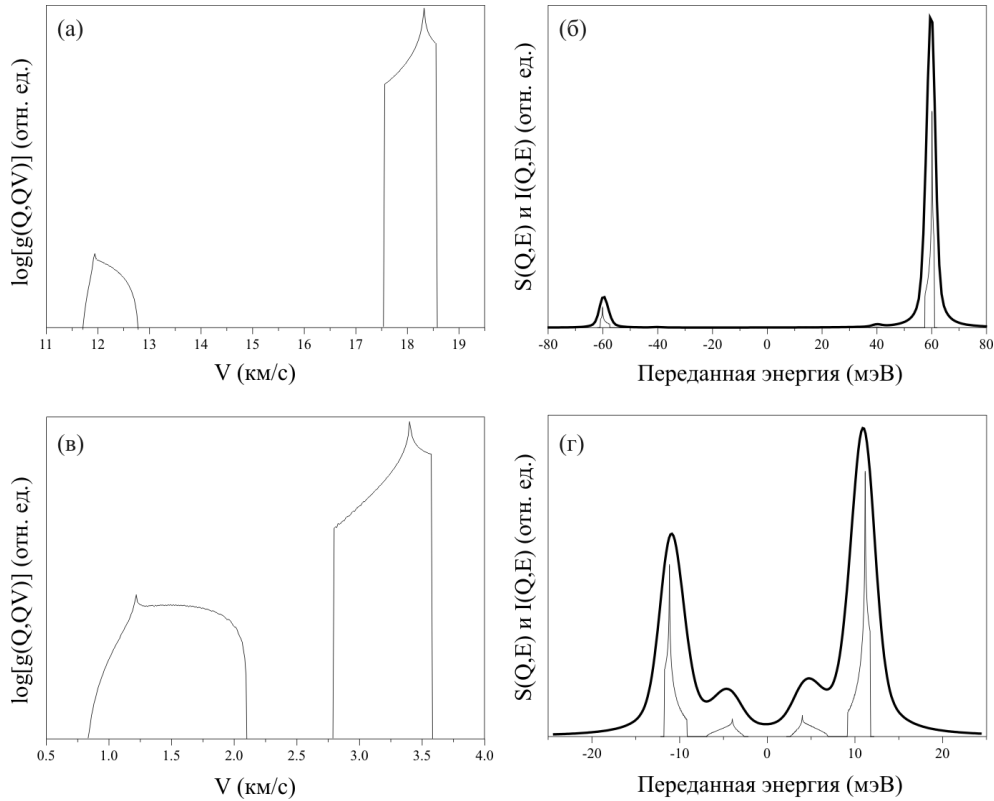


Рис. 18. Функция $g(Q, QV)$ для алмаза (а) и натрия (в)
Соответствующий динамический структурный фактор
 $S(Q, E)$ (тонкая линия) и его свертка с функцией разрешения
(3 мэВ) $I(Q, E)$ (жирная линия) как функция переданной
энергии для алмаза (б) и натрия (г) при $Q = 5 \text{ nm}^{-1}$

Рис. 18, а и рис. 18, с представляют функцию $g(Q, QV)$ соответственно для алмаза и натрия. Представление $g(Q, QV)$ по сравнению с $g(Q, E)$ позволяет акцентировать внимание на реальном распределении скоростей звука. Полагая соотношение $E = VQ$ справедливым в длинноволновом пределе, мы можем получить модельные спектры неупругого рассеяния без расчета полной динамики решетки. В обоих случаях qLA и qTA группы хорошо разделены, причем qLA фононы доминируют. Можно отметить,

однако, что для натрия распределения скоростей становятся шире и вклад qTA становится больше. Рис. 18, б и рис. 18, г демонстрируют модельный сигнал неупругого рассеяния для переданного момента 5 nm^{-1} , $I(Q,E)$, (включающий тепловой фактор $F(E)$, который повышает вклад qTA фононов), свернутый с реальной функцией разрешения НРРИ (3 meV). Оценка соотношения вкладов qTA/qLA дает $\sim 1.5\%$ для алмаза и доходит до $\sim 18\%$ для натрия, упругая анизотропия которого заметно выше.

При понижении симметрии вклад поперечных фононов может стать еще более значимым, как проиллюстрировано рис. 19 на примере двух кристаллических форм SiO_2 , а именно α -кварца и α -кристобалита. Рис. 19, а и рис. 19, в представляют распределения скоростей звука $P(V)$ (жирная линия) и функции $g(Q,QV)$ (пунктир).

Очевидным образом распределение скоростей принимает более сложную форму, чем для кубических кристаллов. Распределения qTA и qLA не обязательно изолированы друг от друга, и каждое индивидуальное распределение содержит как минимум два выраженных пика – что есть прямое следствие выраженной упругой анизотропии. Вклад поперечных фононов в $S(Q,E)$ сильно подавляется множителем $|\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{n}, j)|^2$, но модельные спектры НРРИ содержат ярко выраженное «плечо» на основном пике, связанном с квази-продольными фононами (рис. 19, б, г). α -кристобалит в определенном смысле является экзотическим примером, так как на определенных семействах направлений скорость поперечных фононов оказывается выше, чем продольных – эффект проявляется (рис. 19, в) в выраженной разнице между $P(V)$ и $g(Q,QV)$ выше $5,3 \text{ км/с}$.

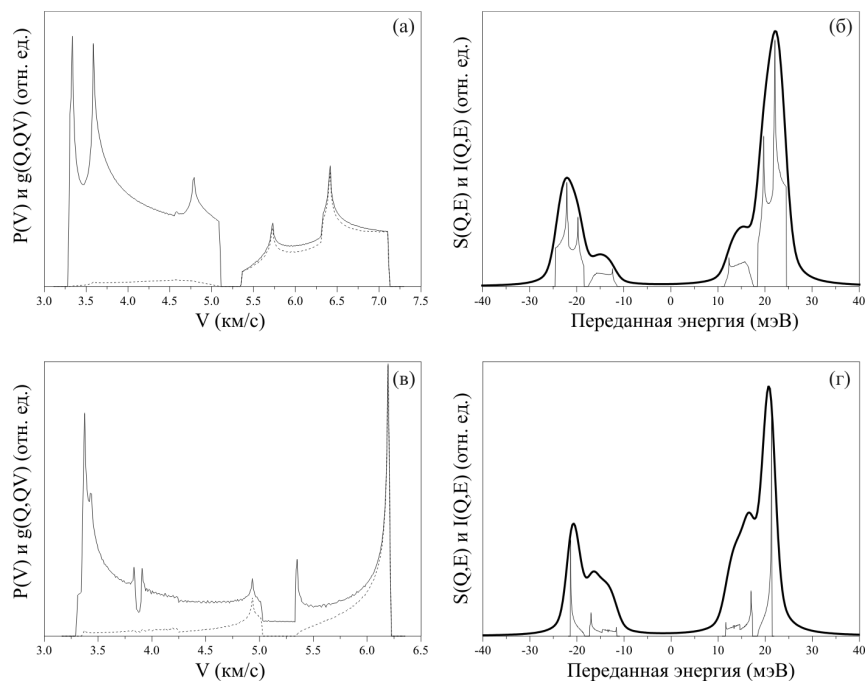


Рис. 19. (а) Распределение скоростей звука $P(V)$ (жирная линия) и функция $g(Q,QV)$ (пунктир) в α -кварце (а) и α -кристобалите (б). Соответствующий динамический структурный фактор $S(Q,E)$ (тонкая линия) и его свертка с функцией разрешения (3 мэВ) $I(Q,E)$ (жирная линия) как функции переданной энергии для α -кварца (в) и α -кристобалита (г) при $Q = 5 \text{ нм}^{-1}$

3.1.1.3. Упругость поликристаллических агрегатов

Существует ряд различных подходов к вычислению упругих модулей компактных поликристаллических агрегатов из упругих модулей составляющих кристаллов. Наиболее известные модели полагают: 1) постоянное напряжение во всем теле (усреднение по Ройсу), пренебрегая межзеренными граничными условиями по деформациям, либо 2) постоянную деформацию во всем теле (усреднение по Войту), пренебрегая межзеренными граничными условиями по напряжениям. Фактически эти две модели предоставляют нижний и верхний предел для изотропных модулей. Аппроксимация Хилла соответствует усреднению аппроксимаций Войта и Ройса. Наиболее аккуратны результаты, полученные для изотропных и текстурированных образцов с использованием

итеративных самосогласованных вычислений или же вычислений из первых принципов, где решается задача об упругом включении в однородной матрице с упругими свойствами поликристалла. Расчет становится достаточно сложным, и конечный результат зависит от таких параметров модели, как форма частицы.

Matthies и Humbert предложили альтернативный подход, гораздо более простой и концептуально привлекательный. Средние значения, полученные в рамках их подхода, обладают свойствами геометрического среднего и удовлетворяют следующему условию для упругого тензора $\mathbf{C}$: $\langle \mathbf{C} \rangle = \langle \mathbf{C}^{-1} \rangle^{-1}$ – другими словами, среднее значение равно обратному от усредненного обратного значения. Для моделей Войта, Ройса и Хилла условие это не выполняется. В отсутствие текстуры могут быть получены аналитические выражения для симметрии выше моноклинной. Для кубических кристаллов:

$$C_{44} = \mu = (C_{11}^0 - C_{12}^0)^{2/5} C_{44}^0{}^{3/5} / 2^{2/5}, \quad (16a)$$

$$C_{11} = 2\mu + \lambda = (4\mu + C_{11}^0 + C_{12}^0)/3, \quad (16b)$$

$$C_{12} = \lambda = C_{11} - 2C_{44}. \quad (16c)$$

Прямым следствием нашего рассмотрения является то, что макроскопические продольная и поперечная скорость звука в поликристалле и скорости, полученные из измерений фононной дисперсии поликристалла, не обязаны совпадать, так как они представляют собой *разные* функции упругих модулей. Далее, дебаевская скорость звука, экспериментально определяемая посредством неупругого ядерного рассеяния, либо НРН и НРРИ в пределе плотности колебательных состояний, связана с упругими модулями сложным образом:

$$V_D^{\text{anizo}} = \left(\frac{1}{12\pi} \sum_{j=1}^3 \int \frac{1}{v_{\mathbf{n},j}^3} d\Omega \right)^{-1/3}, \quad (17)$$

что вовсе не идентично результату изотропного усреднения

$$V_D^{izo} = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_S^2} \right) \right)^{-1/3}, \quad (18)$$

где V_L и V_S – продольная и поперечная скорости.

В табл. 5 значения скоростей звука в поликристаллическом агрегате сопоставлены с таковыми, оцененными на основе симулированных спектров НРРИ. Средние (макроскопические) значения рассчитаны по принципу геометрического среднего для тензора, как описано выше, и доступных упругих модулей. Симуляция НРРИ спектров следует выражению (13) и не учитывает эффектов конечного разрешения ни по энергии, ни по переданному моменту. Табл. 6 сопоставляет дебаевские скорости звука, полученные прямым вычислением (17) из полного упругого тензора, и на основе (18), используя V_L и V_S , полученные макроскопическим усреднением либо из симулированных спектров НРРИ. Сразу оговоримся, что в большинстве ситуаций среднее по НРРИ значение V_S экспериментально недоступно.

Таблица 5.

Сравнение продольной V_L и поперечной V_S скоростей звука в поликристаллическом агрегате с таковыми, оцененными на основе симулированных спектров НРПИ. Величина расхождения (%) указана в скобках. Детали приведены в тексте.

Материал	Макроскопическое среднее		Среднее по НРПИ	
	V_L , м/с	V_S , м/с	V_L , м/с	V_S , м/с
алмаз	18175	12351	18204 (+0,2%)	12222 (-1,0%)
Na (fcc)	3115	1434	3329 (+6,9%)	1530 (+6,7%)
Fe (bcc)	5916	3220	6054 (+2,3%)	3176 (-1,4%)
Fe (hcp) ^a	8634	4709	8630 (-0,05%)	4788 (+1,7%)
Fe (hcp) ^b	9341	5300	9350 (+0,1%)	5396 (+1,8%)
Co (hcp)	5704	2934	5724 (+0,4%)	3173 (+8,2%)
SiO ₂ (кварц)	6093	4039	6374 (+4,6%)	4284 (+6,1%)

^a Упругие модули, оцененные по радиальной рентгеновской дифракции и ультразвуковым данным.

^b Упругие модули, рассчитанные *ab initio*.

Проведенный анализ демонстрирует, что скорости V_L и V_S , полученные неупругим рассеянием, могут значительно отличаться от реальных макроскопических средних (за исключением алмаза). Наибольшее отклонение V_L в рассмотренном списке наблюдается для натрия (+6,9%); значение V_S также отклоняется довольно сильно (+6,7%). Для кобальта отклонение V_L очень мало (+0,4%), зато велико отклонение V_S (+8,2%). Общее отклонение наиболее велико для кварца как следствие низкой симметрии кристалла. Общие черты вышеприведенных наблюдений наблюдаются и для дебаевской скорости (табл. 6). Полезно для практики заключение, что отклонения невелики для гексагонального железа – этот факт объясняет хорошее согласие между данными НРПИ (прямое наблюдение V_L и расчет V_S) и

неупругого ядерного рассеяния (прямое наблюдение V_D и расчет V_L и V_S).²

Таблица 6

Сравнение дебаевских скоростей звука, полученных прямым вычислением на основе полного упругого тензора, и на основе V_L и V_S , полученных макроскопическим усреднением либо из симулированных спектров НРРИ. Величина расхождения (%) указана в скобках. Детали приведены в тексте.

Материал	Прямое вычисление V_D^{aniso} , м/с	Макроскопическое среднее V_D^{iso} , м/с	Среднее по НРРИ V_D^{iso} , м/с
алмаз	13456	13469 (+0.1%)	13349 (-0.8%)
Na (fcc)	1549	1616 (+4.3%)	1724 (+11.3%)
Fe (bcc)	3539	3592 (+1.5%)	3552 (-1.1%)
Fe (hcp) ^a	5251	5252 (0.0%)	5333 (+1.6%)
Fe (hcp) ^b	5887	5893 (+0.1%)	5991 (+1.8%)
Co (hcp)	3275	3286 (+0.3%)	3534 (+7.9%)
SiO ₂ (кварц)	4343	4419 (+1.7%)	4678 (+7.7%)

^a Упругие модули, оцененные по радиальной рентгеновской дифракции и ультразвуковым данным.

^b Упругие модули, рассчитанные *ab initio*.

² В изотропном приближении V_L и связаны через объемный (K) и сдвиговый (G) модули следующим образом: $\frac{K}{\rho} = V_L^2 - \frac{4}{3}V_S^2$ и $\frac{G}{\rho} = V_S^2$. Знание ρ , K, и одной из величин V_L и V_D таким образом достаточно для восстановления недостающей скорости звука.

3.1.1.4. Дисперсия фононов в поликристаллах в области малых Q

Помимо эффектов текстуры, которые могут заметно исказить интерпретацию данных, сама процедура экстракции скорости звука из спектров неупругого рассеяния должна быть рассмотрена отдельно. Традиционной практикой является подгонка дисперсии синусоидой:

$$E = \frac{2\hbar}{\pi} V_L Q_{MAX} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{Q}{Q_{MAX}}\right). \quad (19)$$

Значение Q_{MAX} либо подгоняется вместе со скоростью, либо фиксируется равным радиусу сферы с объемом ячейки Вигнера-Зейтца. Эффективность процедуры и правильность полученных данных может быть проверена с помощью моделирования с использованием разумной динамической модели.

Поскольку для произвольного Q не существует аналитического решения, было использовано численное моделирование на примере кубического железа; учитывались силовые константы до пятой координационной сферы. Теоретические спектры, рассчитанные при 298 К, были свернуты с реалистичной функцией разрешения. Результирующие спектры подгонялись парами функций псевдо-Войта, имитируя стандартную процедуру обработки данных. Результат симуляции представлен на рис. 20. Левая панель отображает зависимость $S(Q,E)/Q$ от переданного момента, градации серого цвета соответствует интенсивности.

Дисперсия LA фононов хорошо определена – как следует из формы спектра при фиксированном Q – до $Qa/2\pi \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$. При больших Q имеет место размытие дисперсии, и индивидуальный LA пик на спектрах выделен быть не может. На рис. 20, б сравниваются симулированная «поликристаллическая» дисперсия и дисперсионные кривые в направлениях высокой симметрии кристалла. В области малых Q симулированная дисперсия проходит ближе всего к LA дисперсии в направлении $\langle 110 \rangle$, в согласии с приведенным ранее анализом.

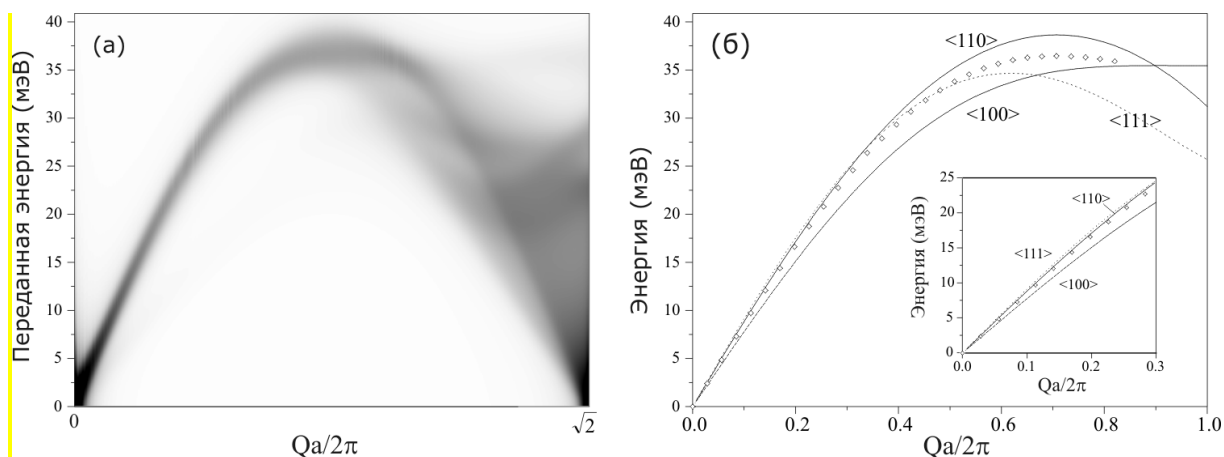


Рис. 20. Кубическое объемно-центрированное железо:
 (а) стоксова часть $S(Q,E)/Q$ как функция переданного момента, представленная в градациях серого цвета;
 (б) симулированная поликристаллическая дисперсия (символы) в сравнении с дисперсией в направлениях высокой симметрии кристалла

Если подгонка синусоидой ведется в интервале, включающем максимум дисперсионной кривой, результирующая скорость звука становится чувствительна к выбору Q_{MAX} . Если Q_{MAX} подгоняется как параметр модели, его оптимизированное значение близко к $0,66 \cdot 2\pi/a$, т.е. заметно ниже, чем полагается в сферической аппроксимации зоны Бриллюэна – $Q_{\text{MAX}} = 0,78 \cdot 2\pi/a$. Полученные скорости звука также заметно различны.

Резюмируя, усредненная продольная скорость звука, полученная на основе данных неупругого рассеяния на поликристаллах в области малых Q , может быть значимо отличной от скорости звука в макроскопическом компактном агрегате, и ее значение чувствительно к процедуре обработки данных. В отсутствие данных при очень малых Q (заведомо в линейном $E(Q)$ режиме) выбор Q_{MAX} для процедуры подгонки становится ключевым.

3.1.1.5. Эффекты текстуры

Текстурирование поликристаллических образцов – крайне распространенное явление. Оно может быть следствием процедуры синтеза, негидростатичности давления при нагружении, и т.п.. В качестве иллюстрации эффекта текстуры в неупругом рассеянии удобно рассмотреть влияние осевой текстуры в гексагональном кобальте, поскольку и упругие модули монокристаллов, и скорости звука V_L в поликристаллических образцах были определены в зависимости от давления. Моделирование упрощается трансверсальной изотропией системы; одномерное описание текстуры становится достаточным.

Упругие модули, определенные Антонанджели и др., позволяют рассчитать продольную скорость в произвольном направлении $V_{LA}(\theta, \varphi)$. На рис. 21 представлены поверхности продольной скорости звука для двух давлений; рис. 22 демонстрирует функцию распределения V_L в серии давлений вплоть до 99 ГПа. По крайней мере до 11 ГПа в функции распределения выражены два пика; нижележащий пик отвечает распространению звука в промежуточном направлении ($\sim 36^\circ$ по отношению к экваториальной плоскости при нормальном давлении, см. рис. 21, а), второй пик ассоциирован с экваториальной плоскостью. Выше 11 ГПа форма поверхности заметно меняется (см. рис. 21, б), и в функции распределения остается только один пик, тяготеющий к малым скоростям и отвечающий экваториальной плоскости. С ростом давления от 28 до 99 ГПа, пик становится более широким и «хвост» в области высоких скоростей – более выраженным.

Качественная интерпретация эффекта текстуры в данном случае тривиальна. Эксперименты по НРРИ в ячейках с алмазными наковальнями (diamond anvil cell: DAC) обычно проводятся в такой геометрии, когда падающий и рассеянный пучок близки к оси сжатия ячейки, и переданный момент, соответственно, перпендикулярен ей (рис. 23). Для гексагонального кобальта при развитии текстуры ось с

предпочтительно выстраивается вдоль оси нагружения. Таким образом, в эксперименте по НРРИ фононы, тяготеющие к базальной плоскости, дают больший вклад.

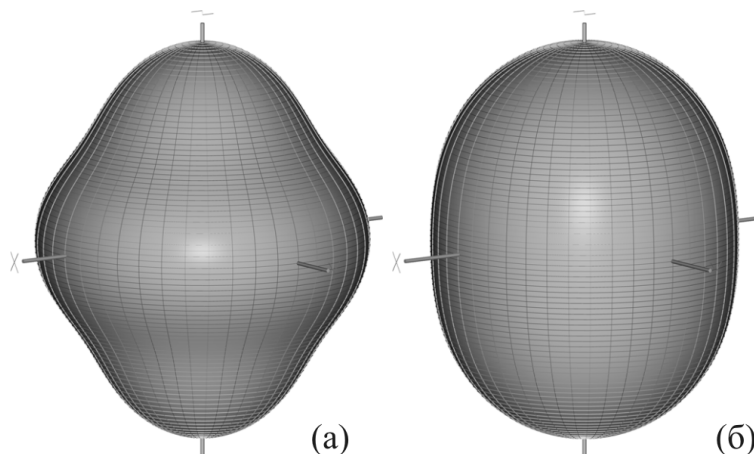


Рис. 21. Графическое представление продольной скорости звука в кобальте (а) при нормальном давлении и (б) при 70 ГПа

Для акцентирования изменений в форме поверхности скорость представлена в виде $\Delta V(\theta, \varphi) = V(\theta, \varphi) - V_{avg}$, где V_{avg} – результат усреднения $V(\theta, \varphi)$

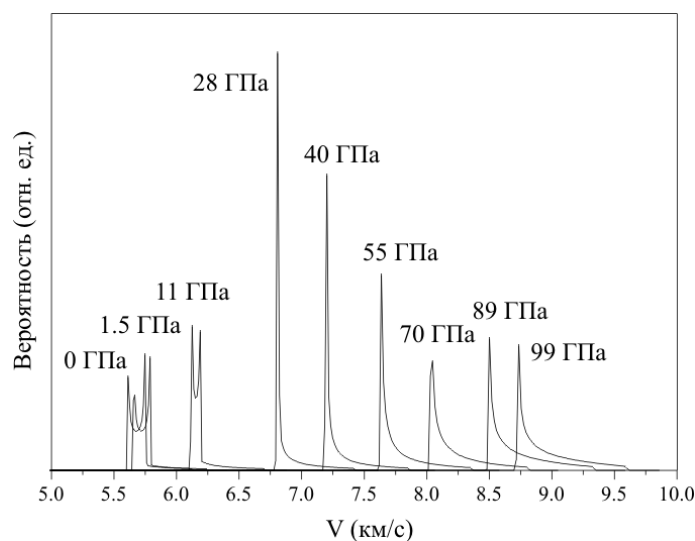


Рис. 22. Функция распределения продольной скорости звука в кобальте в зависимости от давления

При достаточно острой текстуре ее приложение будет смещать центр массы спектра к высокой энергии для $P < 11$ ГПа. Напротив, при $P \geq 11$ ГПа, центр массы будет смещаться в область низких энергий.

Можно видеть, что смена формы поверхности скорости звука способна изменить знак эффекта, вызванного текстурой.

Для количественного учета эффекта текстуры в моделировании формы спектра неупругого рассеяния мы использовали весовую функцию в следующем виде:

$$W(\theta) = \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi\theta}{2w}\right) + a & \left|\frac{\pi}{2} - \theta\right| < w \\ a & \left|\frac{\pi}{2} - \theta\right| > w \end{cases} \quad (20)$$

Для физически осмысленных значений $w = \pi/6$ и $a = 0.005$ (описания реальной текстуры приведены в работе Меркель и др.) отклонения наблюдаемых скоростей звука от результата изотропного усреднения показано на рис. 23.

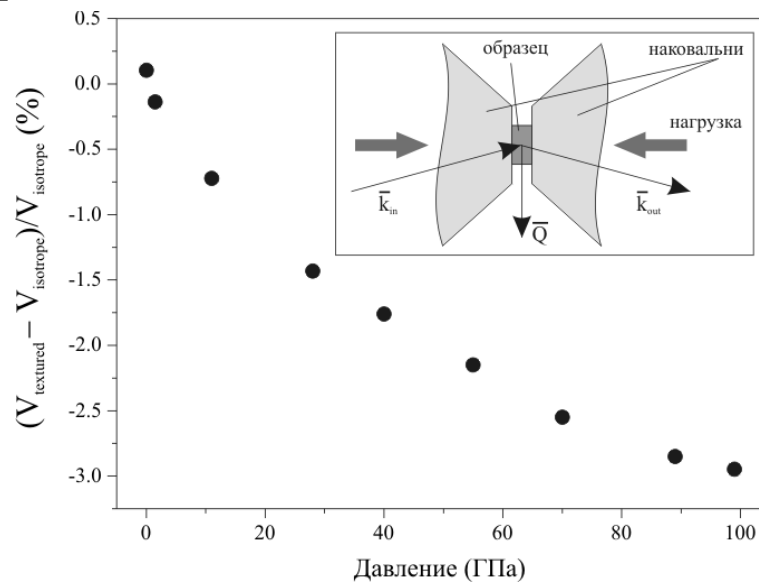


Рис. 23. Отклонение наблюдаемой скорости звука в текстурированном гексагональном кобальте от результата изотропного усреднения как функция давления

На вставке (рис. 23) показана типичная геометрия эксперимента по НРРИ в алмазной ячейке при малых Q . Ось текстуры совпадает с осью нагружения.

Легко видеть, что эффект не является пренебрежимо малым и должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных. В случае кобальта эффект текстуры имеет тот же порядок величины, что и наблюдаемое различие между данными измерений НРРИ на

поликристаллах и значениями, рассчитанными изотропным усреднением из упругих модулей кристалла.

3.1.2. Экспериментальные примеры

3.1.2.1. Поликристаллический натрий

Низкая температура плавления натрия делает получение мелкокристаллических образцов из расплава весьма сложной задачей. В качестве решения было успешно применено упаривание в вакууме суспензии натрия в толуоле. В этом случае поверхностный слой частиц предохраняет их от слипания и рекристаллизации. Результирующий размер зерен достигает нескольких мкм, что вполне достаточно для эффективного ориентационного усреднения. На рис. 24 показаны представительные спектры НРРИ в сравнении с модельным расчетом. На спектрах помимо стоксова и антистоксова пиков от LA фононов наблюдается избыточная интенсивность при более низкой переданной энергии, отвечающая вкладу TA фононов. Интерпретация поддержана модельным расчетом в рамках описанного выше подхода, используя упругие модули натрия и функцию разрешения в форме псевдо-Войта. Положение LA пика в модели было откорректировано легким изменением шкалы энергии, что соответствует естественному отклонению дисперсии от линейного хода с ростом Q ; также добавлена упругая линия для облегчения сравнения спектров. Отличное согласие формы экспериментальных и теоретических спектров однозначно подтверждает происхождение сигнала в области низких энергий от рассеяния на квази-поперечных акустических фононах.

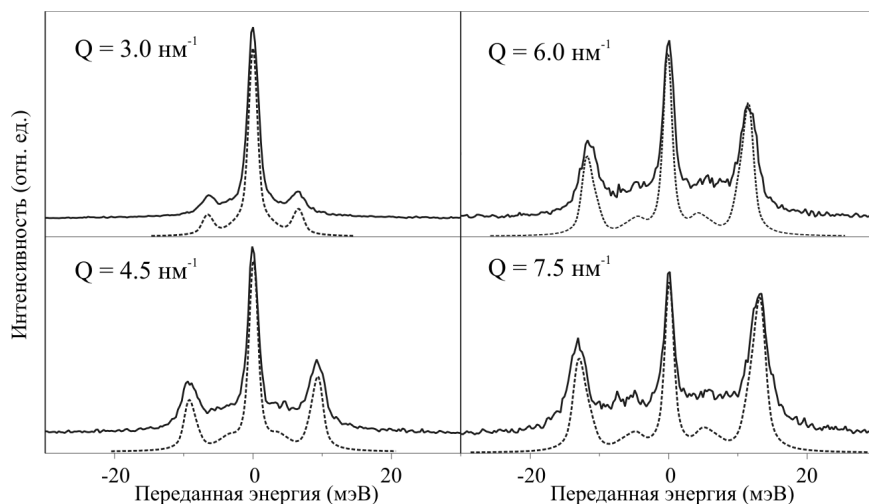


Рис. 24. Спектры НРПИ поликристаллического натрия в области малых Q , полученные с разрешением 1,5 мэВ (непрерывные линии) в сравнении с модельными расчетами, основанными на упругих модулях (пунктир)

Экспериментальные и теоретические спектры на рис. 24 смещены по вертикали для облегчения восприятия.

3.1.2.2. Поликристаллическое кубическое железо

Эксперимент выполнялся с энергетическим разрешением 5,5 мэВ. Образец представлял собой поликристаллическую фольгу из высокочистого железа толщиной 30 мкм, примерно равной глубине поглощения падающего излучения. Спектры НРПИ регистрировались в двух положениях спектрометра, использование 5 анализаторов одновременно позволило покрыть интервал Q от 3 до 13.4 нм^{-1} . Конечный результат – усредненная дисперсия LA фононов – показана на рис. 25 вместе с итоговой подгонкой синусоидой.

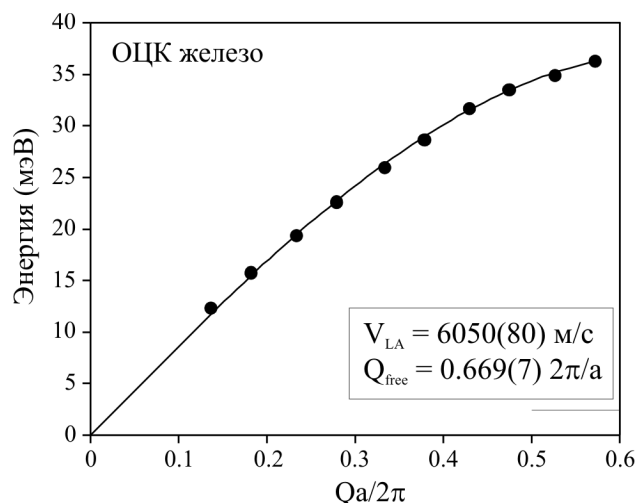


Рис. 25. Усредненная дисперсия LA фононов поликристаллического железа в области малых Q (символы) и результат подгонки синусоидой, параметры подгонки приведены на вставке

Мы можем отметить хорошее качество подгонки и, что еще более важно, согласие полученной скорости звука V_{LA} и параметра Q_{MAX} со значениями, рассчитанными из упругих модулей и динамической модели (см. выше): $V_L = 6035$ м/с и $Q_{MAX} = 0,66 \cdot 2\pi/a$. Это согласие не является неожиданным, т.к. максимальное значение Q для НРРИ спектров равно $0,585 \cdot 2\pi/a$, что заметно ниже, чем идентифицированное выше критическое значение $0,707 \cdot 2\pi/a$. Ширина линии во всем интервале переданных моментов задается разрешением прибора, в соответствии с результатами моделирования, дающими избыточную ширину не свыше $0,25$ мэВ FWHM на $13,4$ нм⁻¹.

3.1.2.3. Пиролитический графит

Наиболее анизотропным из всех элементарных кристаллов является графит, в сочетании с эффективностью рассеяния он представляет собой хороший пример для демонстрации эффектов анизотропии в спектры НРРИ при малых Q . Изготовление нетекстурированных образцов графита довольно проблематично, поэтому наши исследования проводились на пиролитическом графите, что позволило легко учитывать текстуру. Образец вращался

с частотой ~ 10 Гц вокруг вертикальной оси, перпендикулярной Q и кристаллографической оси c , лежащей в плоскости рассеивания. Такая конфигурация эквивалентна исследованию текстурированного образца с функцией распределения зерен по ориентациям (ФРО) $f(g) = 4\delta(\psi)/\sin(\theta)$, где θ и ψ – соответствующие эйлеровы углы (θ – угол между падающим лучом и осью c), которая легко включается в моделирование. В качестве входных параметров модели мы использовали ранее определенный упругий тензор графита. На рис. 26 показан типичный экспериментальный спектр НРРИ графита, записанный для переданного момента $6,85 \text{ нм}^{-1}$, в сравнении с расчетом для изотропной модели и модели с вышеописанной текстурой.

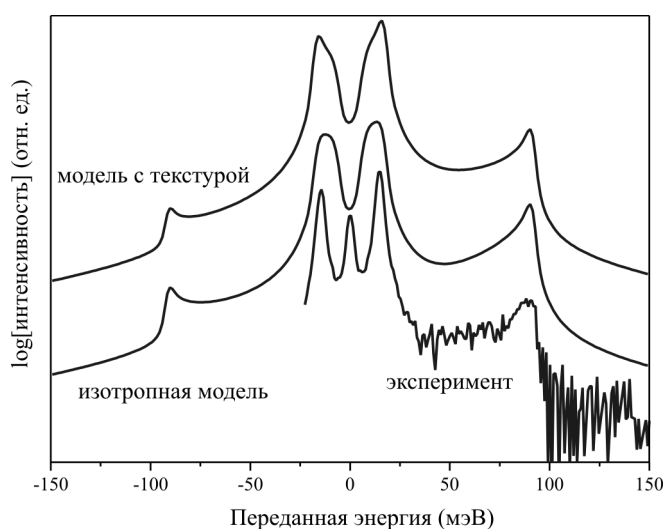


Рис. 26. Сравнение экспериментального спектра НРРИ пиролитического графита (см. текст) для $Q = 6.85 \text{ нм}^{-1}$ с модельными расчетами, основанными на упругих модулях – в изотропном приближении и с учетом текстуры

Первое, что мы можем отметить – в спектрах наблюдаются два пика на существенно разных энергиях. Упрощенно говоря, пик в низких энергиях соответствует сумме LA и qTA фононов, распространяющихся вблизи оси c , а высокоэнергетический пик связан с LA фононами, распространяющихся в экваториальной

плоскости. Различие энергий определяется различием силы связи в этих двух направлениях. Эффект текстуры наиболее заметен в форме низкоэнергетического пика, второй пик меняется незначительно.

Расхождения в форме и положении низкоэнергетического пика достаточно заметны. Помимо вклада LA+qTA [001] фононов в длинноволновом пределе имеет место значимый вклад TA фононов, распространяющихся вблизи экваториальной плоскости. Поскольку дисперсия последних имеет параболический характер $E^2 = CQ^2 + DQ^4$ (C и D – константы), их энергия растет с увеличением Q быстрее. Как следствие, форма спектра становится зависимой от Q уже при очень малых переданных моментах и не полностью описывается модельными расчетами, основанными на упругих модулях. Используя простую динамическую модель, можно показать, что наблюдаемые дисперсии высоко- и низкоэнергетических пиков тяготеют к дисперсии LA фононов в экваториальной плоскости и дисперсии LA фононов вдоль Г-А, соответственно. Это может быть проиллюстрировано сопоставлением карты интенсивности НРРИ, полученной для пиролитического графита, с экспериментальной дисперсией в монокристалле (рис. 27).

Приведенный здесь «экстремальный» пример графита подчеркивает, что понятия «средняя скорость звука» и даже «скорость звука, усредненная по направлениям» должны использоваться с осторожностью, особенно если рассматриваются сильно анизотропные системы.

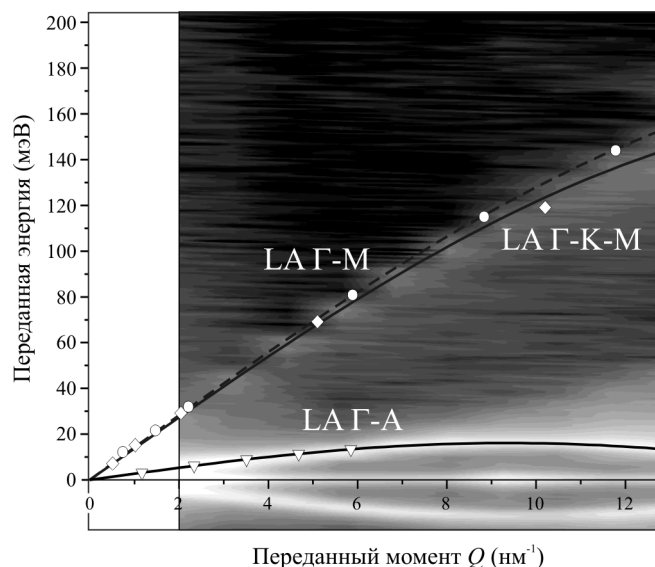


Рис. 27. Карта интенсивностей НРПИ пиролитического графита в сопоставлении с экспериментальной дисперсией в монокристалле;
 LA фононы, распространяющиеся вдоль Γ -A (треугольники), Γ -M (кружки) и Γ -K-M (ромбы).
 Жирные и пунктирные линии – результат расчетов динамики решетки. Положительная переданная энергия соответствует стоксовой части спектра

Таким образом, в данном разделе были проанализированы специфические черты неупругого рассеяния с поликристаллических материалов в области малых переданных моментов и введено формальное описание, действительное в длинноволновом пределе. Использование аппроксимаций, основанных на теории упругости, предоставляет полезную полуколичественную информацию для неупругого рассеяния на акустических фононах. Для монокристаллов угловая зависимость спектров неупругого рассеяния (энергия и интенсивность линии) может быть предсказана, для поликристаллических образцов становится доступной форма спектра. Хотя подход не абсолютно точен в смысле предсказания абсолютных энергий, основные черты спектров воспроизводятся весьма успешно – как показано экспериментами на поликристаллическом натрии и пиролитическом графите. В случае натрия было предсказано и

впоследствии экспериментально наблюдается появление вклада ТА фононов в спектры НРРИ при малых Q ; в случае графита модель объясняет появление двух пиков от LA ветвей, распространяющихся параллельно и перпендикулярно экваториальной плоскости.

Следует еще раз подчеркнуть, что связь между ориентационно усредненными свойствами и макроскопическими свойствами компактного агрегата может быть нетривиальной, если упругие свойства кристалла значительно отличаются от изотропных, причем расхождения могут увеличиваться с появлением текстуры. Даже если понятие ориентационно усредненной дисперсии LA фононов имеет смысл, критичным для получения осмысленных значений скорости звука остается выбор интервала переданных моментов (см. пример железа).

3.2. ПРЕДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ БОЛЬШИХ ПЕРЕДАННЫХ МОМЕНТОВ: ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

3.2.1. Теоретические основы

Экспериментальное определение функции распределения энергий колебаний $g(E)$, или плотности колебательных состояний (vibrational density of states: VDOS), предоставляет важную задачу, поскольку на ее основе могут быть непосредственно рассчитаны многие характеристики материала, включая термодинамические: решеточные вклады в теплоемкость и колебательную энтропию, температура Дебая, дебаевская скорость и т.д.. Если материал доступен в виде монокристалла, VDOS в принципе может быть рассчитана из модели, описывающей экспериментально найденные дисперсионные соотношения. Однако, как правило, измерения ведутся в направлениях высокой симметрии, и сходимость модели к верным решениям в нетривиальных направлениях не гарантирована — соответственно и рассчитанная плотность состояний является только аппроксимацией. Более надежная процедура заключается в

измерениях на однородной сетке в неприводимой части зоны Бриллюэна с последующей интерполяцией, что дает безмодельный результат. Из-за трудозатратности такой подход практически не применяется.

Если монокристаллы недоступны, или же в некристаллических системах (жидкости, стекла), $g(E)$ может быть определена непосредственно – обычно неупругим рассеянием нейтронов. Для некогерентных одноатомных рассеивателей неупругие спектры – после введения поправок на фактор Дебая-Валлера и многофононные вклады – напрямую связаны с $g(E)$. Для когерентных рассеивателей восстановление VDOS из спектров НРН требует (1) ориентационного усреднения в поликристаллическом образце и (2) взятия адекватной выборки в обратном пространстве. Взятие выборки (так называемая «некогерентная аппроксимация») обычно проводится эмпирически. Для систем более чем с одним типом атомов может быть получена только обобщенная плотность состояний, в которой вклады индивидуальных компонентов суммируются с соответствующими весами.

Для элементов с мессбауэровскими изотопами VDOS также может быть получена посредством неупругого ядерного рассеяния (nuclear inelastic scattering: NIS). В данном методе регистрируется резонансная флуоресценция, следующая за поглощением фотона мессбауэровским ядром. Временная шкала процесса соответствует времени жизни возбужденного состояния ядра. Импульсная структура синхротронного излучения в сочетании с быстрым детектированием и обработкой сигнала позволяет выделить резонансный вклад. Резонансная флуоресценция регистрируется как функция энергии падающего монохроматизированного излучения, полученный сигнал непосредственно связан с парциальной VDOS резонансного компонента. Очевидно, что применимость техники ограничена элементами с доступным мессбауэровским резонансом; для многокомпонентных систем это ограничение может стать

преимуществом, так как может отдельно изучаться динамика конкретного компонента.

НРПИ – исключительно когерентный процесс, и к нему может быть применена та же схема некогерентной аппроксимации, что и для рассеяния нейтронов. Для больших Q нормированная функция $g(Q, E)$ должна стремиться к обобщенной VDOS:

$$g(Q, E) \rightarrow A Q^2 \cdot \sum_n \frac{G_n(E)}{M_n} \cdot f_n^2(Q) \exp(-2W_n), \quad (21)$$

где $G_n(E) = \sum_{\mathbf{Q}, j} |\hat{\mathbf{e}}_n(\mathbf{Q}, j)|^2 \delta(E - E_{\mathbf{Q}, j})$ – парциальные плотности состояний, A – шкальный фактор. Для умеренных значений Q функция $g(Q, E)$ может быть рассчитана только численно на основе подходящей динамической модели.

Для получения адекватной аппроксимации VDOS должны быть учтены многие аспекты. Интуитивно ясно, что с увеличением переданного момента качество взятой выборки повышается, и в пределе очень больших Q даже один спектр послужит хорошей аппроксимацией. Практически же радиус Q -сферы ограничен дизайном спектрометра НРПИ. Другой аспект касается толщины сферического слоя интегрирования: для рассеяния нейтронов. Здесь явных ограничений нет, так как длина рассеяния b не зависит от Q , для НРПИ выраженная Q -зависимость фактора рассеяния $f(Q)$ приведет к искажению VDOS, если интервал используемых Q слишком широк.

В общем случае не существует четко сформулированного рецепта для формирования выборки, но в некоторых частных случаях полуколичественные оценки могут быть проведены даже в отсутствие детального знания динамики решетки.

Для извлечения VDOS из экспериментальных спектров должны быть учтены вклады многофононных процессов и функции разрешения. Процедуры обработки данных обсуждаются в следующем разделе.

3.2.2. Обработка данных

Полагая решетку кристалла, состоящего из атомов одного типа, квази-гармоничной с хорошо определенными колебательными состояниями, можно выразить вероятность неупругого рассеяния $\Pi(E)$ через n -фоонные вклады:

$$\Pi(E) = \exp(-2W) \left(\delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S^{(n)}(E) \right), \quad (22)$$

где W – фактор Дебая-Валлера. VDOS $g(E)$ прямо пропорциональна однофоонному слагаемому в разложении:

$$S^{(1)}(E) = \int \frac{d\tau}{2\pi} \exp(-iE\tau) \Sigma(\tau) = \frac{E_R g(|E|)}{E(1 - \exp(-E/k_B T))}. \quad (23)$$

Здесь $E_R = \hbar^2 Q^2 / 2M$ – энергия отдачи свободного ядра массы m , $\Sigma(\tau)$ – время-зависимая корреляционная функция, описывающая корреляцию между смещениями атома $\mathbf{u}$ в моменты времени, разделенные промежутком $t = \hbar\tau$.

Много фоонные вклады могут быть получены рекурсивно:

$$S^{(n)}(E) = \frac{1}{n} S^{(1)}(E) \otimes S^{(n-1)}(E). \quad (24)$$

Поскольку процедура экстракции VDOS из экспериментальных данных крайне близка к таковой, описанной ранее детально для NIS, мы приводим только основные шаги обработки.

Первый шаг – аккуратное вычитание упругого вклада из экспериментальных данных. Полученный спектр чисто неупругого рассеяния $I(E)$ может быть нормирован с использованием правил сумм Липкина:

$$\int I(E) dE = I_0 (1 - \exp(-2W)), \quad (25a)$$

$$\int I(E) dE = I_0 E_R, \quad (25b)$$

где I_0 – шкальный фактор. Выражение (22b) верно для симметричной нормированной функции инструментального разрешения $P(E)$ ($\int P(E) dE = 1$ и $\int P(E) E dE = 0$). Измеренная при нулевой переданной энергии, функция разрешения остается неизменной для любых энергий (NIS и НРПИ). При помощи (25a) и (25b) могут быть определены параметры I_0 и W .

На следующем этапе многофононный вклад вычитается одновременно с (частичной) обратной сверткой с функцией разрешения. Для этого введем $Q(\tau)$ и $J_0(\tau)$ – Фурье-преобразования функции разрешения и энергетического спектра, соответственно:

$$Q(\tau) = \int dE \exp(iE\tau) P(E), \quad (26a)$$

$$J_0(\tau) = \int dE \exp(iE\tau) I(E). \quad (26b)$$

Используя $Q_0(\tau) = (Q(\tau) + P_{if})/(1 + P_{if})$, где P_{if} – параметр, определяющий «полноту» обратной свертки, для Фурье-преобразования однофононного компонента $S_1(E)$ получаем:

$$\Sigma(\tau) = \ln \left(1 + \frac{\int dE \exp(iE\tau) I(E)}{I_0 \exp(-2W) Q_0(\tau)} \right), \quad (27)$$

и посредством обратного преобразования переходим к функции распределения по энергиям:

$$g(E) = \frac{E}{E_R} (1 - \exp(-E/kT)) \int \frac{d\tau}{2\pi} \exp(iE\tau) \Sigma(\tau). \quad (28)$$

Как упоминалось ранее, для кристалла с более чем одним типом атомов может быть получена только обобщенная VDOS. Можно показать, однако, что обобщенная VDOS может быть приведена к реальной по крайней мере в области малых энергий. Нормированная на единицу ($\int_E \tilde{g}(E) dE = 1$) обобщенная X-VDOS $\tilde{g}(E)$ для кристалла, содержавшего N (различных) атомов с факторами рассеяния $\bar{f}_n$ (определенными в заданной области Q) запишется как:

$$\tilde{g}(E) = \frac{N \sum_n \frac{G_n(E)}{M_n} \bar{f}_n^2}{\sum_n \frac{\bar{f}_n^2}{M_n}}, \quad (29)$$

если мы пренебрежем различиями в факторе Дебая-Валлера W_n . Поскольку низкоэнергетический регион X-VDOS соответствует длинноволновым акустическим фононам, смещения атомов разных типов могут рассматриваться как равные: $\frac{|\hat{e}_n|^2}{M_n} = \frac{|\hat{e}_m|^2}{M_m}$. Поскольку $g(E) = \sum_n G_n(E)$, обобщенная VDOS в низких энергиях равна

$$\tilde{g}(E) = g(E) \frac{\sum_n \bar{f}_n^2}{\sum_n M_n}, \quad (30)$$

может быть получен правильно нормированный низкоэнергетический фрагмент истинной VDOS:

$$\tilde{g}(E) = \tilde{g}(E) \cdot \frac{1}{N} \sum_n \frac{\bar{f}_n^2}{M_n} \cdot \frac{\sum_n M_n}{\sum_n \bar{f}_n^2} = \tilde{g}(E) \cdot \alpha. \quad (31)$$

В многокомпонентных системах данная процедура позволяет определить такие параметры, как низкотемпературный предел температуры Дебая θ_D и дебаевскую же скорость звука.

3.2.3. Экспериментальная верификация метода

Для верификационного эксперимента был выбран алмаз, динамика решетки и макроскопические свойства которого детально изучены как экспериментально, так и теоретически. Измерения выполнялись на алмазном порошке со средним размером зерна 3-5 мкм, причем индивидуальные зерна представляли собой монокристаллы. Использовались конфигурации спектрометра с разрешением 5,4 мэВ и 3,0 мэВ.

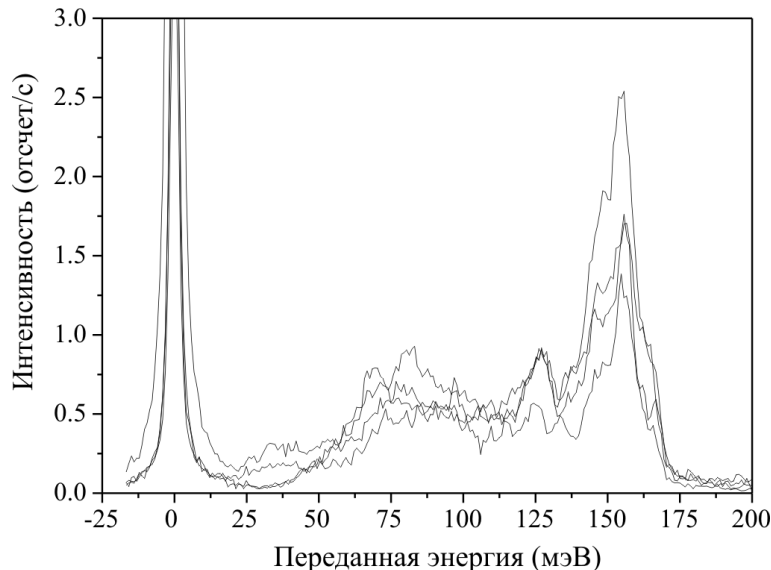


Рис. 28. Необработанные спектры НРРИ поликристаллического алмаза для углов рассеяния $45,5^\circ$ ($69,6 \text{ нм}^{-1}$), $47,0^\circ$ ($71,8 \text{ нм}^{-1}$), $48,5^\circ$ ($73,9 \text{ нм}^{-1}$), и $50,0^\circ$ ($76,1 \text{ нм}^{-1}$). Инструментальная функция разрешения 3,0 мэВ FWHM

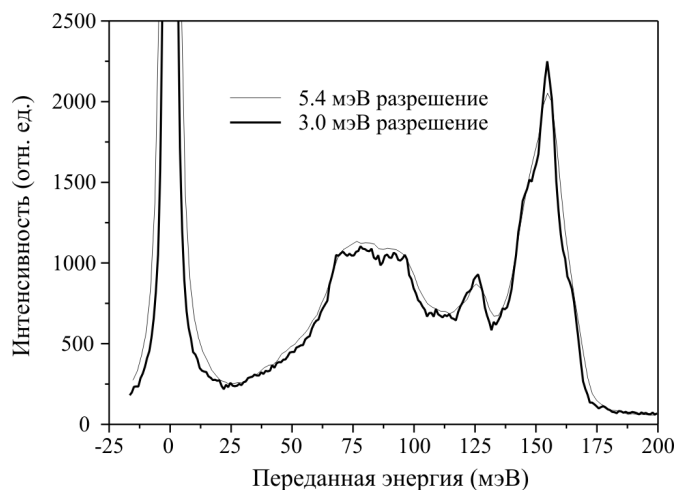


Рис. 29. «Некогерентные» спектры неупругого рассеяния поликристаллического алмаза, полученные при энергиях излучения 15816 эВ (разрешение 5,4 мэВ) и 17794 эВ (разрешение 3,0 мэВ). Интенсивность приблизительно нормирована на равные экспозиции

Для двух разрешений (и, соответственно, двух различных энергий падающего излучения) углы рассеяния были выбраны так, чтобы покрытые интервалы Q были близки. Соответствующим образом нормированные и суммированные спектры НРРИ, полученные при энергиях излучения 15816 эВ (разрешение 5,4 мэВ) и 17794 эВ (разрешение 3,0 мэВ), показаны на рис. 29. Помимо различий, связанных с разрешением (видимость мелких деталей), спектры весьма близки друг к другу, несмотря на небольшие различия в Q -положениях индивидуальных анализаторов. В определенной степени это подтверждает адекватность выборки. Далее обсуждаются только данные, полученные с разрешением 3 мэВ.

Процедура обработки оценивает общий вклад многофононных процессов в неупругое рассеяние в 8%. Результирующая однофононная VDOS отлично согласуется с рассчитанной *ab initio*, как можно видеть на рис. 30. Положения особых точек VDOS почти идентичны, и пик в области высоких энергий, отвечающий перегибу оптической ветви, хорошо виден.

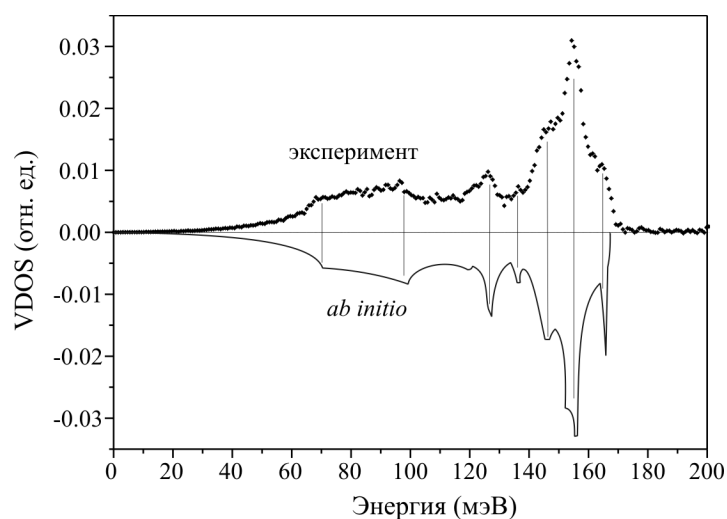


Рис. 30. Экспериментально восстановленная плотность колебательных состояний алмаза в сравнении с результатами *ab initio* расчета. Данные нормализованы на равные площади

Качество экспериментальной VDOS позволяет определение ряда макроскопических параметров. Например, для нормированной на единицу VDOS выражение (29) дает зависимость удельной теплоемкости от температуры:

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{E_{\max}} \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) g(E) dE}{\left(\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1 \right)^2}. \quad (32)$$

Из уравнения Дебая может быть формально получена температурная зависимость температуры Дебая. [10] Данные зависимости C_V и θ_D приведены на рис. 31. Согласие рассчитанной C_V с макроскопическими экспериментальными данными достаточно хорошо: расхождение составляет ~2% ниже 100 К и в интервале 300-1100 К. Наибольших значений (~10%) различия достигают при ~200 К. Внезапное падение формальной температуры Дебая ниже 70 К должно быть отнесено к артефактам вычитания упругого вклада. Подгонка низкоэнергетической части VDOS (0-25 мэВ) позволяет

определить дебаевскую среднюю скорость звука V_D и рассчитать низкотемпературный предел температуры Дебая:

$$\theta_D = V_D \frac{h}{k_B} \left(\frac{6N_A \pi^2}{V_m} \right)^{1/3}, \quad (33)$$

где N_A – постоянная Авогадро, V_m – молярный объем.

Оба значения согласуются с рассчитанными из упругих модулей кристалла (14), как показано в табл. 7. Могут быть также рассчитаны такие параметры, как среднеквадратичное тепловое смещение $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim 0,002 \text{ \AA}^2$, средняя кинетическая энергия $\langle T \rangle \sim 370 \text{ К}$ при комнатной температуре, средняя силовая константа $\langle F \rangle \sim 775 \text{ Н/м}$.

Таблица 7.

Отдельные макроскопические характеристики алмаза.

параметр	расчет из VDOS	др. эксп. данные
Θ_D – предел выс. темп.	1930(40) К	1860 К[11]
Θ_D – предел низк. темп.	2250(50) К	2240 К
V_D – средняя скорость	13,55(30) км/с	13,46 км/с

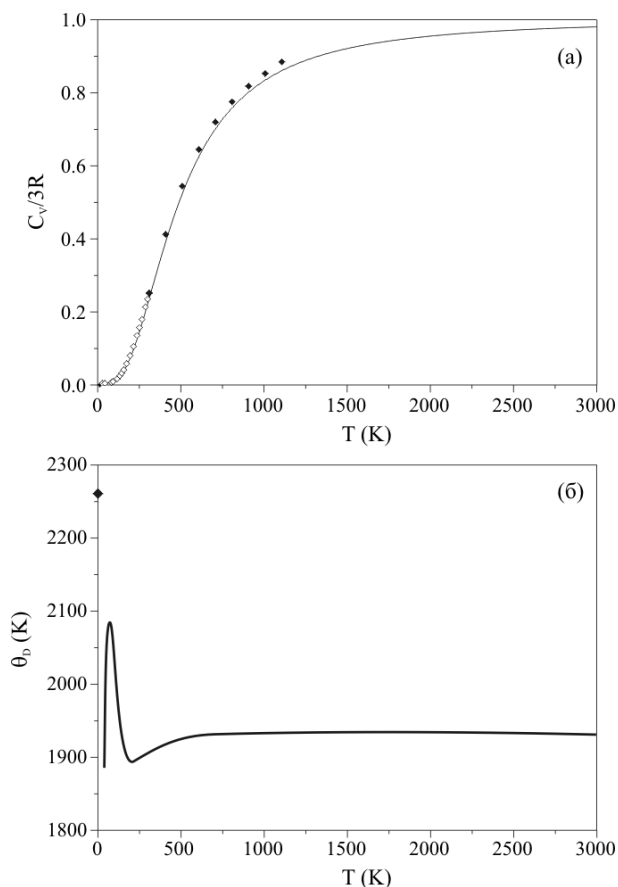


Рис. 31. (а) Удельная теплоемкость C_V (линия) и (б) температура Дебая θ_D (линия) алмаза, рассчитанные из экспериментальной VDOS. Для сравнения приведены данные макроскопических измерений C_V при низких температурах (пустые ромбы) и высоких температурах (заполненные ромбы). Низкотемпературный предел температуры Дебая θ_D , полученный подгонкой VDOS параболой, показан ромбом на нижней панели

Наблюдаемое согласие, полученной с помощью НРПИ VDOS и производных от нее величин, с результатами расчетов и независимых измерений позволяют констатировать адекватность предложенного подхода и распространить метод на изучение других перспективных систем. Ниже приведен ряд примеров.

3.2.4. Избранные приложения

3.2.4.1. Периклаз (MgO)

Примеры необработанных спектров НРРИ для MgO приведены на рис. 32. Два спектра из четырех отличаются более выраженным вкладом упругого рассеяния вследствие близости колец Дебая-Шеррера.

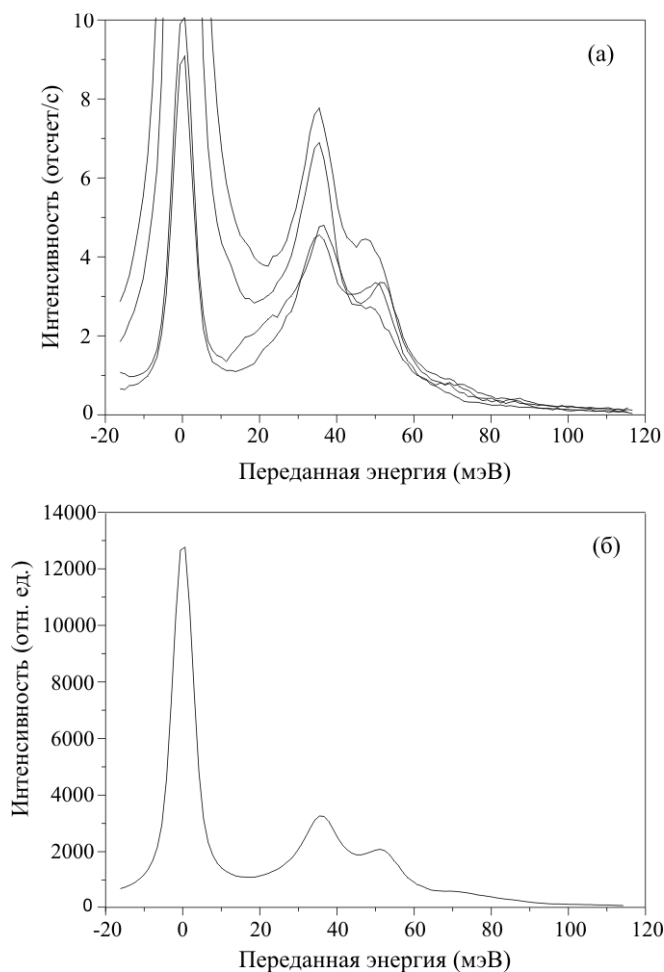


Рис. 32. (а) Примеры необработанных спектров НРРИ поликристаллического периклаза, полученных с разрешением 5.4 мэВ на углах рассеяния $45,3^\circ$ ($61,6 \text{ нм}^{-1}$), $46,8^\circ$ ($63,6 \text{ нм}^{-1}$), $48,3^\circ$ ($65,4 \text{ нм}^{-1}$), и $49,8^\circ$ ($67,4 \text{ нм}^{-1}$) и (б) «некогерентный» спектр НРРИ

Аналогичная описанной ранее процедура обратной свертки и вычитания многофононных вкладов была формально применена к MgO. Фактор отдачи рассматривался как свободный параметр, его значение подобрано таким образом, чтобы многофононный вклад был равен нулю выше верхней границы однофононной VDOS. На рис. 33 экспериментально полученная обобщенная X-VDOS сопоставлена с результатами различных *ab initio* расчетов. Как и следовало ожидать, общие очертания X-VDOS сходны с формой VDOS, но относительные интенсивности пиков меняются из-за различий рассеивающих способностей Mg и O. Поскольку ни один из расчетов не совпадает идеально с экспериментальными данными по дисперсии, неудивительны отличия и в плотности состояний; это касается двух основных пиков, центрированных на ~ 36 мэВ и ~ 52 мэВ, и на положении отсечки в области высоких энергий. Наилучшее согласие с экспериментом получено для расчетов, использующих теорию возмущений функционала плотности (density functional perturbation theory: DFPT) в рамках приближения локальной плотности (local density approximation: LDA). Расчеты Драммонда и др., выполненные в квази-гармоническом приближении теории функционала плотности, занижают энергии ТА фононов и одновременно завышают энергии верхних оптических ветвей. Расчеты Парлинского и др. показывают особенно заметное расхождение для первого пика VDOS (~ 4 мэВ) и значительно занижают энергии высоколежащих оптических фононов.

Поскольку экспериментально доступна только обобщенная плотность состояний X-VDOS, термодинамические характеристики рассчитаны быть не могут, за исключением низкотемпературного предела температуры Дебая. Как обсуждалось ранее, истинная VDOS может быть получена из обобщенной в области низких энергий, в данном случае ниже ~ 20 мэВ. Шкальный фактор α составляет ~ 0.908 , и подгонка перенормированной X-VDOS параболой дает нам дебаевскую скорость звука и одновременно низкотемпературный

предел температуры Дебая. В табл. 8 их значения сопоставлены с величинами, рассчитанными на основе упругих модулей.

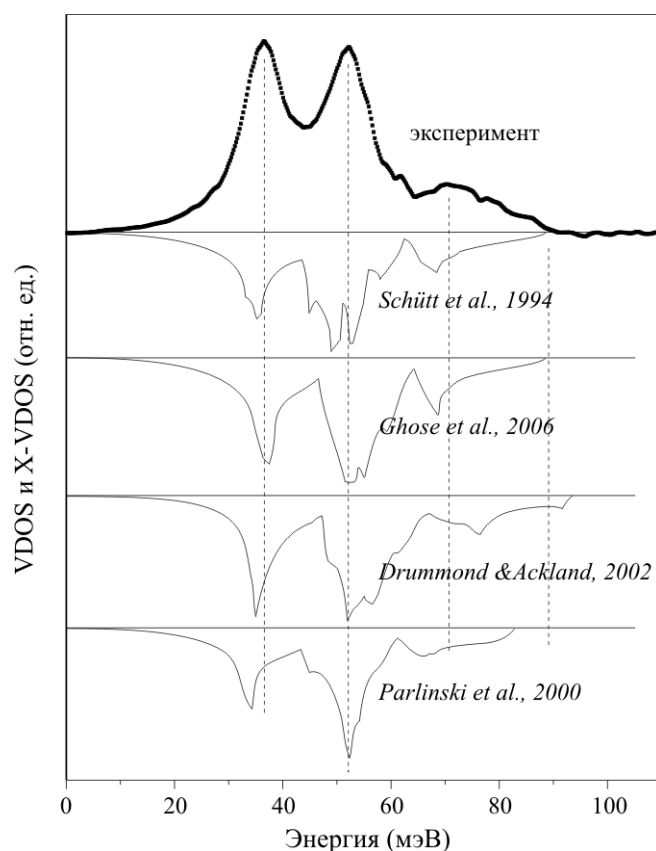


Рис. 33. Экспериментально определенная X-VDOS MgO в сравнении с расчетами *ab initio*

Таблица 8

Отдельные макроскопические характеристики MgO.

параметр	расчет из VDOS	расчет из упругих модулей
Θ_D – предел низк. темп.	935(20) K	940 K
V_D – средняя скорость	6,63(13) км/с	6,65 км/с

Настоящие данные могут быть дополнены обобщенной плотностью состояний, полученной рассеянием нейтронов N-VDOS, что позволило бы выделить парциальные плотности состояний Mg и O. Данные также могут быть задействованы в тонкой подстройке *ab initio* моделей, наиболее вероятно типа DFPT/LDA.

3.2.4.2. Нитрид бора

Еще один интересный и технологически важный пример касается сверхтвердых модификаций нитрида бора. Физические и химические свойства нитрида бора привлекают внимание ввиду выдающихся механических свойств и термической стабильности кубической фазы со структурой цинковой обманки (z-BN) и вюрцитной (w-BN) фазы. При обычных условиях наиболее распространена графитоподобная гексагональная модификация с двухслойной укладкой слоев (h-BN); известна также и трехслойная форма (r-BN). В противоположность углероду, термодинамически стабильной при обычных условиях является кубическая фаза, а гораздо менее экзотическая гексагональная форма h-BN метастабильна. Вюрцитная фаза метастабильна при любых условиях, но достаточно легко синтезируется из h-BN по мартенситному механизму.

Экспериментальные данные, касающиеся динамики решетки любой формы sp^3 -связанного BN, ограничены частотами оптических фононов вблизи точки Г, полученными спектроскопией координационного рассеяния. Эксперименты по НРН достаточно сложны в проведении, поскольку требуют изотопного обогащения по бору. Монокристаллы доступны только небольшого размера, и слабое рассеяние делает измерение высоколежащих оптических мод особенно проблематичным. Помимо того, измерения усредненной дисперсии LA фононов в области малых Q невозможны вследствие кинематических ограничений в рассеянии нейтронов.

Спектры НРН, просуммированные в исследованном Q -диапазоне ($60\text{-}73\text{ nm}^{-1}$ для w-BN и $52\text{-}68\text{ nm}^{-1}$ для z-BN), представлены на рис. 34. Результирующие спектры представляют собой сумму десяти индивидуальных, входящих с соответствующими весами. Гораздо более высокий упругий пик в случае w-BN, а равно и более низкая интенсивность неупругого сигнала, объясняются малым

размером кристаллитов и их высокой дефектностью, типичной для материалов, синтезированных в ударной волне.

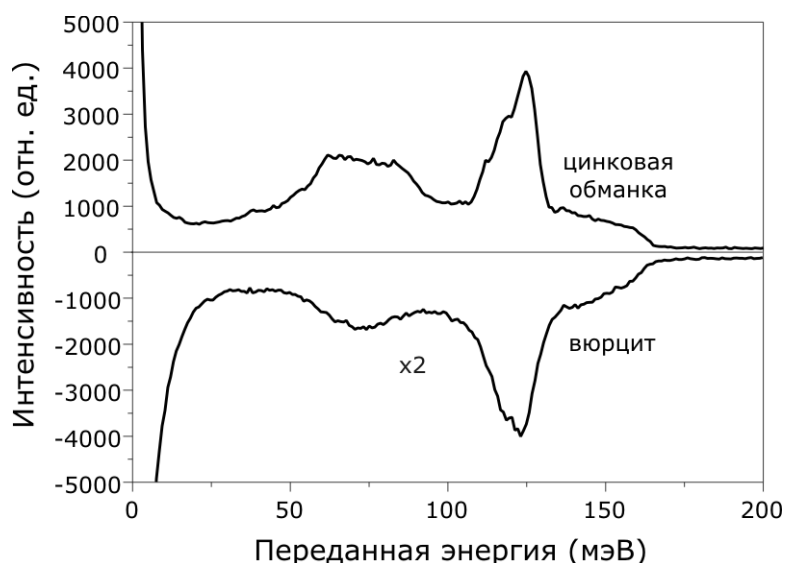


Рис. 34. «Некогерентные» спектры НРПИ z-BN и w-BN, полученные с разрешением 3 мэВ. Для удобства сравнения спектры отображены с противоположными знаками

Стоит отметить, что положения специальных точек плотности состояний z-BN заметно различаются для разных опубликованных *ab initio* расчетов. В целом, наилучшее согласие получено для метода, использующего плоские волны и псевдопотенциалы в рамках теории функционала плотности: метод линейного отклика использовался для нахождения борновских эффективных зарядов, частот и собственных векторов фононов. Хотя согласие и выглядит вполне разумным (рис. 34), довольно сильно различаются положения отсечки в высокой энергии. Поскольку отсечка экспериментальной X-VDOS – примерно одна и та же для обеих форм BN (162-164 мэВ) – совпадает с частотой центрозонного LO фонона в z-BN (~162 мэВ), измеренной спектроскопией комбинационного рассеяния, это расхождение не может быть экспериментальным артефактом. Выбор наилучшей модели для w-BN еще менее очевиден (рис. 35), так как заметные отклонения имеют место для обеих доступных моделей.

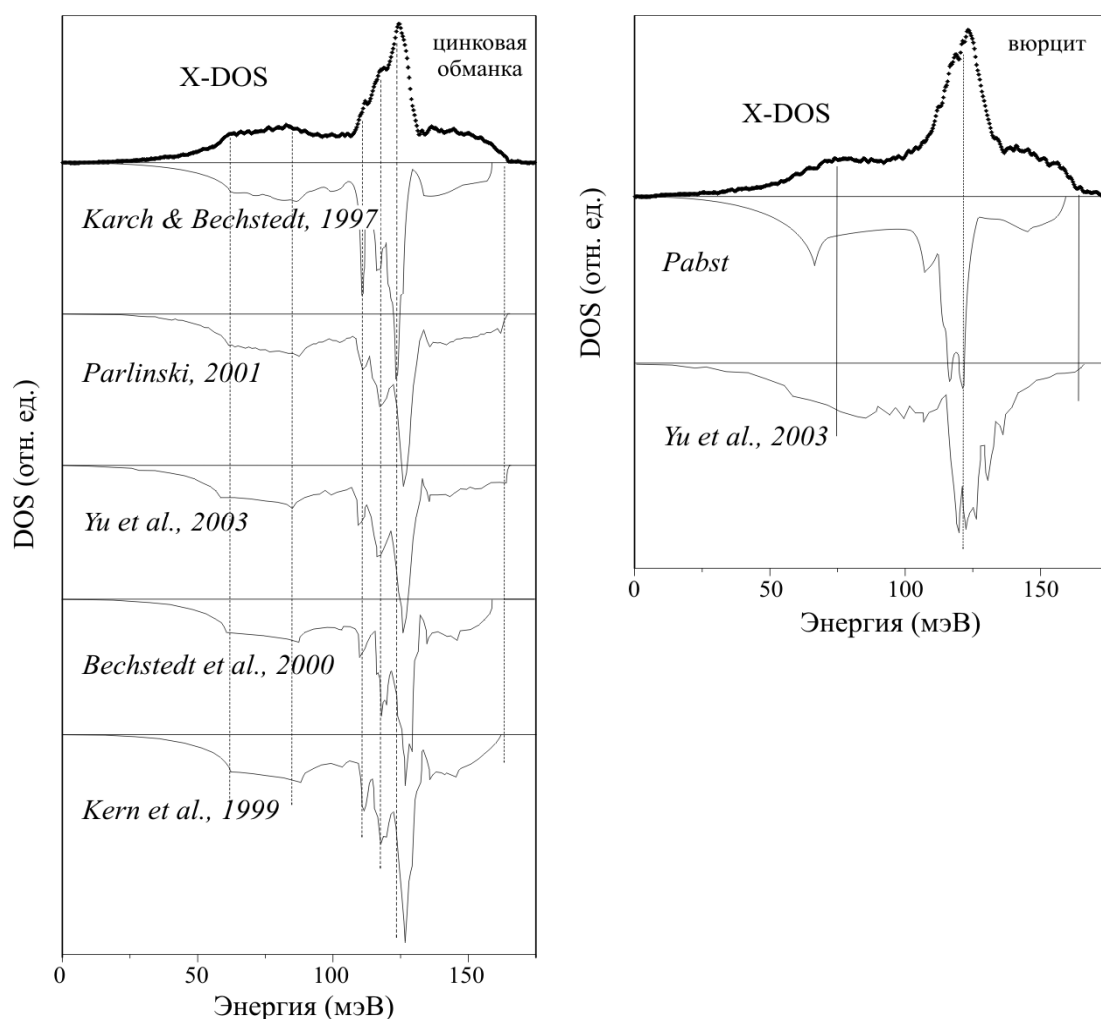


Рис. 35. Экспериментальные X-VDOS в сравнении с *ab initio* расчетами для z-BN и w-BN. Вертикальными линиями помечены специальные точки плотности состояния

Подгонка низкоэнергетической части VDOS (до 40-50 мэВ) параболой позволяет определить среднюю (дебаевскую) скорость звука V_D . Полученное нами значение V_D разумно согласуется с рассчитанным из доступных упругих модулей. Аналогично полученный низкотемпературный предел температуры Дебая θ_D , очевидно, близок к рассчитанному, но заметно отличается к оцениваемому по данным удельной теплоемкости (1600-1800 К). Наиболее вероятное объяснение – присутствие примесей и точечных дефектов, к которым НРРИ сравнительно малочувствительно.

Таблица 9

Отдельные макроскопические характеристики z-BN

Параметр	НРРИ	Др. эксп	Расчеты
продольная скор., км/с	16,00(30)	16,42(8) ^b	16,260 ^c , 16,350 ^d
поперечная скор., км/с	11,20(40)	10,78(3) ^b	10,675 ^c , 10,695 ^d
средняя скор., км/с	12,20(20)	11760(3) ^b	11.645 ^c ; 11,715 ^d
θ_D – предел низк. темп.	2000(40)	$\sim 1700^a$, 1930(5) _b	1910 ^c , 1920 ^d

Таблица 10

Отдельные макроскопические характеристики w-BN

Параметр	НРРИ	Др. эксп	Расчеты
продольная скор., км/с	16,00(30)	-	16,205 ^c , 16,660 ^d
поперечная скор., км/с	11,45(70)	-	10,590 ^c , 11,025 ^d
средняя скор., км/с	12,40(50)	-	11,595 ^c , 12,065 ^d
θ_D – предел низк. темп.	2030(80)	$\sim 1700^a$	1900 ^c , 1980 ^d

^aполучено из данных удельной теплоемкости^bрассчитано из экспериментально определенных упругих модулей^cрасчет *ab initio*^dрасчет *ab initio*

В табл. 9, 10 сведены основные результаты для макроскопических параметров, полученных комбинацией данных по рассеянию на больших Q (предел VDOS) и малых Q . Как можно видеть, механические свойства двух фаз очень близки, и наблюдаемая пониженная на 25% в сравнении с кубической формой микротвердость w-BN должна объясняться дефектностью структуры.

3.2.4.3. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$

Большой интерес представляет новый класс материалов, в структуре которых ионы металлов располагаются в полостях жесткого каркаса. Такого рода конфайнмент обеспечивает проявление целого ряда необычных физических свойств. В частности, некоторые материалы этого класса становятся сверхпроводниками, что особенно интересно, так как они являются удобными модельными системами для изучения электрон-фононного взаимодействия, обеспечивающего сверхпроводимость.

Заполненные клатраты на основе элементов IV группы (Si, Ge...) принадлежат к данному семейству материалов и включают несколько сверхпроводящих фаз. Кремниевые клатраты типа I (напр., $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$) и типа II (напр., $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$) формируют трехмерные сетки, состоящие из жестких полостей Si_{20} и Si_{24} или Si_{28} избыточного по сравнению с ионами металла размера.

Механизм сверхпроводимости в клатратах типа I $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ исследовался как экспериментально, так и с помощью *ab initio* расчетов. Комбинированное изучение показало, что сверхпроводимость является собственной для sp^3 каркасной структуры кремния. В клатратах имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие; недавно теоретически было продемонстрировано, что низкочастотные моды в $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, особенно включающие колебания Ba в полостях большего размера Si_{24} , дают значительный вклад в параметр электрон-фононного взаимодействия λ .

Изучение колебаний Ba проводилось одновременно при помощи НРН и НРПИ. Эксперименты по НРН выполнялись на спектрометрах IN4 и IN5 Института Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) на длине волны падающего излучения 2,25 Å с энергетическим разрешением 0,8 мэВ. Обобщенная VDOS была получена посредством некогерентного приближения. Данные НРПИ получены на

спектрометре ID28 ESRF с разрешением 3 мэВ также с использованием некогерентного приближения.

Взаимодополнительность двух техник связана с различием атомных структурных факторов для нейтронов и рентгеновского излучения: вероятность рассеяния рентгеновского фотона примерно пропорциональна Z^2 , и таким образом вес бария в конечной X-VDOS преобладает. Как можно видеть на рис. 36, а, различия контраста между подсистемами бария и кремния весьма велики – эйнштейновские моды с доминирующим вкладом колебаний бария гораздо более выражены в данных НРРИ.

Объем образца, успешно использованного для измерений при нормальных условиях, был равен $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ мм³, что открывает возможность измерений при высоких давлениях. В интервале давлений 11,5-14,0 ГПа Ba₈Si₄₆, согласно дифракционным данным, имеет место изоструктурный фазовый переход с резким увеличением сжимаемости и изменением объемного модуля на $\sim 70\%$, и одновременно претерпевают резкие изменения спектры координационного рассеяния. По-видимому, атомы бария играют центральную роль в этом фазовом переходе. Серия экспериментов при давлениях, достигающих 17.5 ГПа, была проведена с образцом объема $\sim 10^{-4}$ мм³. Зависимость формы «некогерентных» спектров НРРИ от давления приведена на рис. 36, б; работа по интерпретации данных все еще продолжается.

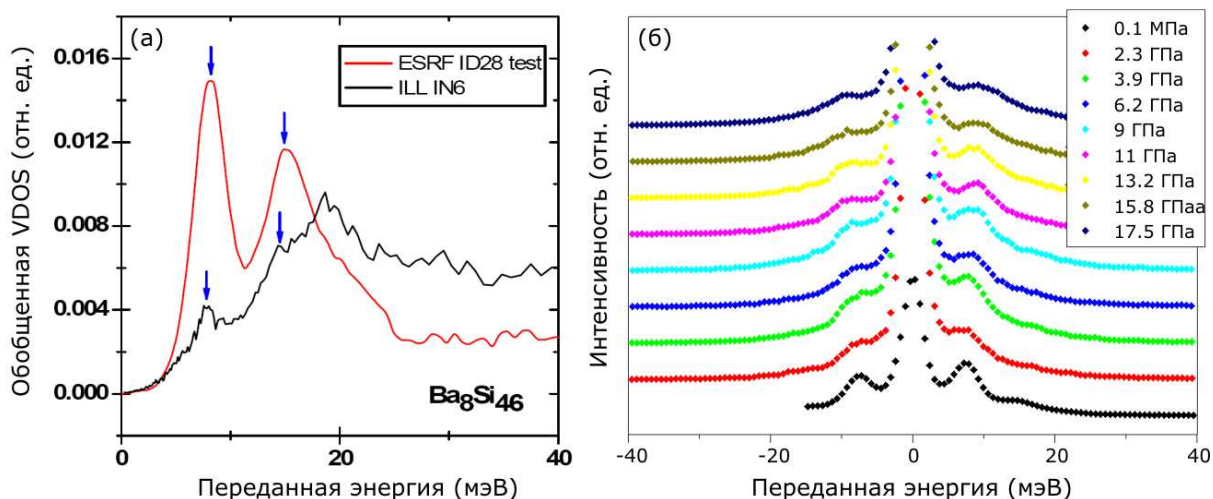


Рис. 36. а) Обобщенная плотность колебательных состояний $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, полученная при помощи НРН и НРПИ; б) зависимость «некогерентных» НРПИ спектров от давления (интервал интегрирования по $Q \sim 62\text{-}71 \text{ нм}^{-1}$)

Таким образом, неупругое рассеяние рентгеновского излучения в пределе «некогерентного приближения» обещает стать ценным инструментом, служащим для определения плотности колебательных состояний, дополняя хорошо освоенные методы НРН и неупругого ядерного рассеяния. Как показано на примере алмаза, критерии формирования выборки в обратном пространстве позволяют получить адекватное некогерентное приближение. Даже если экспериментально доступна только обобщенная VDOS (для многоатомных систем), экспериментальные результаты могут служить дискриминирующим тестом для тех или иных моделей. Полуколичественные оценки показывают, что метод применим для весьма широкого класса материалов, в том числе в экстремальных условиях давления и/или температуры.

По сравнению с НРН необходимое количество материала может быть на 3-5 порядков меньше, и проблемы, связанные с аномальным поглощением (как для В, Cd, Gd...) или аномально большими сечениями рассеяния (Н), могут быть обойдены. Для многокомпонентных систем следует помнить, что X-VDOS, строго

говоря, определена только для конкретного интервала Q , так как атомные факторы рассеяния $f(Q)$ Q -зависимы. Различие факторов рассеяния для нейтронов и рентгеновских лучей открывает возможность, комбинируя данные НРН и НРПИ, извлекать парциальные плотности состояний, по крайней мере, для бинарных систем.

Наконец, комбинация НРПИ измерений VDOS (определение дебаевской скорости V_D) с измерениями НРПИ в области малых Q (определение «средней» продольной скорости V_P) и дифракционными данными (упругий модуль B , полученный в эксперименте с приложением высокого давления) позволяет восстановление полного набора упругих модулей C_{11} , C_{44} и C_{12} кубических кристаллов. В качестве иллюстрации мы приводим здесь пример MgO (табл. 11). Схема обработки данных следует формализму глав IIIA и IIIB. Максимальное отклонение от монокристалльных BLS данных не превышает 2,5%, что является более чем убедительным результатом.

Таблица 11

MgO: сравнение упругих модулей, полученных из поликристаллических данных, с результатами монокристалльного эксперимента по бриллюэновскому рассеянию света (BLS).

Погрешности для поликристалла оцениваются в ~ 3%.

Вид эксперимента	V_D (км/с)	V_P (км/с)	B (ГПа)	C_{11} (ГПа)	C_{12} (ГПа)	C_{44} (ГПа)
XRD[12]	-	-	162,5	-	-	-
IXS	6,63	9,96	-	299,3	159,6	94,1
BLS[13]	-	-	-	296,8	155,8	95,3

3.3. ОБЛАСТЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПЕРЕДАННЫХ МОМЕНТОВ

Итак, как показано в предшествующих главах, спектры НРПИ в области малых Q (внутри зоны Бриллюэна, центрированной на $(0\ 0\ 0)$) дают доступ к «усредненной» дисперсии продольных акустических фононов, а предел больших Q позволяет реконструировать (обобщенную) VDOS. В сравнении с монокристалльным экспериментом количество извлекаемой информации оказывается довольно ограниченным. Это вполне серьезное ограничение, так как новые материалы или материалы в экстремальных условиях часто оказываются поликристаллическими. Количество информации, извлекаемой из поликристаллических спектров НРПИ, может быть увеличено при обследовании области промежуточных Q , где спектральная форма меняется с переданным моментом благодаря – ослабленным – правилам отбора. Дополнительные ограничения, помимо VDOS и усредненной продольной скорости звука, таким образом, могут быть применены к моделированию динамики решетки.

Предлагаемая методология состоит в регистрации спектров НРПИ в широком интервале переданных моментов ($2\text{--}80\text{ нм}^{-1}$ для структур с небольшими параметрами ячейки), и сопоставлении экспериментальных спектров с модельными, рассчитанными на основе заданной модели динамики и функции распределения зерен по ориентациям. Если модель содержит свободные параметры, может быть проведена их подстройка, например, методом наименьших квадратов. Детальное исследование такой возможности проведено И. Фишер, в ESRF. Здесь мы ограничимся двумя примерами: металлическим бериллием и стишовитом. В первом случае применена относительно простая динамическая модель с настраиваемыми параметрами, во втором – применялось *ab initio* моделирование ввиду возросшей сложности системы.

3.3.1. Бериллий

Как пример, мы приводим здесь набор данных, полученный для поликристаллического бериллия. Эксперимент выполнялся в геометрии на прохождение с разрешением по энергии ~ 3 мэВ. В общей сложности было получено 90 спектров НРРИ, прокрывающих область переданных моментов от 1.9 нм^{-1} до $79,5 \text{ нм}^{-1}$. Конкретные углы рассеяния были выбраны так, чтобы минимизировать вклад колец Дебая-Шеррера, сохраняя однородность Q -выборки.

Для оптимизации параметров модели аналитического решения не существует, и задача становится вычислительно ресурсоемкой. Была использована модель Борна-фон Кармана, полученная подгонкой к монокристалльным данным НРН и учитывающая взаимодействия до седьмой координационной сферы с 29-ю свободными параметрами. Диагонализация динамической матрицы для каждого Q проводилась в 43200 точках неприводимого фрагмента сферы. Полученное распределение, учитывающее динамические структурные факторы, сворачивалось с экспериментальной функцией разрешения и использовалось в алгоритме Левенберга-Марквардта, минимизирующего расхождение между сериями экспериментальных и теоретических спектров. Для минимизации использовался набор из 10 наиболее структурированных спектров. Нормированный сигнал с вычтенным упругим вкладом представлен в виде карты интенсивности на рис. 37, а, полученная на основе оптимизированных параметров расчетная карта приведена на рис. 37, б. Согласие между экспериментальными данными и оптимизированной моделью является очевидным.

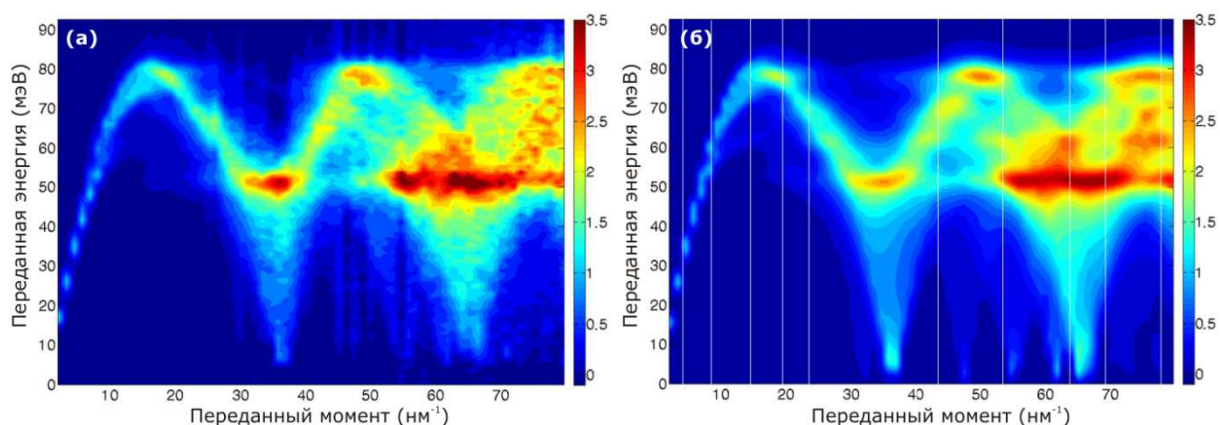


Рис. 37. Нормированная интенсивность НРИ в поликристаллическом бериллии: а) экспериментальные данные с вычтенным упругим вкладом; б) результат оптимизации модели. Вертикальные белые линии соответствуют переданным моментам, выбранным для оптимизации модели

При использовании модели Борна-фон Кармана надлежит учитывать потенциальные источники артефактов:

- 1) обусловленные симметрией кристалла взаимосвязи между упругими модулями не удовлетворяются автоматически;
- 2) недостаточное число координационных сфер, участвующих во взаимодействии, приводит к размытию особенностей дисперсионных кривых;
- 3) избыточное число свободных силовых констант может привести к потере стабильности решения или потере его физичности.

Даже без использования процедуры оптимизации модели, измерения в области промежуточных Q могут послужить либо для обратной связи в процедурах высокоуровневого моделирования (напр., *ab initio* расчетов), либо как дискриминирующий тест для данной динамической модели. В качестве иллюстрации можно привести разные две динамические модели, описывающие набор НРН данных, полученных для бериллия же: Модель I использует 33 параметра и 8 сфер взаимодействия, тогда как Модель II

ограничивается 29-ю параметрами и 7-ю сферами. В обоих случаях дисперсионные кривые описываются удовлетворительно (рис. 38, а), тогда как силовые константы сильно различаются и друг к другу не сводимы. Сравнение экспериментальных и расчетных поликристаллических спектров немедленно заставляет сделать выбор в пользу Модели II (см. рис. 38, б, в, г).

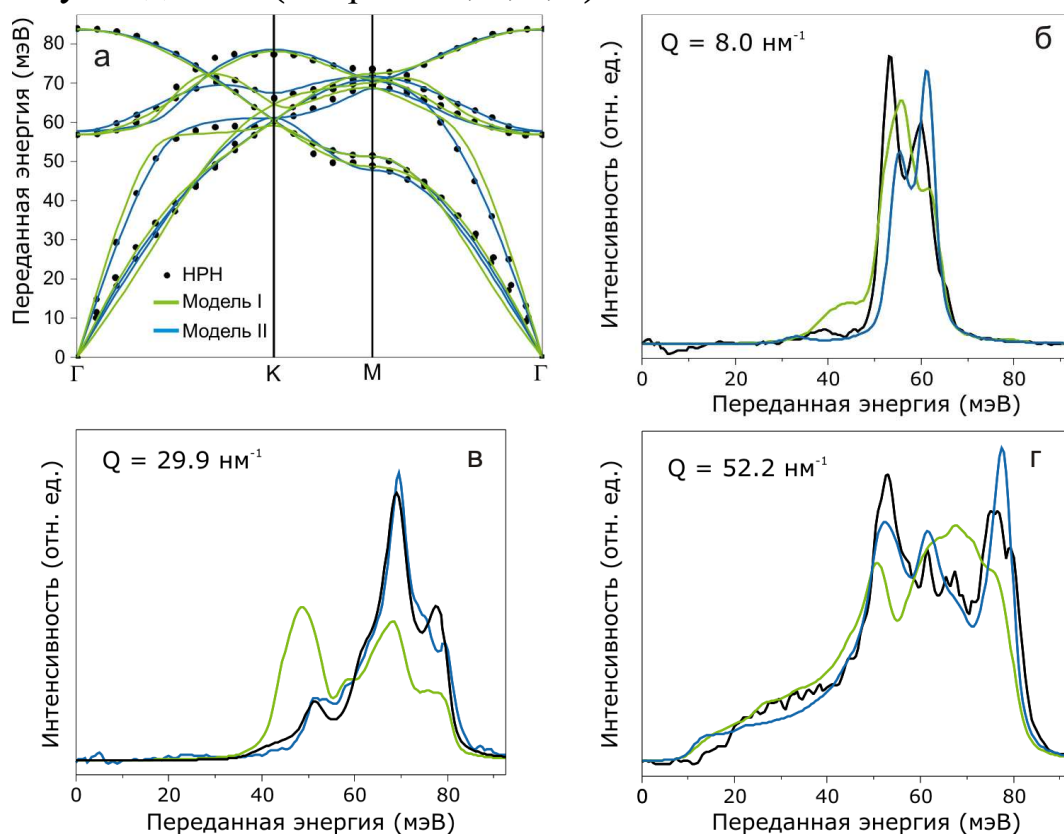


Рис. 38. а) Дисперсионные соотношения в Be в направлениях высокой симметрии; поликристаллические спектры НРРИ при б) $Q = 8,0 \text{ nm}^{-1}$, в) $Q = 29,9 \text{ nm}^{-1}$, г) $Q = 52,2 \text{ nm}^{-1}$. Данные НРН (черные точки) и спектры НРРИ (черные линии) сопоставляются с результатами Модели I (зеленые линии) и Модели II (синие линии)

3.3.2. Стишовит

Мы демонстрируем здесь, что НРРИ с поликристаллов в сочетании с квантовомеханическими расчетами в состоянии предоставить полное описание динамики решетки, на примере исследования динамики решетки стишовита, фазы высокого давления

SiO₂. Стишовит был избран нами для базисного исследования, поскольку:

- 1) связи с сейсмическим разделом X на глубине порядка его геофизика активно в последние годы обсуждается в 300 км, и термодинамические свойства неизбежно будут востребованы;
- 2) полного набора данных по динамике решетки не существует.

Доступная информация по динамике на деле ограничена зависимостями упругих модулей от температуры и давления и отдельными частотами центрозонных фононов, полученных спектроскопией комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопией.

Стишовит – фаза со структурой рутила (пространственная группа $P4_2/mnm$). Хотя структура достаточно проста, количество фононных мод – восемнадцать – делает классическое исследование дисперсионных соотношений довольно трудозатратным. Совместное использование *ab initio* расчетов и рассеяния с поликристалла в области промежуточных Q может позволить получить достоверные данные о полной динамике системы, когда поточечное измерение дисперсии становится непрактичным. Для подтверждения адекватности методологии был также проведен эксперимент НРРИ на монокристалле.

Расчеты динамики решетки проведены с помощью кода CASTEP, использующего теорию возмущений функционала плотности для расчетов динамической матрицы. Нормо-сохраняющие псевдопотенциалы с отсечкой на 750 эВ для Si были взяты из базы Фрица-Габера (Fritz-Haber), а для кислорода – из базы OPIUM. Полная сходимость продемонстрирована с отсечкой в 1000 эВ. Расчеты электронной структуры велись на $\mathbf{q}$ -сетке 10x10x6.

Все измерения на поликристалле и монокристалльные измерения для энергий ниже 20 мэВ выполнялись с энергетическим разрешением 3 мэВ, монокристалльные измерения для энергий выше 20 мэВ – с разрешением 6 мэВ. Выходные данные CASTEP

обрабатывались специализированным скриптом, разработанным для Mathcad[®] на предмет локализации зон Бриллюэна, дающих максимальную интенсивность и оптимальный контраст для выбранного фонона.

Для симуляции порошковых данных использовался набор собственных значений и векторов, сгенерированный на сетке 30x30x50 в верхней половине зоны Бриллюэна. Выборка по направлениям генерировалась на полярной сетке 20x10 (1/16 сферы как неприводимый фрагмент) для моментов, лежащих внутри зоны Бриллюэна, центрированной на (0 0 0); размер сетки прогрессивно увеличивался с ростом Q . В расчете использовались анизотропные тепловые параметры, полученные в дифракционном эксперименте. Карта интенсивности, рассчитанная для переданных моментов 0-100 нм⁻¹ при комнатной температуре с разрешением 3 мэВ, приведена на рис. 39.

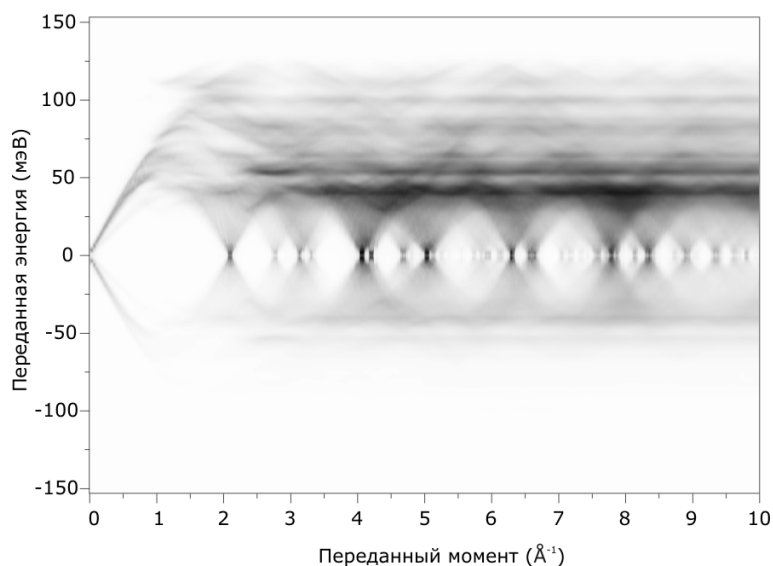


Рис. 39: Интенсивность неупругого рассеяния с поликристаллического стишовита, рассчитанная при комнатной температуре с разрешением 3 мэВ

И монокристалльные, и поликристаллические расчетные данные приводятся в отличное соответствие с экспериментом приложением единственного шкального фактора 1,05, как можно видеть на рис. 40 и

рис. 41. Наибольшее наблюдаемое расхождение в поликристаллических спектрах (показана лишь небольшая выборка) имеет место ниже 20 мэВ, и объясняется исключительно вкладом упругого рассеяния. Более чем удовлетворительное согласие в широком интервале переданных моментов говорит о том, что модель действительна для всех кристаллографических направлений, так как в поликристаллических спектрах естественным образом содержится информация и о направлениях низкой симметрии тоже. Фононная дисперсия в направлениях высокой симметрии фактически является побочным продуктом.

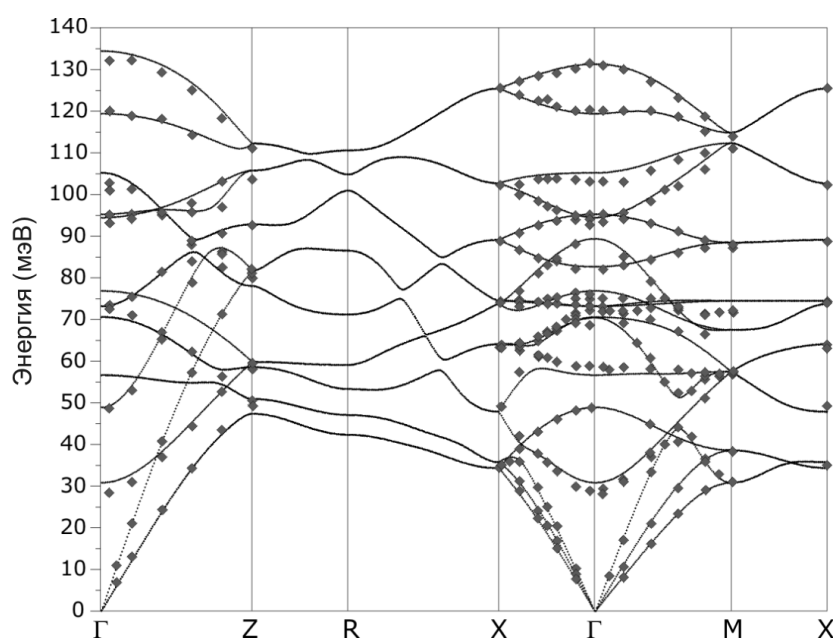


Рис. 40. а) Фононная дисперсия в стишовите в направлениях высокой симметрии. НРРИ данные (символы) сопоставлены с *ab initio* расчетами (линии). Шкальный фактор 1,05 применен к расчетной шкале энергии

Будучи полностью подтвержденной, (шкалированная) модель динамики решетки немедленно предоставляет VDOS $g(E)$, содержащую информацию о решеточной термодинамике. Пользуясь стандартным формализмом, можно получить температурные зависимости таких макроскопических параметров, как удельная

теплоемкость, энтропия, свободная энергия Гельмгольца (рис. 42, а, б, в). Помимо этого, может быть построена зависимость формальной температуры Дебая от температуры (рис. 42, г).

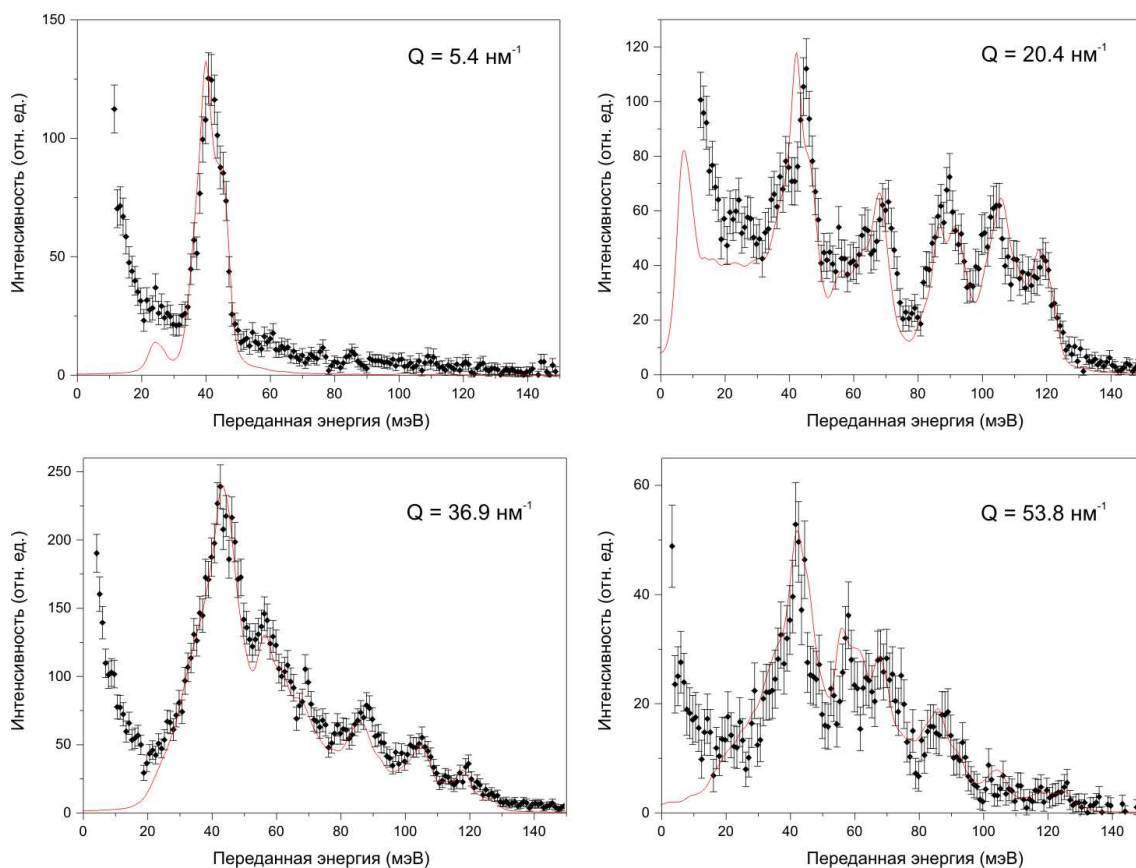


Рис. 41. Представительные поликристаллические спектры НРРИ на стишовите (стоксово рассеяние), полученные для $Q = 5.4 \text{ nm}^{-1}$, 20.4 nm^{-1} , 36.9 nm^{-1} и 53.8 nm^{-1} (точки), в сопоставлении с *ab initio* расчетами (линии). Шкальный фактор 1,05 применен к расчетной шкале энергии

Сравнение с доступными экспериментальными данными показывает очень хорошее согласие. Разность $C_P - C_V$ была рассчитана исходя из коэффициента теплового расширения и производной объемного модуля по температуре согласно, и упругого модуля согласно.

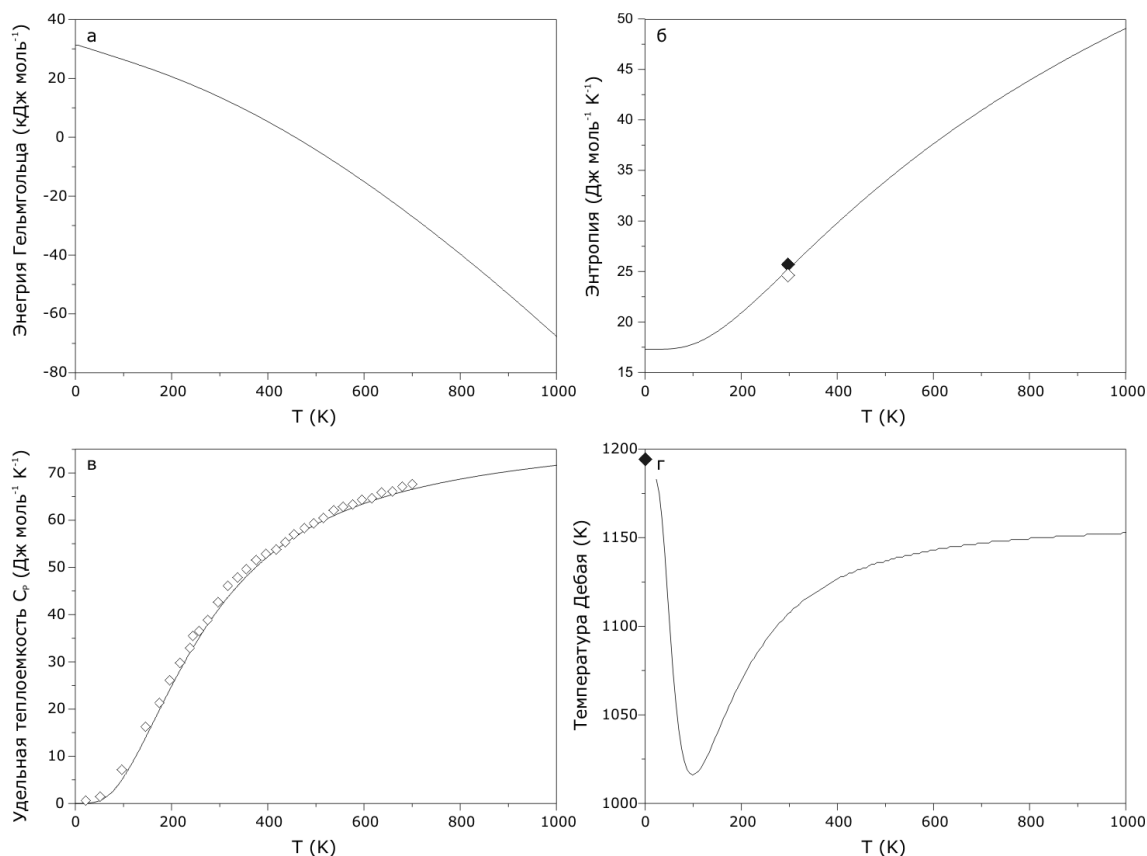


Рис. 42. Температурные зависимости термодинамических функций стишовита: а) свободная энергия Гельмгольца; б) расчетная энтропия (линия) в сравнении с экспериментальной стандартной энтропией S_{298}^0 (заполненный символ – [Clark, 1966]), пустой символ – [Saxena, 1996]); в) расчетная удельная теплоемкость C_p (линия) в сравнении с экспериментом (символы); г) формальная температура Дебая (линия) в сравнении с ее низкотемпературным пределом, полученным из упругих модулей

Упругие модули, полученные *ab initio* с использованием метода «stress-strain», достаточно близки к экспериментальным. Применение поправок, связанных с шкалированием энергии (см. выше), плотности и слегка анизотропной деформации ячейки (расчет в сравнении с экспериментом), делает согласие еще более близким. Значимое расхождение практически наблюдается только для C_{12} , прочие упругие модули и производные от них (объемный модуль, дебаевская

скорость) отклоняются не более чем на единицы процентов (табл. 12), демонстрируя эффективность подхода и в длинноволновом пределе.

Таблица 12

Сравнение упругих модулей (в ГПа) и дебаевской скорости (в км/с) стишовита из разных наборов данных.

Источник	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{66}	B	V_D
<i>Weidner et al., 1982</i>	453(4)	776(5)	211(5)	203(4)	252(2)	302(3)	318(4)	7,84(6)
<i>Brazhkin et al., 2005</i>	466(4)	775(4)	207(8)	204(4)	258(2)	310(6)	321(5)	7,97(7)
<i>Jiang et al., 2009</i>	455(1)	762(2)	199(2)	192(2)	258(1)	321(1)	310(2)	7,97(2)
НРПИ	441(4)	779(2)	166(3)	195(1)	256(1)	319(1)	300(3)	7,98(4)

Итак, нами показано, что НРПИ на поликристалле и беспараметрический *ab initio* расчет в комбинации могут предоставить полное описание динамики решетки сложных структур даже в отсутствие монокристалльных данных. Хотя данное исследование и ограничено нормальными условиями, расширение подхода на условия высокого давления представляется тривиальным. В качестве дальнейших шагов мы намерены предпринять изучение более сложных структур, представляющих интерес для геофизики, в частности полиморфных модификаций Mg_2SiO_4 , включая измерения в ячейках высокого давления.

4. КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНИКИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ

4.1. НРРИ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

При том, что НРРИ обычно рассматривается как объемно-чувствительный метод, он может быть применен и к исследованию поверхностных эффектов. Если угол падения пучка на образец меньше критического угла полного отражения, глубина проникновения может понизиться до нескольких нанометров. По естественным причинам доступная селективность по глубине хуже, чем для спектроскопии потерь энергии электронов (electron energy loss spectroscopy) и неупругого рассеяния гелия, но в отдельных случаях достаточно хороша для получения ценной информации о динамике поверхности кристаллов и жидкостей.

Типичная проблема поверхностно-селективной версии НРРИ – резкое уменьшение рассеивающего объема и, соответственно, падение полезного сигнала. Для тонких пленок от этого неудобства можно избавиться, хотя бы частично, с помощью эффекта волновода (waveguide: WG). Стоячие рентгеновские волны могут использоваться для изучения пленок толщиной в несколько нанометров: если толщина пленки кратна периоду поля стоячих волн, то интенсивность электрического поля внутри пленки резонансно усиливается (волновые компоненты, многократно отражаясь от границ пленки, интерферируют в фазе). Стоячая волна, формирующаяся в результате многолучевой интерференции между падающей и отраженными волнами, может быть использована как первичная волна для структурного анализа волноводного слоя. В первых экспериментах такого рода стоячая волна формировалась в макромолекулярных пленках на металлических подложках, что позволяло получать структурную информацию о пленке. Дальнейшие исследования касались структуры металлических многослойных структур, анализа

жидких пленок и бимолекулярных слоев. Усиление поля в волноводном слое также было использовано для изучения колебательных свойств тонких пленок посредством неупругого ядерного рассеяния.

Мы считаем, что аналогичный подход может оказаться плодотворным и в случае НРРИ. В рамках нашей работы мы предприняли преимущественно теоретические изыскания, позволившие выделить интересные объекты/системы; здесь мы представляем результаты, полученные для тонких пленок AlN и пленок Ленгмюра-Блоджетт. В расчетах использовался стандартный формализм вычислений отражающей способности многослойных структур, успешно перенесенный из оптики видимого света в рентгеновскую оптику. Разработанное нами программное обеспечение позволяет, помимо расчета коэффициента отражения, рассчитывать распределение электрического поля и оптимизировать геометрию гетероструктуры, максимизируя эффект усиления и контраст рассеяния между целевым слоем и его окружением.

4.1.1. Эффект волновода в пленке нитрида алюминия

Интерес к нитриду алюминия объясняется его важностью как широкозонного полупроводника, и одновременно полиморфизмом. Кубические модификации нитридов элементов третьей группы привлекательны для оптоэлектронных приложений гораздо более, чем гексагональные, благодаря отсутствию внутренних электрических полей (до нескольких МВ/см). Будучи метастабильными, кубические фазы тем не менее могут быть стабилизированы эпитаксией.

Оптимизация геометрии гетероструктуры GaN/AlN/GaN для длины волны $0,7\text{\AA}$ дает оптимальную толщину AlN ~ 60 нм и толщину закрывающего (capping) слоя GaN ~ 5 нм. Расчетные зависимости отражающей способности структуры от угла падения и квадрата амплитуды электрического поля от глубины и угла падения показаны на рис. 43, а, б, соответственно. Для резонансной моды T0

коэффициент усиления в центре пленки AlN составляет ~ 25 (рис. 43, в); среднее по толщине пленки усиление достигает ~ 15 .

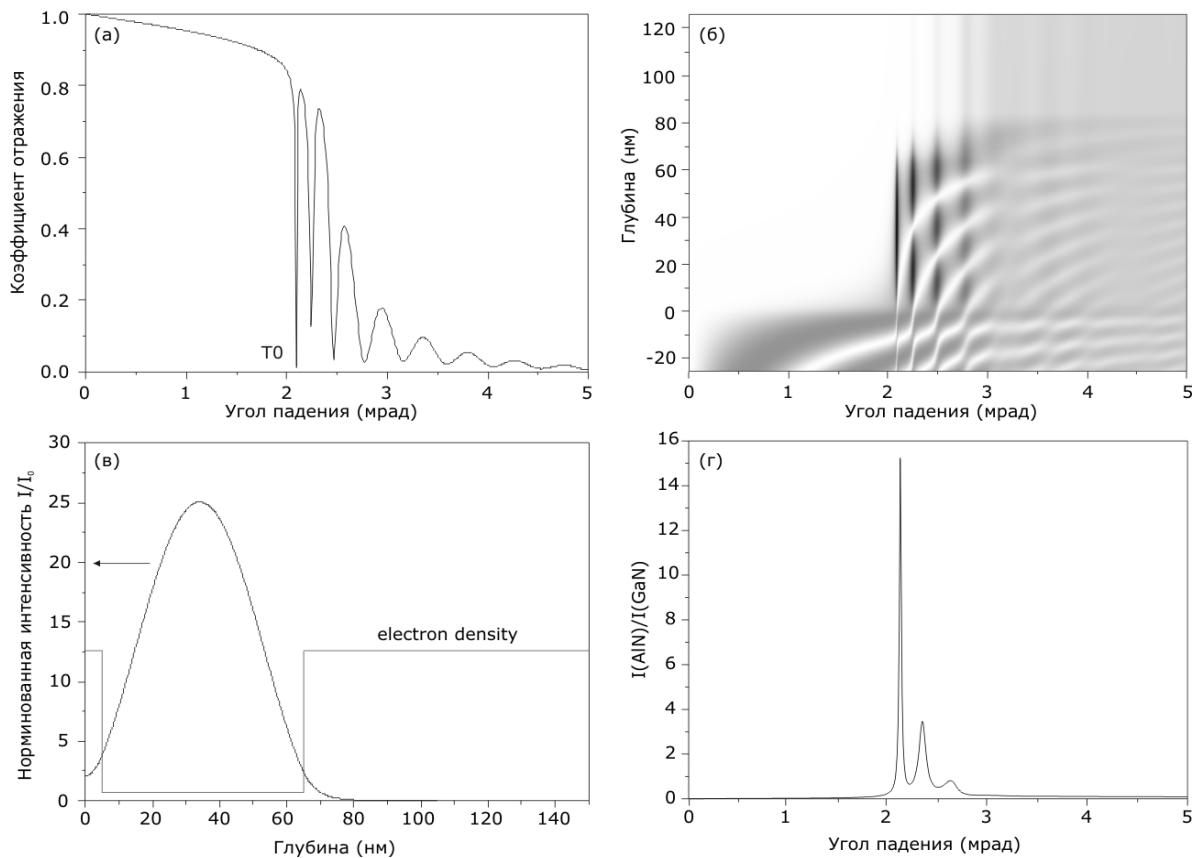


Рис. 43. Эффект волновода в гетероструктуре 5 нм GaN / 60 нм AlN / GaN для длины волны $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$. а) коэффициент отражения как функция угла падения; б) зависимость $|E|^2$ от угла падения и глубины проникновения; в) распределение $|E|^2$ по глубине при возбуждении мод T0; г) контраст рассеяния между AlN (целевой материал) и GaN (подложка и закрывающий слой).

Если предположить, что атомный структурный фактор пропорционален Z (в наиболее грубом приближении), то можно оценить контраст рассеяния между AlN и GaN (рис. 43, г); при возбуждении резонансной моды T0 контраст достигает своего максимального значения ~ 15 . Приводимые оценки демонстрируют, что эффект волновода может сильно повысить эффективность экспериментов по НРРИ на тонких пленках, при условии высокого качества гетероструктур.

4.1.2. Эффект усиления в пленках Ленгмюра-Блоджетт

Самоорганизованные пленки, собирающиеся из функциональных макромолекул, такие как фосфолипидные бислои и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), активно разрабатываются для приложений в технологии материалов и биотехнологии. Их аксиальная структура (профиль электронной плотности) и флуктуации высоты могут быть определены с помощью рентгеновской рефлектометрии и незеркального отражения рентгеновского излучения. Обработка сигнала незеркального рассеяния позволяет получить модуль изгиба и поверхностное натяжение пленки, поскольку они влияют на флуктуации высоты бислоя; информация о продольной упругости остается недоступной.

Мы предлагаем использовать НРРИ для исследования продольной динамики пленок, более конкретно – продольной упругости пленок ЛБ, как промежуточный шаг к исследованию биологических мембран. В предшествующих экспериментах по НРРИ в скользящем отражении типичная глубина проникновения составляла 3-5 нм; помня, что при малых переданных моментах сечение рассеяния пропорционально Z^2 , можно заключить, что сигнал от легких элементов будет слишком слаб. Эффект волновода, по-видимому, позволит решить проблему.

Для системы, предложенной в качестве модельной – $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ на кремниевой подложке – оптимизация геометрии дает максимум усиления для толщины в 20 бислоев на длине волны 0,7 Å. Расчетная угловая зависимость коэффициента отражения показана на рис. 44, а; при возбуждении моды Т0 средний фактор усиления достигает значения ~6,5 (рис. 44, б). Экспериментальная угловая зависимость коэффициента отражения (рис. 44, с) демонстрирует, что Т0 мода возбуждается при угле падения, весьма близком к расчетному. Оценки уровня сигнала на базе нашего предшествующего опыта и вышеприведенных расчетов позволяют надеяться на успех эксперимента по НРРИ. Надлежит отметить, что

даже для степени монохроматизации, используемой в НРРИ, скорость радиационного повреждения органических пленок непренебрежимо мала и должна приниматься во внимание.

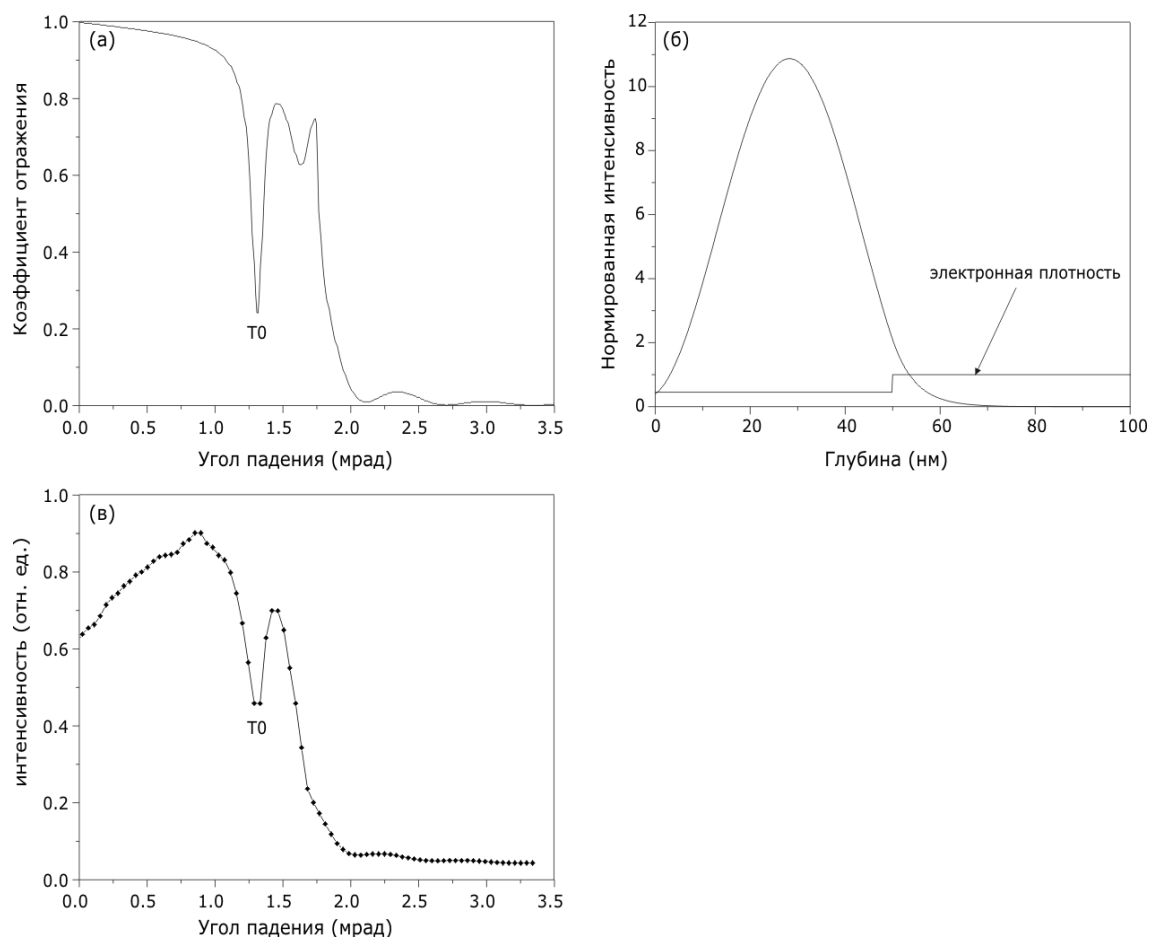


Рис. 44. Эффект волновода в структуре ЛБ состоящей из 20 бислоев $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ на кремниевой подложке:

- а) расчетный коэффициент отражения как функция угла падения;
- б) распределение $|E|^2$ по глубине при возбуждении моды T0;
- в) экспериментальный коэффициент отражения как функция угла падения

4.2. НРРИ И ТЕПЛОВОЕ ДИФФУЗНОЕ РАССЕЙАНИЕ

4.2.1. Теоретические основы. Метод *S*-матриц Борна

Все возрастающий интерес научного сообщества к теме диффузного рассеяния объясняется тем, что оно несет информацию не только о средней структуре, но и о ее коррелированных искажениях. Хотя в отличие от дифракции стандартный протокол для обработки данных диффузного рассеяния до сих пор не выработан, количество публикаций, восстанавливающих коррелированный структурный беспорядок на основе диффузного рассеяния, неуклонно растет. Большинство дифракционных данных такого рода, однако, регистрировалось двумерными детекторами без возможности дискриминации сигнала по энергии, и они неизбежно содержат вклад от неупругого рассеяния на фонах, интегрированного по энергии. Этот вклад, называемый тепловым диффузным рассеянием (ТДР), должен рассматриваться как отдельный эффект, связанный с тепловыми флуктуациями. ТДР несет отдаленное сходство с факторами Дебая-Валлера в дифракции – было показано, что факторы Дебая-Валлера могут служить важным, хотя и ограниченным в возможностях, источником информации о динамике решетки.

В большинстве случаев информация о фононной дисперсии извлекается из данных неупругого рассеяния – будь то НРН или НРРИ. Благодаря большому моменту частицы-зонда и инструментальному энергетическому разрешению в единицы мэВ и менее, дисперсия фонона может быть прослежена во всей зоне Бриллюэна, и, как правило, это делается поточечно в направлениях высокой симметрии. Соответственно, время сбора данных исчисляется днями даже для наиболее эффективных спектрометров. Из интенсивностей неупругого рассеяния извлекается, как правило, только часть информации о собственных векторах. Для количественного анализа дисперсионных данных можно либо вводить модели межатомных взаимодействий, которые разумно

воспроизводят по крайней мере собственные значения, либо напрямую сопоставлять экспериментальные данные с *ab initio* расчетами.

Факт того, что распределение интенсивности теплового диффузного рассеяния в фазовом пространстве несет информацию о динамике решетки, был осознан давно. Рассеяние на тепловых флуктуациях уменьшает интенсивность брэгговских отражений (эффект параметризуется фактором Дебая-Валлера с структурном анализе) и заметно повышает интенсивность фона. Стоит напомнить, что исторически первые фононные дисперсии были определены с помощью ТДР; потенциал метода, впрочем, в основном остался неиспользованным и подавляющее большинство исследований динамики решетки ведется с помощью неупругого рассеяния. Появление синхротронов третьего поколения с их исключительной яркостью в последние годы привело к возрождению интереса к ТДР, особенно в сочетании с двумерными детекторами. В сравнении с точечными детекторами огромный выигрыш достигается в скорости сбора данных (минуты и часы вместо дней и недель) и в возможности использования более простой – и тем самым более надежной – экспериментальной схемы. Восстановление фононной дисперсии по данным ТДР в современных работах основывается, как правило, на использовании заданной модели межатомных взаимодействий с набором свободных параметров. Нами был рассмотрен вопрос, при каких условиях возможно безмодельное восстановление динамики решетки.

В дальнейшем обсуждении мы полагаем применимыми одновременно квази-гармоническое и адиабатическое приближения. В этом конкретном случае динамическая матрица, являющаяся Фурье-преобразованием силовой матрицы, дает полное описание динамики решетки, включая упругие модули и решеточную термодинамику. Обычно измеряемые в эксперименте по неупругому рассеянию величины – ее собственные значения (квадраты энергий

фононов), и связанные с собственными векторами интенсивности рассеяния.

Пользуясь соотношением $\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) = 2\langle n(\hbar\omega, T) \rangle + 1$, мы можем записать интенсивность однофононного теплового диффузного рассеяния на кристалле, содержащем N атомов в элементарной ячейке, для температуры T и переданного момента $\mathbf{Q}$, как

$$I(\mathbf{Q}) \propto \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{q})} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{2kT}\right) \left| \sum_{d=1}^N f_d(\mathbf{Q}) \exp(-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) (\mathbf{Q} \cdot \hat{\sigma}_d^j(\mathbf{q})) M_d^{-\frac{1}{2}} \right|^2, \quad (34)$$

где $\omega_j(\mathbf{q})$ – частота моды j для приведенного переданного момента $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$; $\hat{\sigma}_d^j$ – трехмерный компонент $3N$ -мерного нормированного собственного вектора моды j , ассоциированный с позицией d ; собственный вектор задан в периодических обозначениях $\hat{\sigma}^j(\mathbf{q} + \boldsymbol{\tau}) = \hat{\sigma}^j(\mathbf{q})$, где $\boldsymbol{\tau}$ – произвольный вектор обратной решетки; $f_d(\mathbf{Q})$ – фактор рассеяния атома типа d с массой M_d и фактором Дебая-Валлера $W_d(\mathbf{Q})$, находящегося в положении $\mathbf{r}_d$; k – константа Больцмана. Нужно отметить, что конечное выражение зависит от собственных значений $\omega_j^2(\mathbf{q})$ и векторов $\hat{\sigma}^j(\mathbf{q})$ динамической матрицы $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ одновременно. Для того, чтобы записать интенсивность ТДР как функцию динамической матрицы, заметим сначала, что $|\mathbf{Q} \cdot \hat{\sigma}_d^j(\mathbf{q})|^2 = \mathbf{Q}^T \cdot \left(\hat{\sigma}^j(\mathbf{q}) \otimes \hat{\sigma}^j(\mathbf{q})^{*T} \right) \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^T \cdot P(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{Q}$, где $P(\mathbf{q}) = \hat{\sigma}^j(\mathbf{q}) \otimes \hat{\sigma}^j(\mathbf{q})^{*T}$ – «матрица-проектор»; мы переопределяем вектор переданного момента в $3N$ -мерном пространстве как $\mathbf{Q}^T = (Q_x \ Q_y \ Q_z \ \dots \dots \dots \ Q_x \ Q_y \ Q_z)$.

Выражение (32) в альтернативной форме выглядит как

$$I(\mathbf{Q}) \propto \mathbf{Q}^T \cdot \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{\omega_j} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) \mathbf{Z}(\mathbf{Q}) P(\mathbf{Q}) \mathbf{Z}^*(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q}, \quad (35)$$

где матрица $\mathbf{Z}(\mathbf{Q})$ задана как

$$\mathbf{Z}(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} z_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & z_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & z_3 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & z_N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & z_N & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & z_N \end{pmatrix}, \quad (36)$$

с компонентами $z_d = f_d(\mathbf{Q}) \exp(-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) M_d^{-\frac{1}{2}}$. Матрица $\mathbf{Z}(\mathbf{Q})$ зависит только от атомных координат и факторов Дебая-Валлера, и может быть, таким образом, определена из дифракционного эксперимента.

Разложение гиперболического котангенса в ряд дает

$\frac{1}{\omega_j} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) = \frac{2kT}{\hbar\omega_j^2} + \frac{\hbar}{6kT} - \frac{\hbar^3}{720(kT)^3} \omega_j^2 + \dots$, а поскольку ω_j^2 – значения эрмитовой динамической матрицы $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, интенсивность ТДР запишется как

$$I(\mathbf{Q}) \propto \mathbf{q}^T \cdot \mathbf{Z}(\mathbf{Q}) \mathbf{S}(\mathbf{Q}) \mathbf{Z}^*(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q}, \quad (37)$$

где

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{2\sqrt{\mathbf{D}(\mathbf{q})}} \coth\left(\frac{\hbar\mathbf{D}(\mathbf{q})}{2kT}\right) = kT \left(\mathbf{D}^{-1}(\mathbf{q}) + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 \mathbf{I} - 1720\hbar kT^4 \mathbf{D}\mathbf{q} + \dots \right), \quad (38)$$

и $\mathbf{I}$ обозначает единичную матрицу подходящей размерности. $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ и $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ связаны взаимно-однозначным соотношением, и обращение функции возможно для невырожденной $\mathbf{D}(\mathbf{q})$.

Выражением (37) задается так называемая S-матрица, введенная М. Борном в 1942 [14] и уже содержащаяся в диссертации И. Валлера, как упоминает М. Борн. Разложение с использованием применялось ранее для анализа факторов Дебая-Валлера. По нашим данным, формализм S-матриц никогда не применялся в контексте ТДР.

Для частного случая одноатомного³ кристалла

$$\mathbf{Z}(\mathbf{Q}) = f(\mathbf{Q}) \exp(-W(\mathbf{Q})) \cdot \mathbf{I} \quad (39)$$

$$I(\mathbf{Q}) \propto f^2(\mathbf{Q}) \exp(-W(\mathbf{Q})) \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{S}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{Q}. \quad (40)$$

Так как $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ и $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ в одноатомном кристалле действительны и симметричны, минимальный набор $\mathbf{Q}$ для полного восстановления $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ в произвольном $\mathbf{q}$ содержит максимум 6 наблюдений – ранг системы уравнений для точки вне элементов симметрии будет равен 6. Эффективное покрытие обратного пространства двумерным детектором позволяет переопределить систему уравнений (39) для любого $\mathbf{q}$, на выходе процедуры давая фоновые дисперсии, плотность состояний и все производные величины.

Для неоднородного кристалла матрица $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ в общем случае остается эрмитовой, даже если динамическая матрица принимает специальную форму (например, если каждый атом располагается в центре инверсии). Ни при каком значении τ мнимая часть недиагональных элементов блоков 3×3 , лежащих на диагонали $\mathbf{S}$ -матрицы, $Im(S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q}))$ ($\alpha \neq \beta$), не дает вклада в интенсивность рассеяния – соответствующие слагаемые (38) равны

$$Q_\alpha Q_\beta z_d S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q}) + S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q}) z_d^* = 2 Q_\alpha Q_\beta Re(S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q})) |z_d|^2.$$

Таким образом, ни $\mathbf{S}(\mathbf{q})$, ни $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ не могут быть восстановлены на основе исключительно данных ТДР, $3N$ значений комплексной матрицы $\tilde{S}(\bar{\mathbf{q}})$ необратимо теряются в кинематическом рассеянии даже для таких простых структур, как NaCl или алмаз. Количество невозможных параметров может уменьшаться для частных значений $\mathbf{q}$, для которых $Im(S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q})) = 0$, предположительно в центре или на границе зоны Бриллюэна. Для произвольной структуры ТДР может использоваться как средство проверки правильности динамической модели.

Недостающие элементы $\mathbf{S}$ -матрицы могут быть восстановлены с использованием когерентного рассеяния рентгеновского излучения.

³ Здесь и далее: содержащий один атом в элементарной ячейке.

Когерентно сопряженные пучки могут быть получены с использованием динамической дифракции: если возбуждено отражение с переданным моментом $\mathbf{G}$, и отношение амплитуд электрического поля падающего и дифрагированного лучей равно α , интенсивность ТДР равна:

$$I(\mathbf{Q}, \mathbf{G}) = I(\mathbf{Q}) + |\alpha|^2 I(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) + I_{coh}. \quad (41)$$

Интерференционный член I_{coh} появляется благодаря когерентности падающего и дифрагированного лучей и выглядит как

$$I_{coh} \propto \text{Re}(\alpha \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Z}(\mathbf{Q}) \mathbf{S}(\mathbf{Q}) \mathbf{Z}^*(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{Q} - \mathbf{G})). \quad (42)$$

Теперь $\text{Im}(S_{\alpha\beta}(dd|\mathbf{q}))$ дает вклад в конечную интенсивность и полная картина динамики решетки может быть восстановлена, хотя изложенный подход и проблематичен в реализации.

Вышеизложенный формализм может быть перенесен в длинноволновой предел, где в рассеянии доминируют акустические фононы с линейной дисперсией $\omega \propto qV$ ($q = |\mathbf{q}|$). При выполнении условия линейности мы можем переформулировать выражение (35) как:

$$I \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \mathbf{Q}^T \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{1}{qV_j} \coth\left(\frac{\hbar qV_j}{2kT}\right) \mathbf{P}(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q}, \quad (43)$$

где мы используем стандартную запись структурного фактора $F(\mathbf{Q}) = \sum_{d=1}^N f_d(\mathbf{Q}) \exp(-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d)$ и $\mathbf{P}(\mathbf{Q}) = \hat{\mathbf{u}}^j(\mathbf{q}) \otimes \hat{\mathbf{u}}^j(\mathbf{q})^{*T}$ теперь определена через поляризации звуковых волн $\hat{\mathbf{u}}^j$. При посредстве уравнения Кристоффеля $|\tilde{\Lambda} - V^2| = 0$ с $\Lambda_{jk}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\rho q^2} C_{ijkl} q_i q_l$, мы получаем

$$I \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \mathbf{Q}^T \cdot \tilde{S}'(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{Q}, \quad (44)$$

Где

$$S'(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2q\sqrt{\Lambda(\mathbf{q})}} \coth\left(\frac{\hbar q\sqrt{\Lambda(\mathbf{q})}}{2kT}\right). \quad (45)$$

Так как в длинноволновом пределе условие $kT \gg \hbar q \|\Lambda(\mathbf{q})\|^{1/2}$ легко выполнимо, выражение (45) редуцируется до $S'(\mathbf{q}) = \frac{kT}{\hbar q^2} \Lambda^{-1}(\mathbf{q})$,

приходя к ранее известному результату. Регистрация интенсивности во всех направлениях в окрестности множественных узлов обратной решетки с избыточностью позволит восстановить тензор $\Lambda(\mathbf{q})$ (независимый от $\mathbf{q}$), и, соответственно, полный набор упругих модулей в рамках дифракционного эксперимента.

Подводя итоги: нами получены выражения для интенсивности теплового диффузного рассеяния, использующие формализм S-матриц Борна. Данный формализм немедленно позволяет показать, что полная информация о динамике решетки может быть получена из интенсивности однофононного ТДР только в случае одноатомного кристалла. Для более сложных структур в режиме кинематического рассеяния часть информации необратимо теряется, но в принципе может быть восстановлена при переходе к динамическому рассеянию. Для конечного числа точек зоны Бриллюэна, по-видимому, полная реконструкция динамической матрицы все же возможна и в кинематическом рассеянии.

4.2.2. Экспериментальная реализация

Возрождение интереса к ТДР на современном этапе уже позволило оценить потенциал метода, особенно при использовании эффективных двумерных детекторов. В идеале ТДР-дифрактометр должен работать в паре со спектрометром неупругого рассеяния, и крайне желательна разработка самосогласованной методологии, комбинирующей эти экспериментальные техники. Сюда следует включать разработку программного обеспечения для сбора данных, экстракции полезной информации и ее обработки, в том числе моделирования динамики решетки. Такой интегрированный подход позволит включить в реконструкцию динамики решетки больше физических ограничений и тем самым сократить количество свободных параметров. Более конкретно:

- 1) Дифракционный эксперимент предоставляет полное описание средней структуры и (анизотропные) факторы Дебая-Валлера, а также набор поправок, отвечающих

инструментальным функциям и форме кристалла. Последние должны приниматься во внимание при количественной обработке данных ТДР.

- 2) Данные ТДР предоставляют входные данные для восстановления динамики решетки.
- 3) Эксперимент НРРИ дает калибровку энергии для набора точек обратного пространства, и, взаимно, ТДР указывает местоположение точек, интересных для изучения НРРИ – что особенно важно для фазовых переходов в сложных системах.

Как показано выше, для одноатомных кристаллов адекватная обработка данных дает полное безмодельное описание динамики решетки и всех производных величин: плотности колебательных состояний, термодинамических функций, фактора Дебая-Валлера (который надлежит сопоставить со значением, полученным из дифракционных данных) и упругих модулей. Многофононные вклады могут быть учтены самосогласованным образом, следуя разработанным схемам.

Для сложных материалов (с более чем тремя фононными ветвями) полное обращение данных невозможно, но ценная информация по прежнему может быть получена:

- 1) упругие модули из рассеяния в окрестности дифракционных максимумов (длинноволновой предел);
- 2) распределение коновских аномалий в обратном пространстве;
- 3) смягчение специфических фононных ветвей в окрестности фазового перехода.

Помимо того, на описание динамики решетки накладываются сильные ограничения.

Успешное внедрение интегрального подхода открывает новые возможности в самых разных областях исследований, от геофизики и планетологии до классической физики и химии твердого тела,

заканчивая нанотехнологическими аспектами. Некоторые из наиболее ожидаемых прорывов:

- Определение упругих свойств элементов и минералов в условиях высокой температуры и высокого давления, используя ячейки с алмазными наковальнями и лазерный нагрев.
- Исследование взаимодействия электронных и/или магнитных флуктуаций с фононами в сильно коррелированных системах.
- Колебательные свойства наномодулированных и низкоразмерных систем.
- Разрешенные по времени (мс $\rightarrow$ с) ТДР эксперименты в исследовании фазовых переходов.
- Определение формы поверхности Ферми в металлических системах из распределения коновских аномалий в обратном пространстве.

Одно из первых успешных применений более детально описано ниже.

4.2.2.1. Восстановление трехмерной поверхности Ферми цинка

Среди наиболее широко применяемых методов определения формы поверхности Ферми – исследование осцилляций транспортных свойств в магнитном поле (эффекты де Гааза-Ван Альфена и Шубникова-де Гааза) и фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (angle resolved photoemission spectroscopy: ARPES). Двухфотонная позитронная аннигиляция и комптоновское рассеяние представляют собой менее прямые методы зондирования топологии поверхности Ферми. Интересно, что одной из первых техник, предложенных для изучения ПФ, является как раз поиск выраженных аномалий в дисперсии. Эти так называемые коновские аномалии происходят от сингулярностей при переданном моменте $k = 2k_F$ в статической диэлектрической функции электронов проводимости, и

тем самым в Фурье-преобразовании потенциала парных взаимодействий.

Хотя коновские аномалии довольно хорошо документированы в экспериментах по НРН и, позднее, НРРИ, только единичные исследования были посвящены восстановлению их расположения в двух или трех измерениях. Поскольку традиционно дисперсия восстанавливается поточечно в направлениях высокой симметрии, восстановление формы ПФ таким методом становится исключительно трудозатратным. с другой стороны, поскольку тепловое диффузное рассеяние несет информацию о динамике решетки, оно несет информацию и о расположении аномалий дисперсии. Положения аномалий в обратном пространстве естественным образом могут быть локализованы безмодельно, путем отслеживания характерных вариаций интенсивности ТДР. Работы в этой области в основном ограничены одномерными аномалиями или точками, лежащими на элементах симметрии. Возможности синхротронных источников третьего поколения в комбинации с эффективными двумерными детекторами позволяют проводить быстрый сбор данных по всему обратному пространству, как для ТДР, так и для статического диффузного рассеяния, в котором локальное упорядочение также может определяться формой поверхности Ферми (сплавы).

В настоящей работе нам удалось на основе диффузного рассеяния визуализировать фрагменты поверхности Ферми цинка, имеющий чечевицеобразную форму. Дополнение данных измерениями НРРИ и *ab initio* расчетами позволило безоговорочно подтвердить фононную природу наблюдаемых аномалий диффузного рассеяния и связать их с электрон-фононным взаимодействием. Металлический цинк был избран для демонстрационного эксперимента, поскольку его фононная дисперсия в направлениях высокой симметрии ранее определялась посредством НРН, и коновские аномалии в цинке хорошо выражены.

Базовое исследование выполнялось на швейцарско-норвежской линии (Swiss-Norwegian Beam Lines: SNBL) ESRF, базирующейся на отклоняющем магните. Измерения проводились на длине волны $\lambda = 0,722 \text{ \AA}$ с помощью двумерного позиционно-чувствительного детектора MAR345. Высокий вклад флуоресценции потребовал применения фильтра (никелевая фольга толщиной 15 мкм). Дальнейшие исследования были проведены с использованием детектора PILATUS 6М с дискриминацией по энергии на ондуляторной линии X06a Swiss Light Source, использовалась длина волны $\lambda = 0,710 \text{ \AA}$, флуоресцентный сигнал был подавлен установкой дискриминатора на 12 кэВ. В обоих случаях монохроматизация пучка достигала $\Delta\lambda/\lambda \sim 2 \times 10^{-4}$. Монокристаллический образец цинка (MaTeCK GmbH), имеющий форму иглы диаметром 50 мкм, был смонтирован на вращающемся суппорте, рассеяние регистрировалось с шагом 0.1° в угловом диапазоне $0-360^\circ$. Матрица ориентации и предварительные реконструкции обратного пространства были получены с помощью пакета CrysAlis (Oxford Diffraction Ltd.). Финальные реконструкции (двух- и трехмерные) выполнялись с помощью кода автора, с применением коррекций, связанных с поляризацией и планарной проекцией, и усреднением по Лауэ симметрии кристалла для подавления артефактов детектора и повышения соотношения сигнал/шум. Поверхности постоянной интенсивности генерировались из трехмерного массива посредством пакета UCSF Chimera, окончательный рендеринг при необходимости выполнялся программой POV-Ray (<http://www.povray.org>).

Данные ТДР были дополнены измерениями НРПИ, проведенными на линии ID28 ESRF, на длине волны $\lambda = 0,6968 \text{ \AA}$ и с энергетическим разрешением 3 мэВ FWHM. Разрешение по переданному моменту было зафиксировано на $0,28 \text{ нм}^{-1}$ и $0,84 \text{ нм}^{-1}$ по горизонтали и вертикали соответственно. Измерения велись при комнатной температуре в геометрии на прохождение.

На рис. 45, а показаны восстановленные из экспериментальных данных сечения HNL и HOL . Помимо типичного рассеяния с длинноволновых фононов, доминирующих в окрестности брэгговских отражений, картина содержит дополнительные ярко выраженные особенности. Шестилучевая (слой $HK2$) и (приблизительно) трехлучевая (слой $HK3$) распределения диффузной интенсивности (рис. 45, б, в соответственно) отражают одновременно кристаллографическую структуру и анизотропию дисперсии акустических фононов.

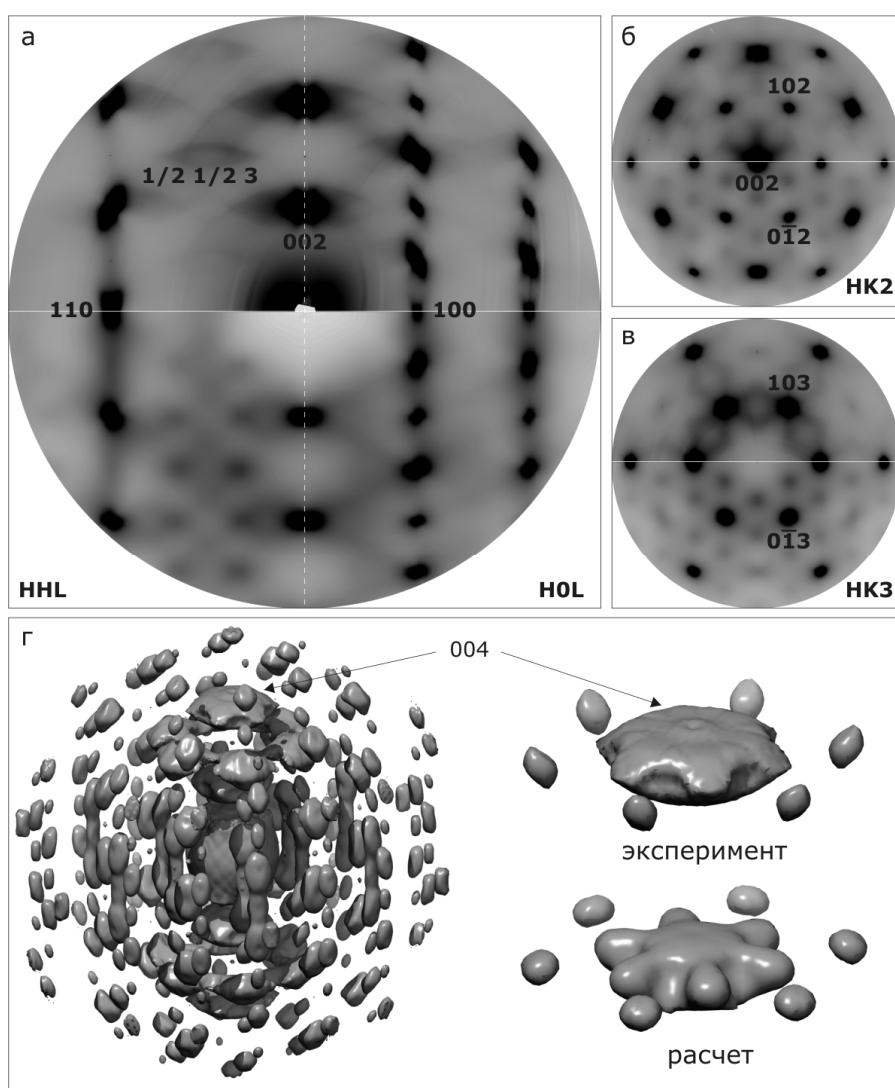


Рис 45. Карты обратного пространства для цинка.
Сечения вдоль оси c^* : а) HNL и HOL , и перпендикулярно к ней:
б) $HK2$ и в) $HK3$. Верхняя половина каждой панели демонстрирует экспериментальное распределение интенсивности,

нижняя – расчетное. г) Поверхности постоянной интенсивности диффузного рассеяния: общий вид экспериментальных данных и сопоставление эксперимента и расчета в окрестности отражения (004).

Для удобства визуализации добавлен фактор $\cos^2(2\theta)$

Монотонный ход интенсивности ТДР дополнительно модулирован, что выражается в появлении чечевицеобразных осесимметричных объектов, центрированных на интенсивных брэгговских отражениях. Их границы характеризуются резким скачком интенсивности и легко локализуемы. Помимо того, в определенных сечениях мы наблюдаем чечевицеобразные объекты меньшего размера, например, центрированные вокруг $(1/2 \ 1/2 \ 3)$ в сечении HNL , причем «полые». Поскольку для чистого цинка не предполагается никакого структурного беспорядка, мы можем связать наблюдаемые диффузные объекты с фрагментами поверхности Ферми. Немонотонность в интенсивности ТДР соответствует появлению коновских аномалий в дисперсии. Контраст наиболее выражен, если волновой вектор фона равен вектору, соединяющему две параллельные части ПФ. Радиус кривизны чечевицеобразных объектов (например, центрированных на $(0 \ 0 \ 2n)$) $q \approx 3,14 \text{ \AA}^{-1}$, дает нам значение $q/2 \approx k_F \approx 1,57 \text{ \AA}^{-1}$, весьма близкое к, полученному в приближении модели свободных электронов ($1,573 \text{ \AA}^{-1}$, если атому цинка приписывается два электрона проводимости). Трехмерное представление поверхности постоянной интенсивности показано на рис. 45, г, где чечевицеобразные объекты с шестилучевой модуляцией легко идентифицируются на оси c^* .

Наши экспериментальные наблюдения поддержаны *ab initio* расчетами поверхности Ферми (рис. 46, б). *Ab initio* расчеты ПФ выполнены с использованием приближения обобщенного градиента в рамках теории функционала плотности (GGA/DFT) при посредстве полноэлектронного кода *wien2k*. Базис линейаризованных расширенных плоских волн с локальными орбиталями был продлен за пределами атомных сфер до $r \cdot k = 7$, где $r = 2,38 \text{ а. у.}$ – радиус атомной

сферы, k – максимальный момент. Интегрирование полной энергии в самосогласованном цикле велось на сетке $35 \times 35 \times 16$ в пространстве моментов. Оптимизация параметров ячейки дала значения $c/a = 1,886$ и $a = 2,68 \text{ \AA}$, в хорошем согласии с литературными данными $c/a = 1,8561(2)$ и $a = 2,6644(3)$ [15].

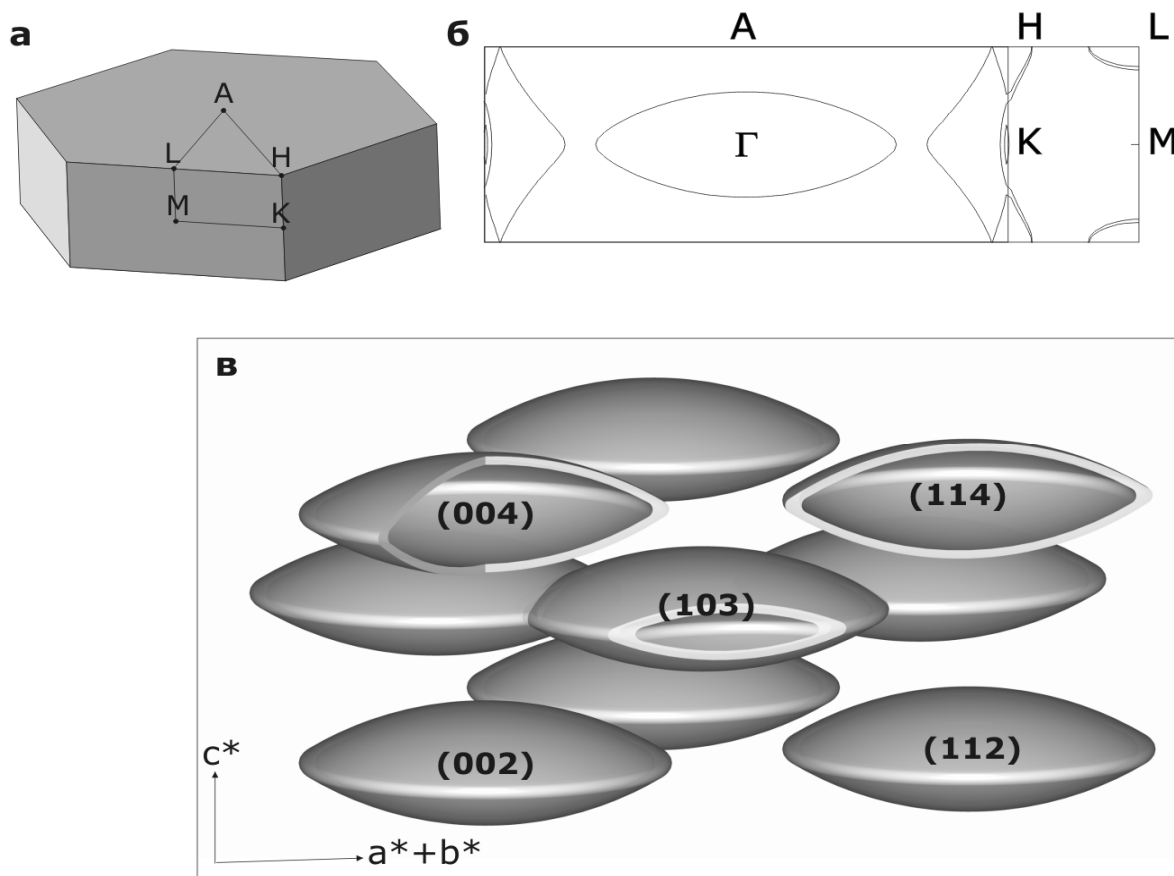


Рис. 46. а) Зона Бриллюэна цинка с промаркированными специальными точками; б) сечение поверхности Ферми, полученной *ab initio* расчетами, плоскостью высокой симметрии; в) схема расположения чечевицеобразных объектов в обратном пространстве и их сечение плоскостью HNL

Как можно видеть на рис. 46, б, крупные чечевицеобразные объекты отвечают внутреннему листу поверхности Ферми. Форма данной части ПФ связана с геометрическим местом наблюдаемых дисперсионных аномалий (поверхность Кона – в случае цинка она имеет четко определенное геометрическое значение) гомотетией с

коэффициентом 2 ($q = 2k_F$), что дает нам возможность ее визуализировать практически напрямую. «Полые» чечевицеподобные объекты меньшего размера, наблюдавшиеся в сечении (HNL) представляют собой сечения больших «чечевиц» (рис. 46, в).

Окончательные доказательства чисто фононной природы наблюдаемых аномалий были получены посредством дополнительных измерений НРРИ и *ab initio* расчетов динамики решетки. Эксперимент по НРРИ выявил как смягчение фононов – в согласии с данными НРН – так и выраженный скачок интенсивности неупругого рассеяния при пересечении поверхности Кона (рис. 47).

Ab initio расчеты динамики решетки выполнялись также в рамках теории функционала плотности с базисом плоских волн и псевдопотенциалами с помощью кода CASTEP. Версия приближения обобщенного градиента согласно Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) была использована для учета обмена и корреляций, сверхмягкие потенциалы конструкции Вандербильта применялись с отсечкой плоских волн на 350 эВ. Базовая сетка в 3Б строилась по методу Монкхорста-Пака с шагом не более $0,009 \text{ \AA}^{-1}$. Был применен переход к сверхъячейке; для построения сверхъячейки $4 \times 4 \times 3$ использовались экспериментальные параметры, и матрица силовых констант была трансформирована для построения динамических матриц согласно формулам Гонзе и Ли. Затем динамические матрицы диагонализировались на однородной выборке по всей зоне Бриллюэна на предмет получения частот и собственных векторов фононов. Алгоритм интерполяции, встроенный в CASTEP, позволяет генерировать сколь необходимо плотную сетку в неприводимом фрагменте 3Б. Последующие расчеты ТДР следуют известному формализму с анизотропным параметром Дебая-Валлера.

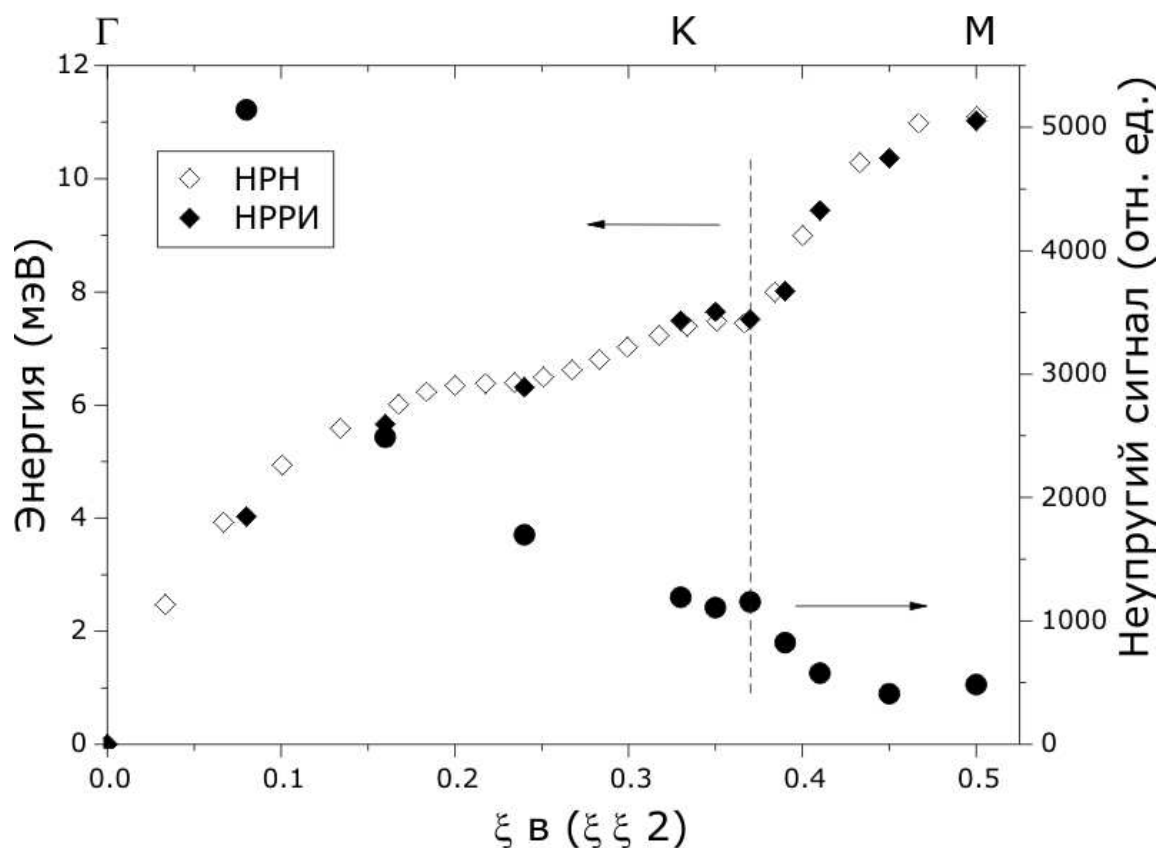


Рис. 47. Цинк: дисперсия поперечных акустических фононов, распространяющихся вдоль Г-К-М и поляризованных вдоль Г-А – сравнение данных НРПИ и НРН (левая ось) и соответствующий ход интегральной интенсивности неупругого рассеяния (правая ось)

На рис. 45, а, б, в, г представлены соответствующие расчетные карты интенсивности и поверхность постоянной интенсивности для избранной области обратного пространства. Хотя детали формы и резкость коновских аномалий не воспроизведены, общее согласие в смысле контраста, симметрии и распределения интенсивности вполне удовлетворительно. Отклонения качественного характера могут быть, в частности, объяснены нарушением условия адиабатичности для сильного электрон-фононного взаимодействия.

Наши демонстрационные эксперименты подчеркивают потенциал ТДР для изучения электрон-фононного взаимодействия и, соответственно, явлений, связанных с поверхностью Ферми. Трехмерная форма поверхности Кона может быть восстановлена на

протяжении часов или минут; карты диффузного рассеяния могут быть получены в том же эксперименте, что и интенсивности брэгговских отражений – что дает нам и статическую структуру, и информацию о динамике. Важно подчеркнуть, что по сравнению со стандартным оборудованием, переход к синхротронным источникам и двумерным детекторам с дискриминацией по энергии дает повышение качества данных и эффективности их сбора на порядки. ТДР может эффективно дополнить существующие методы, когда их применимость ограничена в силу каких-либо причин. Например, эффекты де Гааза-ван Альфена и Шубникова-Де Гааза не могут использоваться, если низкотемпературная фаза – изолятор, или если электронная структура значительно меняется в магнитном поле. Использование фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением ограничено изучением поверхности и приповерхностных слоев, поэтому она должна использоваться с осторожностью, если свойства поверхности и объема могут различаться – как следствие реконструкции поверхности или изменений стехиометрии в условиях высокого вакуума.

Полностью потенциал ТДР может быть использован только в сочетании с модельными расчетами. В случае цинка мы использовали такой комбинированный подход для разрешения возможных двусмысленностей в толковании данных, а именно демонстрируя чисто фононную природу аномалий. Более детальное исследование могло бы также дать информацию о силе электрон-фоонного взаимодействия.

Основным ограничением применимости описанного подхода является условие доминирования неупругого рассеяния над квазиупругим рассеянием, связанным с динамическими процессами и/или беспорядком.

4.2.2.2. Комбинированное исследования динамики решетки α -кварца

Кварц, крайне распространенный минерал, являлся объектом множества исследований, так как понимание взаимосвязи его структуры и свойств фундаментально важно для массы технологических приложений, например, для применения в датчиках давления, осцилляторах, резонаторах, и прочих устройствах, использующих его пьезоэлектрические свойства. Дополнительными привлекательными моментами являются оптическая активность и прозрачность в ультрафиолете.

Нецентросимметричная структура α -кварца, которая может быть описана как состоящая из спиралей, в свою очередь состоящих из соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 , обладает внутренними степенями свободы – что приводит к появлению неплохо изученной последовательности фазовых переходов в несоразмерную, а затем в бета-фазу при нагревании. Кварц и в общем случае силикаты играют заметную роль в геофизических исследованиях, поскольку кислород и кремний – основные компоненты земной коры. Плавленый кварц – прототипический стеклообразователь, и его низкочастотная динамика интенсивно исследовалась, поскольку она необходимо связана с наблюдаемой низкотемпературной аномалией теплопроводности. Природа наблюдаемой «избыточной» плотности колебательных состояний, так называемого «бозонного пика» по сей день является предметом спора между разными научными школами в физике стекол (см. обзоры [17] и [18], а также их библиографии).

Динамика решетки α -кварца изучалась достаточно многосторонне, включая измерения в окрестности точки Γ посредством ультразвуковых техник, спектроскопии КР и инфракрасной спектроскопии, а также исследование дисперсии фононов в направлениях высокой симметрии методами НРН и НРРИ. С другой стороны, полное экспериментальное исследование динамики решетки, включающее определение не только

дисперсионных кривых, но и собственных векторов фононов для произвольного переданного момента, вряд ли возможно хотя бы по практическим соображениям. Впечатляющее исследование собственных векторов некоторых фононов в точке М было выполнено посредством НРН, но уже довольно умеренная сложность структуры – 9-ти атомов в элементарной ячейке и, соответственно, 27-ми фононных ветвей – делает задачу выполнимой только для весьма ограниченного числа точек и фононных мод.

Ограничения такого рода могут быть в некоторой степени обойдены с использованием когерентного неупругого рассеяния на поликристаллических образцах, как было показано выше на примере стишовита; крайне полезным представляется комбинирование с тепловым диффузным рассеянием, измеряемым двумерным детектором. В обоих случаях экспериментальные данные содержат одновременно информацию и о собственных значениях, и о собственных векторах динамической матрицы, но размерность полного набора данных понижается с 4-х (функция Q и E) до 2-х в первом случае (функция $|Q|$ и E) и до 3-х во втором случае (функция Q). Прямое извлечение информации о динамике решетки остается невозможным, но совместное использование двух наборов данных предоставляет очень сильные ограничения на динамическую модель. Если же адекватность модели полностью подтверждена, она может быть использована для извлечения иначе недоступных (или труднодоступных) особенностей динамики решетки. Важно подчеркнуть, что динамическая модель сопоставляется не с дисперсионными соотношениями, а с иными наборами данных, экспериментально гораздо более доступными. В частности, для кварца такой подход позволил нам идентифицировать основную (в области низких энергий) сингулярность плотности колебательных состояний.

Как и в большинстве случаев, исследования ТДР были проведены на линии X06a Swiss Light Source; использовалась длина волны

$\lambda = 0,7084 \text{ \AA}$. Монокристалл кварца (стержень поперечником $\sim 1 \text{ мм}$) был смонтирован на вращающемся суппорте, рассеяние регистрировалось детектором PILATUS 6М с шагом $0,1^\circ$ в угловом диапазоне $0\text{--}360^\circ$.

Данные ТДР были дополнены порошковыми и монокристалльными измерениями НРПИ, проведенными на линии ID28 ESRF, на длине волны $\lambda = 0,6968 \text{ \AA}$ и с энергетическим разрешением 3 мэВ FWHM . Разрешение по переданному моменту было зафиксировано на 0.28 нм^{-1} и 0.84 нм^{-1} по горизонтали и вертикали соответственно. Измерения велись при комнатной температуре в геометрии на прохождение. Время накопления сигнала $\sim 60 \text{ с}$ на точку по энергии для поликристалла (в интервале $\sim 5 \text{ to } \sim 65 \text{ нм}^{-1}$) и $\sim 20 \text{ с}$ для монокристалла.

Расчеты динамики решетки велись при посредстве кода CASTEP в приближении теории возмущений функционала плотности. Нормосохраняющие псевдопотенциалы были взяты из базы данных CASTEP. После подтверждения сходимости отсечка по кинетической энергии задавалась на уровне 1000 эВ . Оптимизировались только внутренние параметры при фиксированных параметрах ячейки $a = 4,913 \text{ \AA}$ и $c = 5,4052 \text{ \AA}$. Размер сетки Монкхорста-Пака, использованной в расчете – $7 \times 7 \times 6$.

Для симуляции поликристаллических спектров и распределений ТДР собственные значения и векторы динамической матрицы были рассчитаны Фурье-интерполяцией на сетке с шагом $0,025 \text{ r.l.u.}$ в неприводимом сегменте зоны Бриллюэна, сдвинутой на $0,0125 \text{ r.l.u.}$ от осей высокой симметрии. Выборка по направлениям выполнялась на полярной сетке 40×40 ($1/12$ сферы) для малых переданных моментов, размер сетки далее прогрессивно наращивался. Интенсивность ТДР рассчитывалась в рамках однофононного формализма с анизотропным фактором Дебая-Валлера, рассчитанным из динамической модели (см. ниже). Для монокристалльных измерений НРПИ выходные данные CASTEP обрабатывались

специализированным скриптом, разработанным для Mathcad[®] на предмет локализации зон Бриллюэна, дающих максимальную интенсивность и оптимальный контраст для выбранного фонона.

Колебательная плотность состояний кварца была получена нами в рамках некогерентного приближения суммированием поликристаллических спектров НРПИ в интервале $\sim 40\text{-}65 \text{ нм}^{-1}$ с последующей стандартизированной обработкой. Для неоднотомного кристалла, таким образом, получается не истинная VDOS, а обобщенная:

$$\tilde{g}(E) = \sum_n \frac{G_n(E)}{M_n} \cdot f_n^2,$$

где $G_n(E) = \sum_{\mathbf{Q},j} |\sigma_n(\mathbf{Q},j)|^2 \delta(E - E_{\mathbf{Q},j})$ парциальные плотности состояний. В частном случае кварца прямой расчет показывает, что для энергий ниже $\sim 85 \text{ мэВ}$ обобщенная и истинная плотности состояний практически совпадают (рис. 48). Сравнение расчетной и экспериментальной VDOS дает весьма разумное согласие, хотя ниже щели $\sim 105\text{-}130 \text{ мэВ}$ расчет дает систематически заниженные значения (см. рис. 48). Та же тенденция отслеживается при сравнении расчетных и экспериментальных дисперсионных соотношений (рис. 49).

Внимательное рассмотрение рис. 49 наводит нас на вопрос, какой точке зоны Бриллюэна соответствует первый пик плотности состояний (основной пик функции рассеяния) при $\sim 9,8 \text{ мэВ}$. Необходимое условия проявления пика VDOS – сингулярности Ван Хова – существование седловой точки на дисперсионной поверхности. Ни одна из точек высокой симметрии, будь то седловая или нет, не совпадает по энергии с этим пиком, та же особенность наблюдается и для теоретического расчета. Таким образом, локализация основного пика функции рассеяния в зоне Бриллюэна не вполне ясна, и вопрос требует детального рассмотрения в расчете на информацию, потенциально полезную для физики стекол.

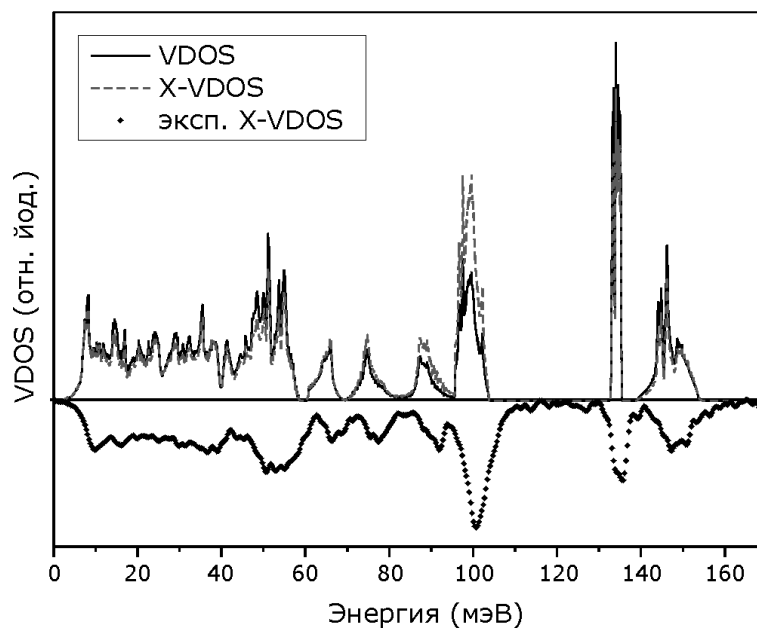


Рис. 48. Экспериментально полученная X-VDOS кварца в сравнении с расчетными X-VDOS и истинной VDOS. Площади под кривыми нормированы на одно и то же значение

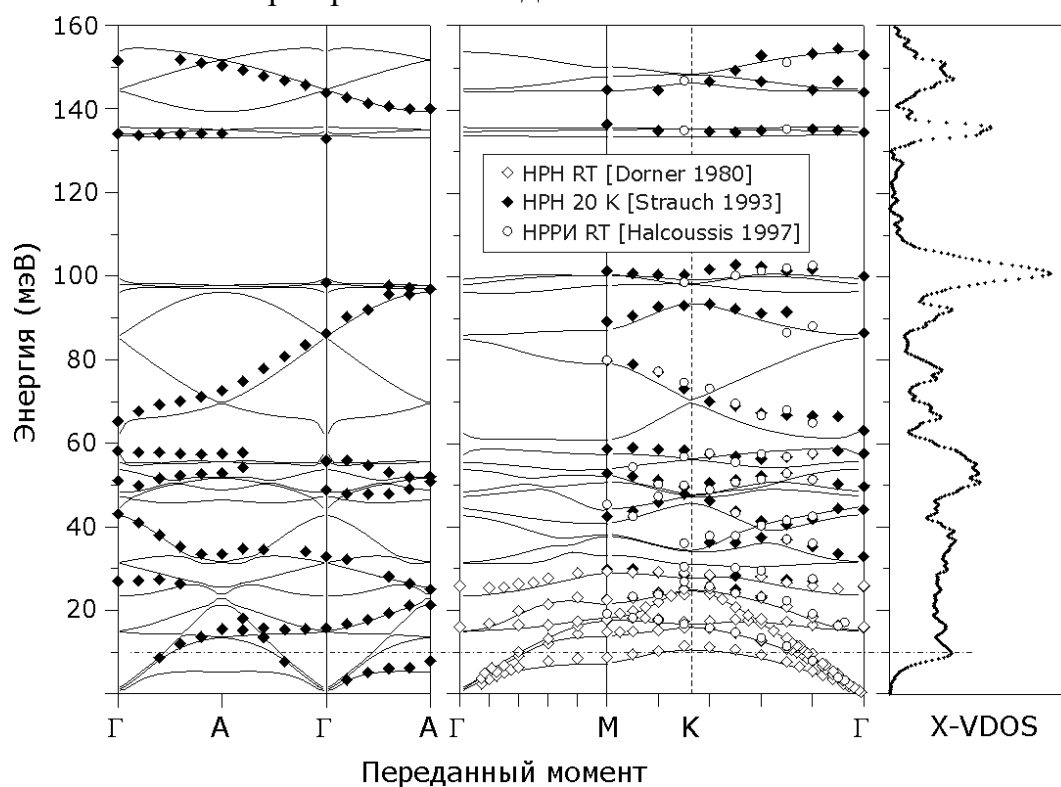


Рис. 49. Экспериментально полученная дисперсия фононов в кварце в сопоставлении с расчетом *ab initio* и экспериментальной X-VDOS

На рис. 50 представлены экспериментальные данные измерений HPRI на поликристалле в сравнении с предсказаниями DFT. Формы

экспериментальных и расчетных спектров хорошо согласуются, при учете того, что расчетные энергии ниже щели снова оказываются заниженными. Многофононные эффекты в нашем анализе не учитывались, поскольку они не должны приводить к появлению острых спектральных особенностей.

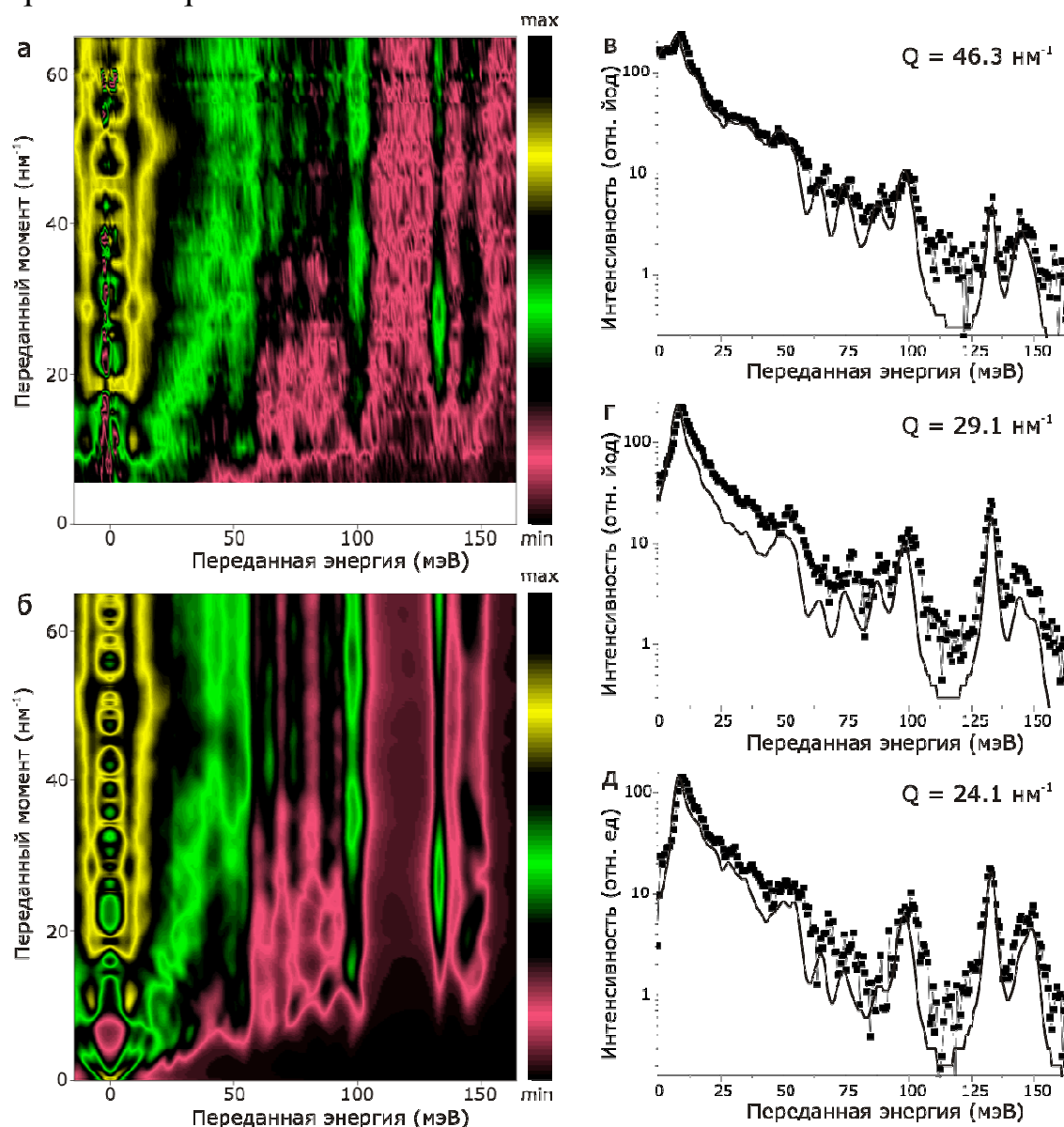


Рис. 50. Спектры НРРИ поликристаллического кварца:

- а) экспериментальная карта интенсивности (Е- Q) (логарифмическая шкала); б) расчетная карта интенсивности (Е- Q) (логарифмическая шкала);
- в-д) сопоставление индивидуальных экспериментальных (точки) и модельных (линии) спектров. Экспериментальные спектры шкалированы после вычитания упругой линии

Спектры неупругого рассеяния в монокристаллическом кварце, практически не содержащие упругой линии, говорят о том, что диффузное рассеяние в нем обеспечивается исключительно неупругим вкладом. Распределение интенсивности в обратном пространстве имеет сложную форму (рис. 51), и заметная часть особенностей распределения (диффузные стержни и более сложные объекты) локализованы вне направлений и плоскостей высокой симметрии.

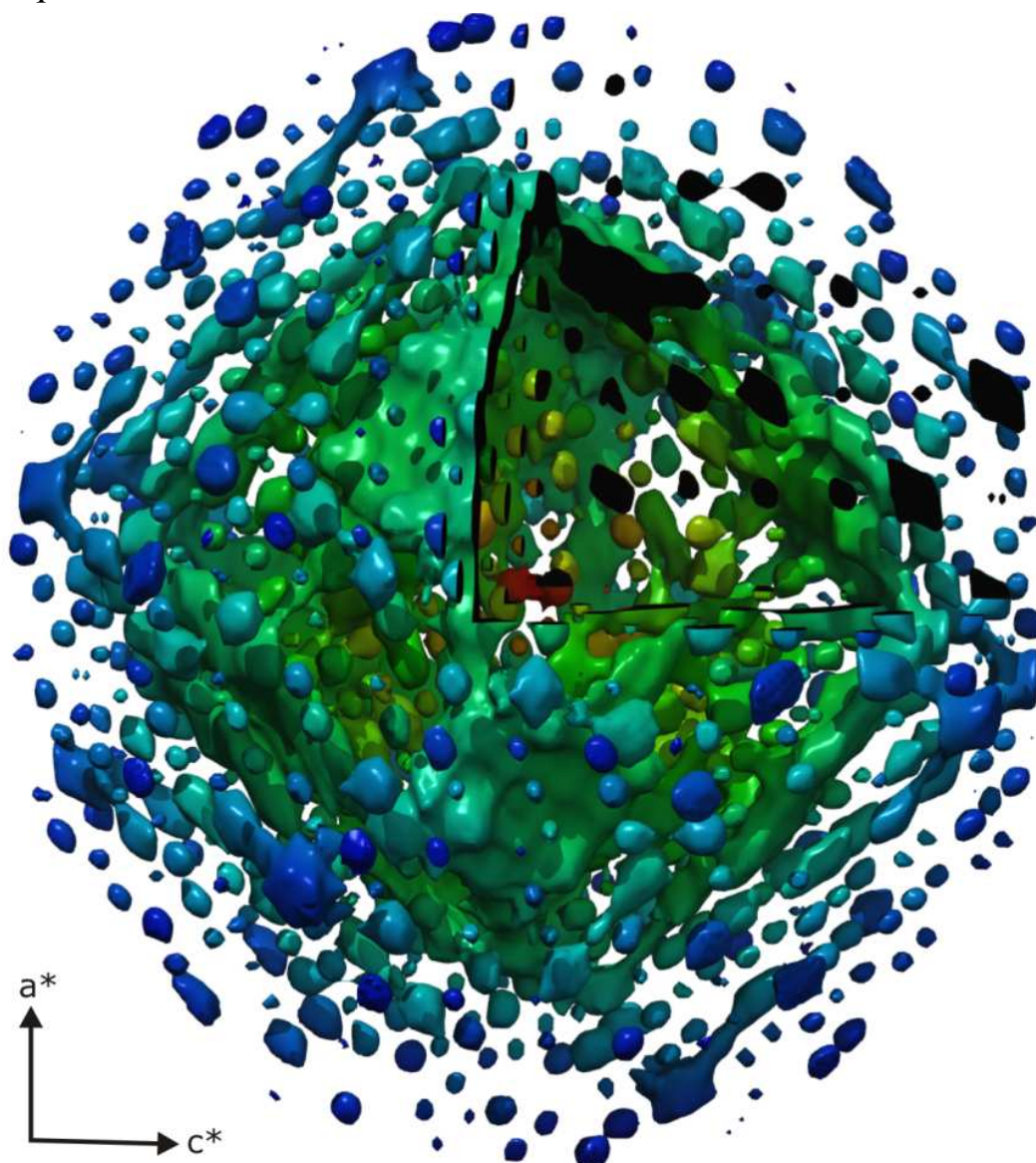


Рис. 51. Экспериментально полученная поверхность постоянного уровня интенсивности ТДР кварца. Цветовая шкала соответствует расстоянию до узла (0 0 0). Один из октантов удален для демонстрации внутренней структуры распределения

Если мы ограничим наше рассмотрение плоскостями высокой симметрии, в них могут быть локализованы многочисленные особенности (рис. 52, а, б, в). Например, стержни, направленные вдоль Г-М, более интенсивные в поперечной геометрии рассеяния, помечены стрелками на рис. 52, а; яркие наклонные линии, распространяющиеся вдоль $\langle 101 \rangle$, также в поперечной геометрии помечены стрелками на рис. 52, б; линии, близкие к направлению $\langle 112 \rangle$ помечены стрелками на рис. 52, в, и многие другие. Интуитивно, они могли бы быть отнесены к локальному смягчению отдельных фононных ветвей, но, как оказалось, это не всегда так – окончательные выводы для относительно сложной динамики кварца могут быть сделаны только с помощью полной и адекватной модели. Расчетные карты интенсивности представлены на рис. 52, г, д, е. Впечатляющее согласие экспериментальных и расчетных карт подкрепляет заключение об адекватности модели, сделанное на основе поликристаллических спектров НРРИ. Модель, таким образом, верна не только в смысле собственных значений (энергий фононов), но и в смысле собственных векторов (и соответствующих интенсивностей рассеяния) для произвольных переданных моментов.

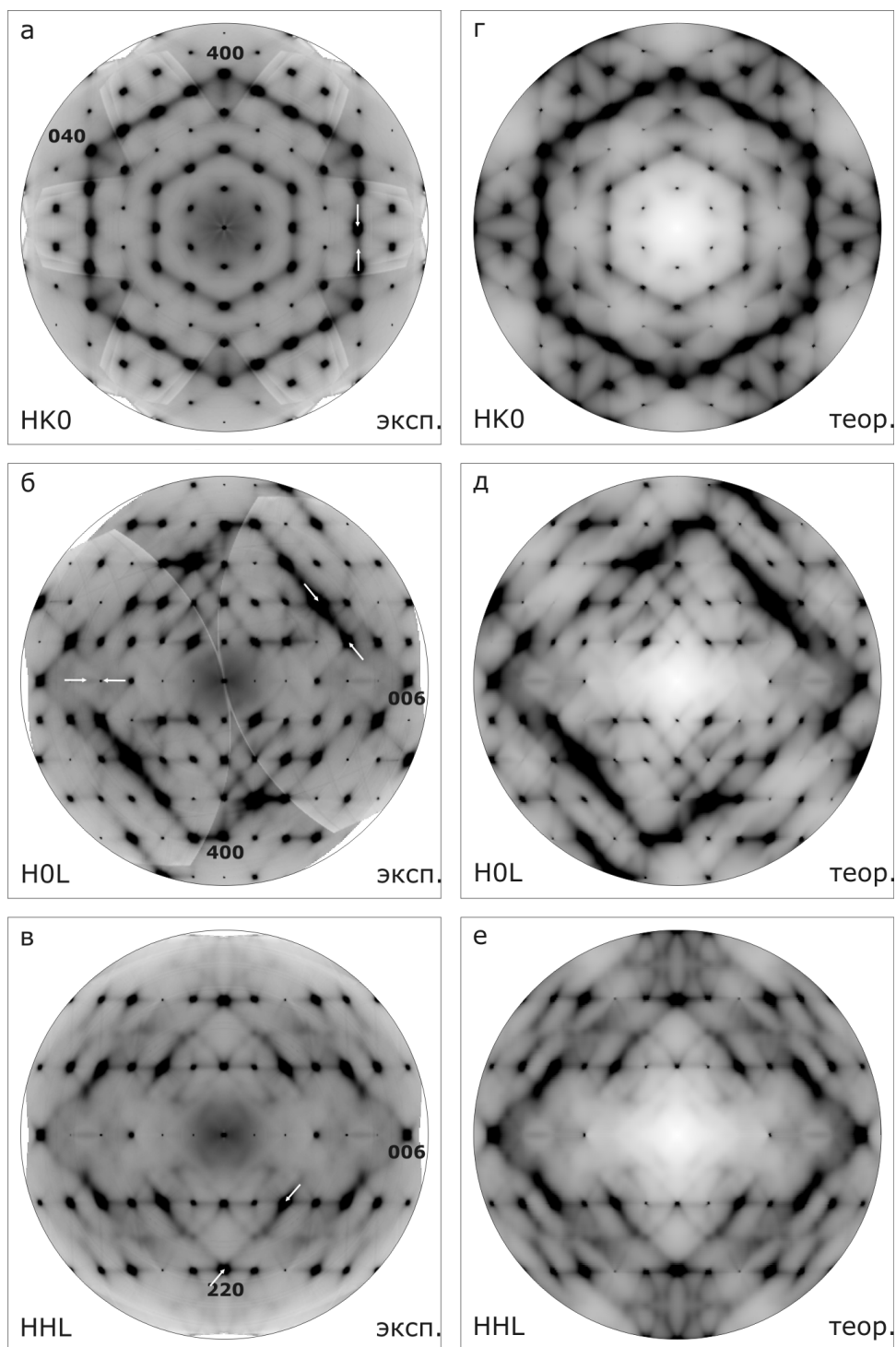


Рис. 52. Экспериментальные и расчетные карты интенсивности ТДР кварца в плоскостях высокой симметрии. Артефакты в распределении интенсивности вызваны неоднородным поглощением. Стелками указаны сечения, для которых были измерены НРРИ карты интенсивности (Е-Q)

Единственный доступный экспериментальный набор данных по собственным векторам соответствует точке М. Как можно видеть из табл. 13, для самой низколежащей моды достигается почти полное совпадение. Для второй моды отклонения несколько более заметны; эффект может быть отнесен к сильной температурной зависимости этой моды. Несоответствие знаков смещений отвечает разному выбору элементарной ячейки кристалла.

Монокристалльный эксперимент НРРИ может рассматриваться как решающий тест динамической модели, когда и переданная энергия, и переданный момент являются хорошо определенными величинами. Здесь мы приводим выборку данных, оказывающуюся наиболее репрезентативной. Карта интенсивности (рис. 53, а), на первый взгляд лишенная регулярности в числе и интенсивности наблюдаемых мод, получена в направлении $\langle 112 \rangle$ вдоль выраженной особенности ТДР (стрелки на рис. 52, в). Она отлично воспроизводится расчетом (рис. 53, в), и гладкое изменение интенсивности ТДР оказывается результатом суммирования по нескольким фононным веткам с соответствующим перераспределением интенсивности между ними.

Таблица 13.

**Сравнение наблюдавшихся и рассчитанных компонент
нормализованных собственных векторов для двух низколежащих мод
кварца в точке М.**

Атом		296 К 8,3 мЭВ	расчет 7,1 мЭВ	573 К 12,1 мЭВ	расчет 13,5 мЭВ
Si1	<i>x</i>	0	0,005	0	-0,012
	<i>y</i>	-0,082(13)	-0,073	0,051(41)	-0,074
	<i>z</i>	0,217(17)	0,222	-0,038(64)	0,056
Si2	<i>x</i>	-0,332(11)	-0,325	0,231(45)	-0,219
	<i>y</i>	0,146(10)	0,15	0,045(33)	-0,086
	<i>z</i>	0,021(16)	0,011	-0,105(67)	0,079
Si3	<i>x</i>	0,332(11)	-0,325	-0,231(45)	-0,219
	<i>y</i>	0,146(10)	-0,15	0,045(33)	0,085
	<i>z</i>	0,021(16)	-0,011	-0,105(67)	-0,075
O1	<i>x</i>	-0,283(8)	-0,291	-0,152(28)	0,148
	<i>y</i>	-0,293(5)	0,29	-0,121(19)	-0,124
	<i>z</i>	0,159(8)	-0,161	0,106(29)	0,081
O2	<i>x</i>	-0,220(9)	-0,224	0,427(23)	-0,416
	<i>y</i>	0,088(6)	0,075	0,061(22)	-0,127
	<i>z</i>	0,113(11)	0,078	0,356(39)	-0,399
O3	<i>x</i>	-0,155(7)	-0,17	-0,093(25)	0,115
	<i>y</i>	0,157(5)	-0,173	0,189(15)	0,149
	<i>z</i>	0,180(7)	-0,171	-0,159(26)	-0,083
O4	<i>x</i>	0,155(7)	-0,17	0,093(25)	0,107
	<i>y</i>	0,157(5)	0,173	0,189(15)	-0,149
	<i>z</i>	0,180(7)	0,171	-0,159(26)	0,085
O5	<i>x</i>	0,220(9)	-0,225	-0,427(23)	-0,417
	<i>y</i>	0,088(6)	-0,076	0,061(22)	0,122
	<i>z</i>	0,113(11)	-0,079	0,356(39)	0,403
O6	<i>x</i>	0,283(8)	-0,291	0,152(28)	0,146
	<i>y</i>	-0,293(5)	-0,29	-0,121(19)	0,123
	<i>z</i>	0,159(8)	0,162	0,106(29)	-0,078

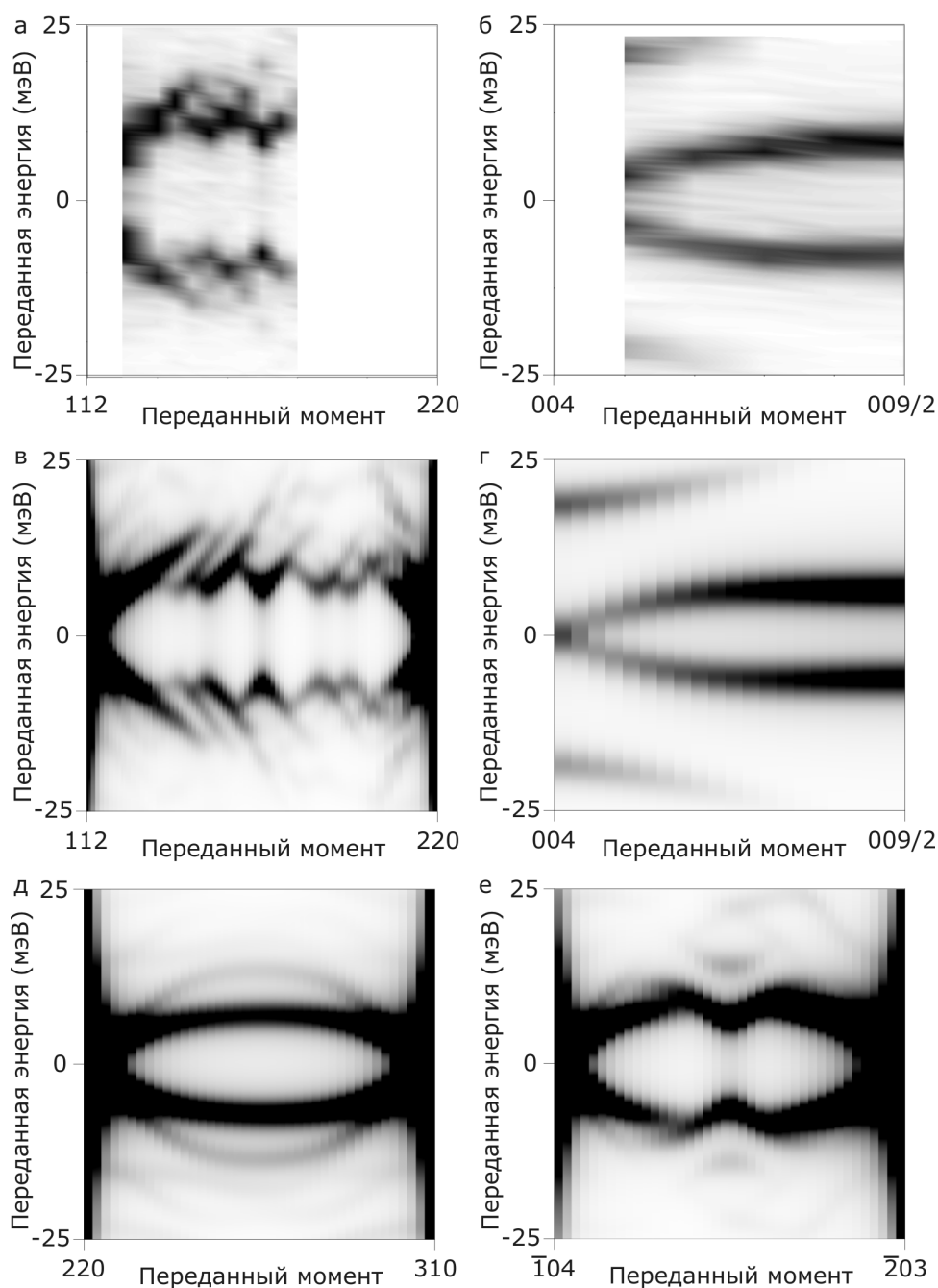


Рис. 53. Экспериментальные (а, б) и расчетные (в-е) (E-Q) карты интенсивности для α -кварца. Фрагмент (а) может быть напрямую сравнен с (в), фрагмент (б) может быть напрямую сравнен с (г)

Изолированная диффузная особенность, направленная вдоль $\langle 001 \rangle$ в чистопродольной геометрии рассеяния (горизонтальные стрелки на рис. 52, б), вполне контринтуитивно оказывается обусловленной поперечными акустическими (ТА) фононами (рис. 53, б, г). Понятие «поперечности» теряет свой смысл очень

быстро при удалении от точки Г. Еще две теоретические карты интенсивности приведены без сопоставления с экспериментом: рис. 53, д иллюстрирует доминирование одного ТА фонона в линиях вдоль Г-М (стрелки на рис. 52, а), а рис. 53, е показывает внутреннюю структуру самых интенсивных диффузных линий, распространяющихся вдоль $\langle 101 \rangle$ (наклонные стрелки на рис. 52, б).

Поскольку подтверждение адекватности модели оказывается вполне убедительным, мы можем вернуться к обсуждению природы первого пика плотности колебательных состояний и соответствующей локализации сингулярности Ван Хова в зоне Бриллюэна. Поиск в зоне Бриллюэна, использующий только энергетическое окно ($\omega = \omega_c \pm \Delta$), дает слишком много артефактов, обеспеченных случайными совпадениями. С другой стороны, критерий минимального градиента ($|\nabla\omega| \rightarrow 0$), позволяющий отобрать области, дающие наиболее заметный вклад в VDOS, не гарантирует попадания в правильную область энергий. Таким образом, результат гарантирует только совместное использование двух фильтров для каждой дисперсионной поверхности. Как можно видеть, сопоставляя рис. 54, а и рис. 54, б, общая для двух фильтров область обратного пространства расположена вблизи $(1/4 \ 0 \ 1/2)$.

Проведенный в заключение эксперимент НРРИ полностью подтвердил существование седловой точки в локализованном нами регионе: в двух ортогональных направлениях наблюдаются максимумы, и в одном – минимум (рис. 55). Энергия фонона в седловой точке $\sim 9,5$ мэВ и практически совпадает с положением интересующего нас пика VDOS с энергией $\sim 9,8$ мэВ.

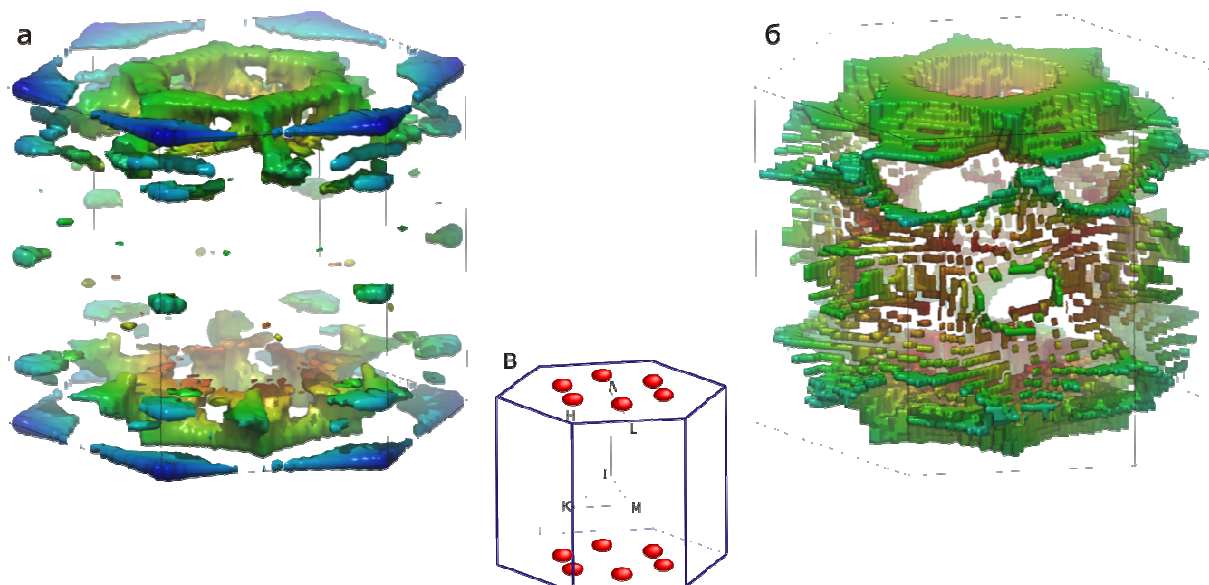


Рис. 54. Мода кварца с минимальной энергией:

а) поверхность постоянного уровня для оценочного вклада в VDOS $|\nabla\omega|$ и б) переданные моменты $\mathbf{q}$, дающие частоту моды $66 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, в) зона Бриллюэна и схематичная локализация интересующих нас областей вблизи $\{1/4 \ 0 \ 1/2\}$

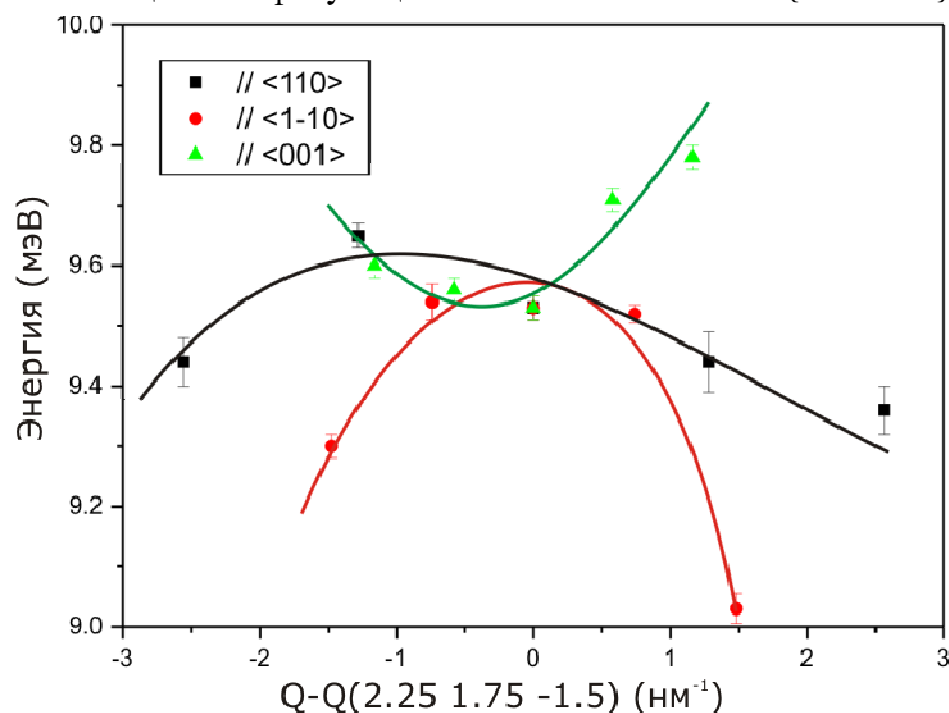


Рис. 55. Дисперсия нижней фононной ветви α -кварца в окрестности точки (2,25 1,75 -1,5), соответствующей (0,25 0 0,5) в приведенной зоне Бриллюэна. Линии даны для удобства визуализации, чтобы подчеркнуть природу экстремума, отвечающего сингулярности

Схема смещений атомов в точке $(1/4 \ 0 \ 1/2)$ представлена для моды с минимальной энергией на рис. 56. Как можно видеть, смещения максимальны для атомов кислорода. Вопрос о том, насколько сходными являются паттерны смещений для других фаз SiO_2 , состоящих из тех же тетраэдров SiO_4 (кristобалит, тридимит, коэсит), и кварцевого стекла, пока остается открытым и требует дальнейшей разработки.

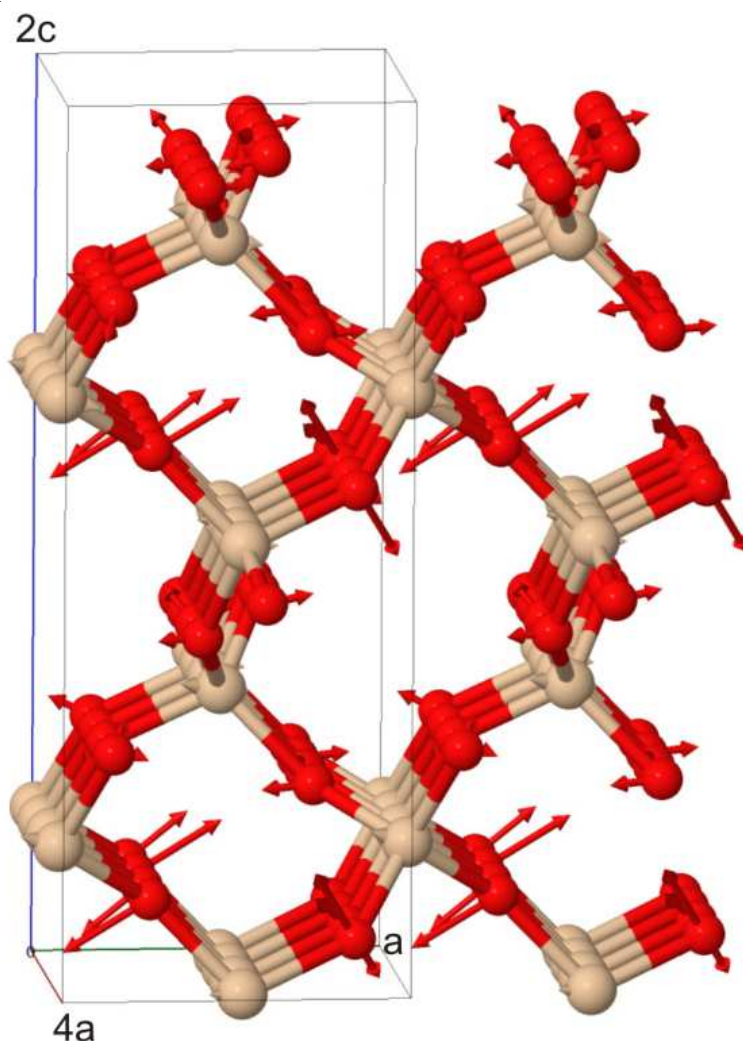


Рис. 56. Схема смещений атомов в точке $(1/4 \ 0 \ 1/2)$ для фононной моды кварца с минимальной энергией, представленная в сверх ячейке $4 \times 1 \times 2$

Имеющаяся модель динамики решетки позволяет нам, помимо прочего, рассчитать тепловые вклады в фактор Дебая-Валлера. Используя стандартный формализм, мы получаем

$$W_d(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \langle \{\mathbf{Q} \mathbf{u}_d\}^2 \rangle = \frac{\hbar V}{32NM_d\pi^3} \sum_j \int_{BZ} \omega_j^{-1} |\mathbf{Q} \boldsymbol{\sigma}_d^j(\mathbf{q})|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T}\right) dV_q = \mathbf{Q}^T \mathbf{U}_d \mathbf{Q} \quad (46)$$

Матрица амплитуд может быть записана как

$$\mathbf{U}_d = \frac{\hbar V}{32NM_d\pi^3} \sum_j \int_{BZ} \omega_j^{-1} \boldsymbol{\sigma}_d^j(\mathbf{q}) \otimes \boldsymbol{\sigma}_d^j(\mathbf{q})^{*T} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T}\right) dV_q. \quad (47)$$

Иначе, мы можем воспользоваться обобщенной $3N$ -мерной матрицей амплитуд $\mathbf{U}^{3N}$, в которой подматрицы $\mathbf{U}_d$ располагаются на главной диагонали. Удобство такого представления в том, что наши выражения могут быть переписаны через S -матрицу Борна:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2\sqrt{D(\mathbf{q})}} \coth\left(\frac{\hbar\sqrt{D(\mathbf{q})}}{2k_B T}\right), \quad (48)$$

как

$$\mathbf{U}^{3N} = \mathbf{m}^{-1} \left(\frac{V}{16N\pi^3} \int_{BZ} S(\mathbf{q}) dV_q \right) \mathbf{m}^{-1}, \quad (49)$$

где $m_{ij} = \delta_{ij} M_{[i/3]}$

В высокотемпературном пределе $\left(\frac{\hbar}{k_B T}\right)^2 \|D(\mathbf{q})\| \ll 1$ это выражение редуцируется до

$$\mathbf{U}^{3N} = \frac{k_B T V}{16N\pi^3} \mathbf{m}^{-1} \left(\int_{BZ} \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{q}) dV_q \right) \mathbf{m}^{-1}, \quad (50)$$

Совпадая, таким образом, с ранее опубликованным предельным результатом с точностью до фактора 2.

Рассчитанные факторы Дебая-Валлера сопоставлены с экспериментом в табл. 14. Покомпонентное сравнение тензоров дополнено сравнением их независимых инвариантов $|\mathbf{U}|$, $\text{tr}(\mathbf{U})$ и $\text{tr}(\mathbf{U}^2)$, что может быть еще более информативно. Наши расчеты разумно согласуются с данными нейтронной дифракции, особенно для атомов кремния. Природа расхождений нуждается в дальнейшем изучении.

Таблица 14

Сравнение экспериментальных и рассчитанных анизотропных тепловых параметров кварца при комнатной температуре. U_{ij} приведены в $10^{-4} \text{ \AA}^2$, $|U|$ в $10^{-7} \text{ \AA}^6$, $\text{tr}(U^2)$ в $10^{-7} \text{ \AA}^4$.

Atom		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$ U $	$\text{tr}(U)$	$\text{tr}(U^2)$
Si	[19] ^a	66(1)	51(1)	60(1)	26(1)	-1(1)	-3(1)	161	177	12
	[20] ^b	56(2)	39(2)	52(2)	19(1)	-3(1)	-6(2)	93	147	8
	[21] ^c	71	53	65	26	-1	-1	201	189	8
	this work	45	51	44	4	1	0	100	139	7
O		156(4)	115(3)	119(3)	92(3)	-29(3)	-46(2)	946	390	75
		137(2)	93(2)	109(1)	78(1)	-30(1)	-48(1)	551	339	58
		150	113	118	88	-32	-44	928	381	71
	this work	92	94	91	6	7	5	784	278	26

^aМонокристалльная рентгеновская дифракция

^bМонокристалльная нейтронная дифракция

^cРасчет с эмпирическими потенциалами

Итак, нам удалось показать, что ТДР-эксперимент позволяет достоверно оценивать качество беспараметрических моделей даже для достаточно сложных структур, в особенности если он дополнен экспериментом по неупругому рассеянию на монокристалле и/или поликристалле. С момента, когда адекватность модели установлена, она может быть использована для объяснения динамических свойств материала часто более осмысленным образом, чем только дисперсионные кривые или плотность состояний.

В частном случае кварца мы можем сделать целый ряд не вполне тривиальных выводов: 1) интенсивные особенности TDS необязательно связаны с индивидуальными мягкими фононными ветвями; 2) мягкие ветви совершенно не обязательно связаны с наблюдаемыми сингулярностями; 3) интуитивно очевидные правила отбора в сложных структурах могут нарушаться даже для акустических фононов. Продолжение исследований должно

позволить идентифицировать природу первого пика плотности состояний для прочих модификаций кварца и, возможно, установить соответствие базового паттерна смещений атомов с таковым в стеклах.

В качестве примечания общего интереса, мы не можем не подчеркнуть, что обычно публикуемые как единственный результат *ab initio* расчетов дисперсионные соотношения представляют собой чрезвычайно малую долю полезных данных, уже содержащихся в расчете. Предоставление интерполяционных параметров для конструирования динамической матрицы в любой произвольно взятой точке было бы гораздо более полезно и должно поощряться.

4.2.2.3. Диффузное рассеяние и коррелированный беспорядок в берлинской лазури

Берлинская лазурь (Prussian Blue, PB), по-видимому, является первым из когда-либо синтезированных комплексных соединений. В настоящее время вместе с аналогами, полученными замещением металлов, она привлекает постоянно растущее внимание в связи с открытием уникальных комбинаций физико-химических и структурных свойств: высокотемпературный магнетизм, переключение магнитных полюсов, фотохромный эффект, фазовые переходы, индуцированные светом, и т.д.. Эти свойства обеспечиваются комбинацией суперобменных взаимодействий, переноса заряда и неустойчивости спинового состояния; естественным образом все эти параметры зависят от химического состава. Одна из наиболее привлекательных и технологически многообещающих особенностей ряда PB аналогов – возможность манипулирования оптическими и магнитными свойствами внешним стимулом – светом, давлением, полем. Нужно отметить, что возможность переключения сохраняется и на уровне наночастиц.

Среднее пространственное распределение ионов, определяющих физические свойства PB выглядит довольно просто: структура обобщенного аналога $A\{[B(CN)_6]_x[(H_2O)_6]_{1-x}\} \cdot yH_2O$ (A и B –

соответствующие катионы) состоит из двух взаимопроникающих гранецентрированных почти-кубических подрешеток. Одна из них построена из катионов типа А, вторая представляет собой смесь анионов $[B(CN)_6]^\delta$ и кластеров $(H_2O)_6$ (рис. 57, а). Реальная структура большинства аналогов РВ таким образом необходимо разупорядочена: соседние ячейки могут иметь разный состав, и распределение этих ячеек может быть коррелированным и приводить к ближнему упорядочению – причем упорядочение на больших шкалах отсутствует, как можно заключить из отсутствия сверхструктурных рефлексов.

Структурные корреляции на мезоскопической шкале могут быть исследованы посредством диффузного рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов. Количество таких работ по характеристике беспорядка аналогов РВ, однако, остается крайне малым. Впервые следы диффузного рассеяния были замечены как «дополнительные отражения», гораздо более сложный характер рассеяния был выявлен позднее при картировании НКО плоскости обратного пространства. Для порошковых данных, включающих диффузный фон, количество извлекаемой информации было ограничено одновременно естественными пределами порошковой дифракции и шириной исследованного интервала q . Нужно отметить, что и порошковые, и монокристалльные данные неизбежно «загрязнены» неупругим рассеянием, вклад которого в диффузное рассеяние в РВ никогда не оценивался. Теоретическое понимание структурных корреляций в РВ далеко от полного; немногочисленные попытки моделирования диффузного фона порошковой дифракции методом Монте-Карло страдают от ограничений ориентационного усреднения в порошке.

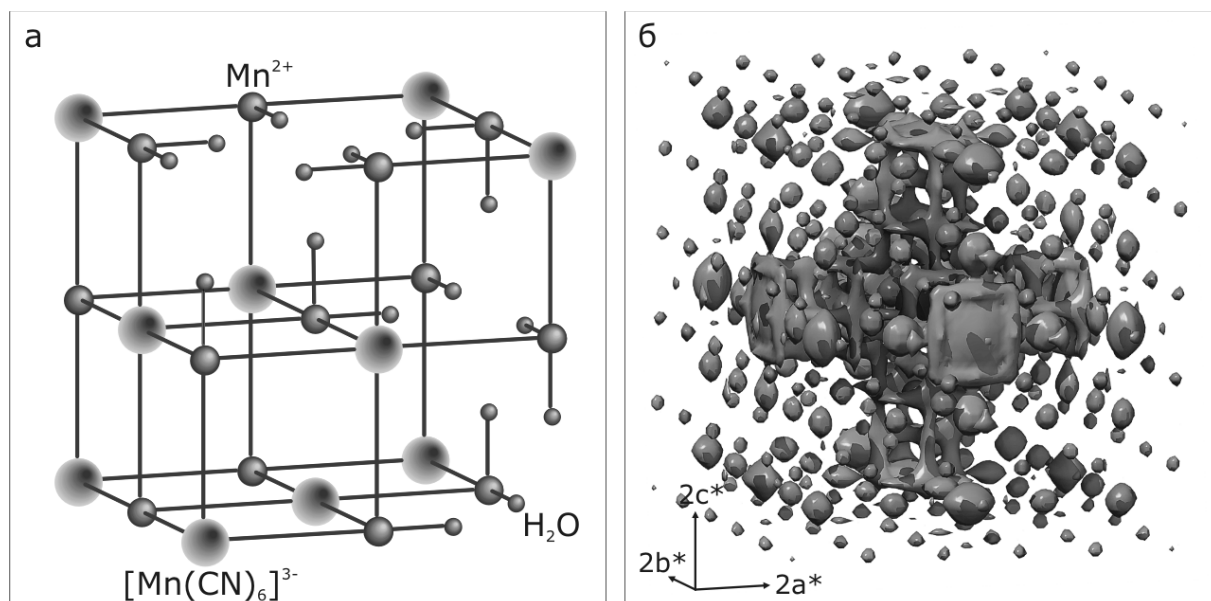


Рис. 57. а) Схематическое представление фрагмента структуры Mn-PB; б) трехмерная поверхность постоянного уровня диффузного рассеяния рентгеновского излучения на монокристалле Mn-PB

Мотивация к изучению диффузного рассеяния в данных системах достаточно сильна как с точки зрения интереса к фазовым переходам в разупорядоченных средах, так и с точки зрения технологической важности переключаемых свойств. Переход в новое состояние в РВ начинается на шкале элементарной ячейки как локальный процесс переноса заряда или смены спинового состояния иона, а затем когерентно распространяется по объему до формирования нового макроскопического состояния на шкале, по крайней мере, в сотни элементарных ячеек. На шкале от единиц до десятков элементарных ячеек распространение локального процесса неизбежно будет подвержено влиянию структурного беспорядка. Понятно, что подобные эффекты будут определять функциональность пока гипотетических – наноустройств, основанных на аналогах РВ.

В рамках поставленной задачи нами был подробно изучен структурный беспорядок в марганцевом аналоге берлинской лазури $\text{Mn(II)}\{[\text{Mn(III)(CN)}_6]_{2/3}[(\text{H}_2\text{O})_6]_{1/3}\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Mn-PB) с помощью диффузного рассеяния на монокристалле, дополненного НРРИ.

Интерпретация данных проводилась при помощи корреляционного анализа, основывающегося на кинематической теории рассеяния.

Монокристаллы Mn-PB были выращены по ранее описанной методике, а именно медленной взаимодиффузией $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Et}_4\text{N})\text{CN}$ в агаровом геле в аэробных условиях. Данные диффузного рассеяния впервые были получены на линии BM1A (Swiss-Norwegian Beam Lines) в ESRF с детектором MAR345 ImagePlate. Эксперименты были продолжены на линии X06SA Swiss Light Source с детектором PILATUS 6M. Эксперимент НРПИ проводился на линии ID28 ESRF с энергетическим разрешением 3,0 мэВ FWHM в геометрии на прохождение при комнатной температуре.

Трехмерное представление рассеянной интенсивности в виде поверхности постоянного уровня дано на рис. 57, б; очевидны его сильная неоднородность и анизотропность в обратном пространстве. Поскольку диффузное рассеяние по своей природе представляет собой интеграл по энергии, оно в принципе может содержать заметный вклад неупругого рассеяния. Спектры НРПИ, представленные на рис. 58, показывают, что с большой точностью мы можем пренебречь вкладом неупругого рассеяния практически во всех точках. В случаях, когда неупругое рассеяние становится видимым (рис. 58, сканы 3 и 4), оно обнаруживается в виде «плеча» гораздо более сильного упругого пика. При этом затухание соответствующих фононов становится очень сильным из-за собственного разупорядочения кристалла, что проявляется в уширении неупругих пиков (рис. 58, скан 3). Таким образом, отклонения от локальной структуры, дающие диффузное рассеяние, в основном соответствуют статическим флуктуациям состава и статическим же ассоциированным смещениям атомов.

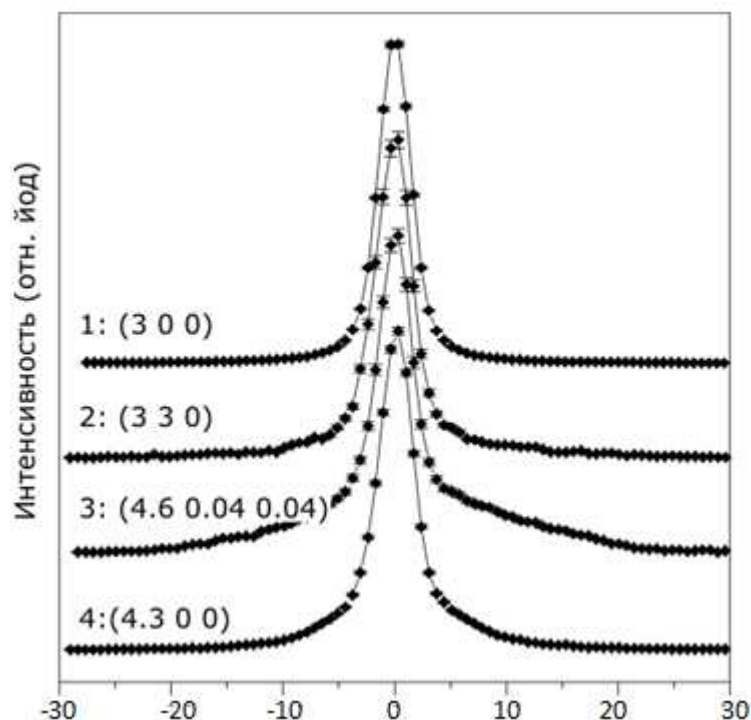


Рис. 58. Представительные спектры НРПИ на кристалле Мп-РВ.
Шкала интенсивности для разных спектров не сохранена, спектры
сдвинуты по вертикальной оси для удобства визуализации

Следуя подходу Кривоглаза, мы аппроксимируем интенсивность диффузного рассеяния в терминах Фурье-компонент концентрационных флуктуаций c_q :

$$I_{DIF} = N \langle |c_q|^2 \rangle (f_q^A - f_q^B)^2. \quad (51)$$

Здесь N играет роль шкального фактора, молекулярные форм-факторы f_q^A и f_q^B отвечают структурным факторам структурных единиц А и В и в первом приближении могут быть рассчитаны из атомных координат, доступных для средней структуры; здесь и далее переданный момент $\mathbf{q}$ приведен в единицах параметра обратной решетки. Стоит отметить, что в противоположность бинарным сплавам, ни замещаемый объект $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, ни замещающий объект $(\text{H}_2\text{O})_6$ сферической симметрией не обладают.

Предполагая, что Mn^{2+} остается в специальной позиции 4а, как и в средней структуре, структурные единицы А и В соответствуют группам $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $(\text{H}_2\text{O})_6$. Результирующая модуляция ранее была идентифицирована как источник систематического погасания

диффузного рассеяния (например, в окрестности (330)). Прочие структурные единицы, как слабо связанная цеолитная вода и ионы Mn^{2+} , все же необходимо должны занимать разные позиции в окрестности $[Mn(CN)_6]^{3-}$ и $(H_2O)_6$. Поскольку цеолитную воду трудно локализовать в рентгеновской дифракции, мы ограничились в нашем рассмотрении смещением Mn^{2+} , полагая направлением смещения $[100]$. Тогда модифицированная модуляционная функция – с расширенными структурными элементами $(Mn^{2+})_6[Mn(CN)_6]^{3-}$ и $(Mn^{2+})_6[(H_2O)_6]$ – запишется как

$$(f_q^A - f_q^B)^2 \approx [f_q(Mn(CN)_6) - f_q((H_2O)_6) + 2f_q(Mn) \sum_{\alpha} \cos(\pi q_{\alpha}) \cdot (1 - \cos(2\pi \delta q_{\alpha}))^2, \quad (52)$$

где δ - малое смещение Mn^{2+} из специальной позиции в направлении кластера $(H_2O)_6$.

Мы умышленно пренебрегаем статическими искажениями ячейки, появляющимися вследствие внедрения дефекта. Диффузное рассеяние на таких искажениях выражалось бы в форме рассеяния Хуаня, центрированного на брэгговских отражениях. Мы также принимаем фрагменты $Mn(CN)_6$ и $(H_2O)_6$ достаточно жесткими и не подверженными внутренним деформациям. Последний вклад мог бы быть промоделирован в терминах координат молекулярных смещений, сохраняющих симметрию, где каждая компонента смещений связана с концентрацией дефектов – как было предложено для сплавов. Совершенно непонятно, однако, насколько подобный подход применим к высоким концентрациям дефектов; мы оставляем этот вопрос открытым.

Рассмотрение трехмерных карт диффузного рассеяния заставляет нас заключить, что базовый паттерн $\langle |c_q|^2 \rangle$ может быть параметризован тремя семействами пересекающихся диффузных стержней. Предположение подкрепляется тем фактом, что экспериментально наблюдаемая интенсивность в местах пересечения

стержней фактически является суммой интенсивностей индивидуальных стержней. Система стержней представима в следующем виде:

$$\langle |c_q|^2 \rangle \approx p(\mathbf{q}) \otimes \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{n_\alpha, n_\beta, n_\gamma = -\infty}^{\infty} \delta(q_\alpha + 2n_\alpha) \cdot (\delta(q_\beta + 2n_\beta + 1) + \delta(q_\gamma + 2n_\gamma + 1)). \quad (53)$$

Здесь индексы $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ соответствуют базовым направлениям в обратном пространстве, $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ – целые числа, и обеспечивает постепенность угасания интенсивности при удалении от ядра стержня. Профиль интенсивности в стержне хорошо описывается лоренцианом с шириной $\sim 1/6-1/8$ (FWHM). Модельное диффузное рассеяние, рассчитанное для разных значений параметра δ представлено (рис. 59, в, г) в сопоставлении с экспериментальными сечениями НК0 и НК1 (рис. 59, а, б); сходство вполне очевидно.

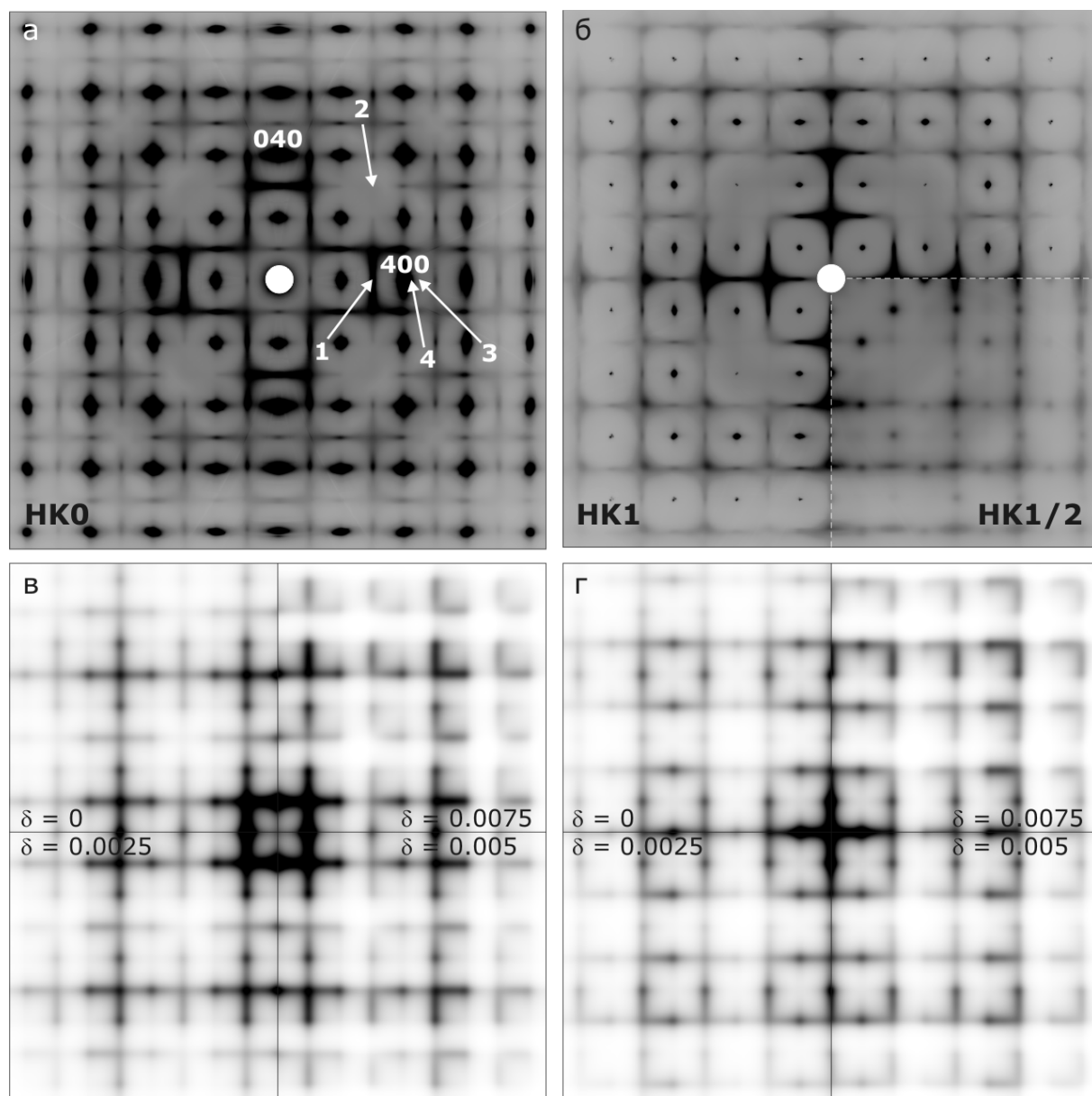


Рис. 59. Экспериментальные сечения обратного пространства кристалла Mn-PV в плоскостях а) HK0 и б) HK1 (HK1/2 на врезке); модельные карты диффузного рассеяния для разных смещений Mn^{2+} δ (см. текст) в плоскостях в) HK0 и г) HK1.

Положения, в которых были получены спектры НРРИ, помечены стрелками (см. рис. 58)

Наши тесты указывают на то, что введение смещения Mn^{2+} улучшает согласие между экспериментальными данными и моделью. Изменение диффузной интенсивности с $\mathbf{q}$ указывает на необходимость учета компонент локальных смещений для

количественной интерпретации; концентрационные флуктуации $\langle |c_q|^2 \rangle$, очевидно, останутся без изменений.

Образ $\langle |c_q|^2 \rangle$ в прямом пространстве соответствует автокорреляционной функции отклонения химического состава от среднего значения. Аналогичная функция недавно получила название трехмерной дифференциальной функции парного распределения 3D Δ -PDF. Эта характеристика может быть легко получена из трехмерного распределения диффузного рассеяния и выражена через корреляционные параметры, введенные Каули и Уорреном; такая параметризация использовалась для оценки некоторых энергетических характеристик разупорядоченных сплавов. Несмотря на то, что наше упрощенное описание пренебрегает некоторыми чертами диффузного рассеяния, его преимущество в аналитической форме описания. Это также позволяет найти аналитическое выражение и для Фурье-преобразования. Функция Δ -PDF, производная от трех систем диффузных стержней, запишется как

$$G(\mathbf{r}) = A' \cdot P(\mathbf{r}) \cdot \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{n_\alpha, n_\beta, n_\gamma = -\infty}^{\infty} \left(\delta(r_\alpha) \left(\delta(r_\beta + n_\beta) \delta(r_\gamma + n_\gamma) - \right. \right. \\ \left. \left. - \delta\left(r_\beta + n_\beta + \frac{1}{2}\right) \delta\left(r_\gamma + n_\gamma + \frac{1}{2}\right) \right) \right), \quad (54)$$

где A' шкальный фактор; $P(\mathbf{r})$ – функция затухания – Фурье-преобразование. В случае параметризации лоренцианом (см. выше) $p(\mathbf{q})$ соответствует экспоненциальному спаду. На рис. 60 представлена центральная часть автокоррелятора, имеющего форму шахматной доски в слоях $[XY0]/[0YZ]/[X0Z]$ и равного нулю в октантах между этими плоскостями. Распределение подобного типа выражает тенденцию к чередованию $[\text{Mn}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $(\text{H}_2\text{O})_6$ в направлениях $[110]$ и кластеризации одинаковых фрагментов в направлении $[100]$; вне плоскостей корреляции отсутствуют.

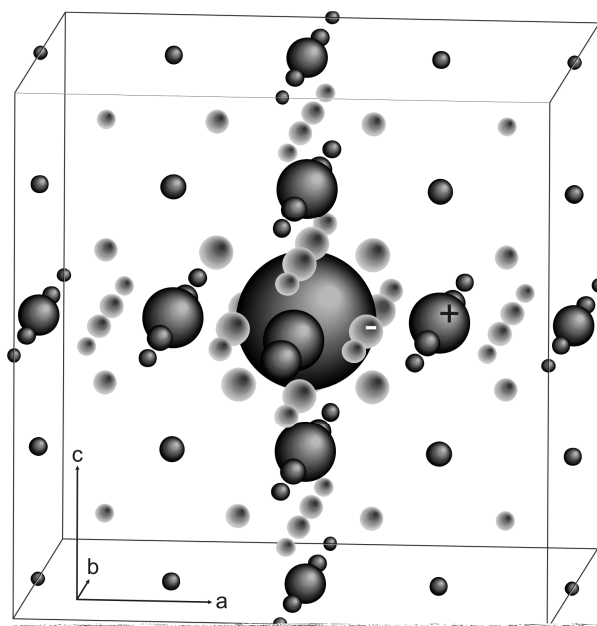


Рис. 60. Центральная часть 3D автокорреляционной функции Mn-PB, радиусы сфер пропорционален значению в узле решетки, знак ассоциирован с цветом

Зная форму автокорреляционной функции, мы можем сконструировать сколь угодно большой кластер в реальном пространстве, обладающий «правильными» корреляционными свойствами. Для этого нами изначально генерировался кластер $256 \times 256 \times 256$ с циклическими граничными условиями, одна из гранецентрированных подрешеток которого заселялась со стехиометрией 2:1 случайным образом. Далее в процессе итерационной процедуры случайно выбранный узел принимался за центр координат, и его соседи меняли состояние с вероятностями, соответствующим значению в узлах автокоррелятора. В ходе процедуры стехиометрия 2:1 сохраняется, и система приходит к стационарному состоянию за 1-2 миллиона циклов. Фрагменты сечений, параллельных граням куба, для исходной случайно заселенной и конечной структур приведены на рис. 61. Для конечного состояния очевидно повышение веса фрагментов, заселенных в шахматном порядке.

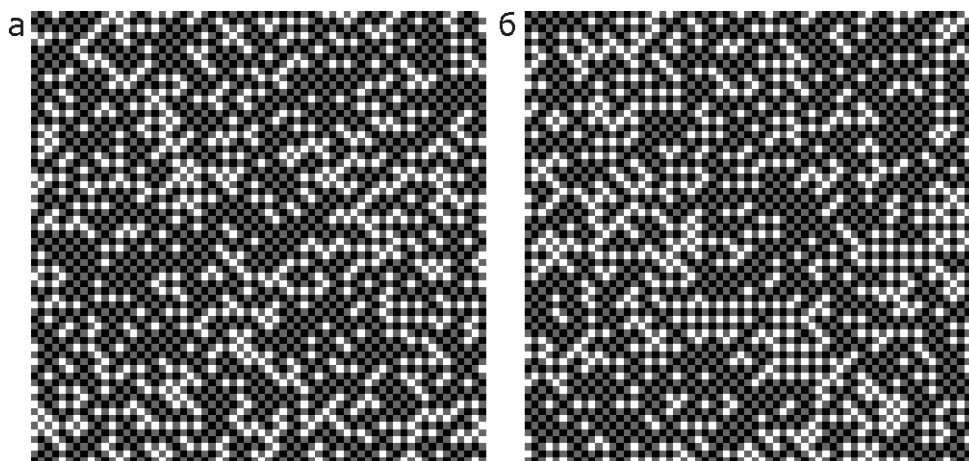


Рис. 61. Фрагменты сечений кубической гранецентрированной структуры параллельно граням куба для а) исходной структуры со случайной заселенностью подрешетки и б) для конечного результата итерационной процедуры. Черные точки имитируют фрагменты $\text{Mn}(\text{CN})_6$, белые – $(\text{H}_2\text{O})_6$, серые – Mn^{2+}

Хорошей перекрестной проверкой является взятие преобразования Фурье, квадрат модуля которого соответствует спектральной плотности. Результат теста представлен на рис. 62, из которого очевидна применимость предложенной процедуры для восстановления реальной структуры.

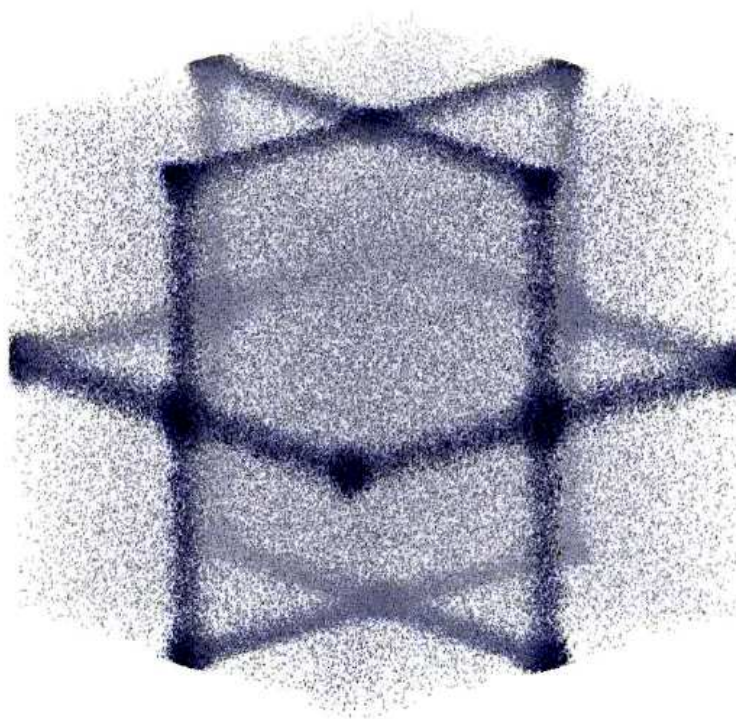


Рис. 62. Спектральная плотность, рассчитанная для кластера $256 \times 256 \times 256$, моделирующего Mn-PB

Вполне вероятно, что мотив коррелированного беспорядка, расшифрованный нами для Мп-РВ, окажется общим для всего семейства берлинских лазурей со встроенным беспорядком. Доступность описания как в форме автокорреляционных функций, так и в форме структурных реализаций позволит провести анализ многочастичных корреляций и расчет/моделирование физических свойств, в том числе связанных с фазовыми переходами на макро- и мезошкале.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее пособие представляет собой выборку наиболее ярких и оригинальных достижений в различных областях неупругого рассеяния рентгеновского излучения, а именно:

1) монокристалльные исследования методом НРРИ:

- упругость сильно анизотропных кристаллов и аспекты учета Q -разрешения;
- ангармонизм кристаллов;
- электрон-фононное взаимодействие;
- эффекты многолучевого рассеяния.

2) НРРИ на поликристаллах:

- формальное описание НРРИ в области малых Q на основе теории упругости;
- анализ данных в области малых Q , включая потенциальные источники артефактов;
- некогерентное приближение применительно к НРРИ, экспериментальные подтверждения применимости;
- адаптация измерений плотности колебательных состояний для высоких давлений.

3) тепловое диффузное рассеяние:

- теоретический анализ ограничений метода;
- прямая визуализация коновских аномалий.

Идентифицированы перспективные направления развития НРРИ и продемонстрирована их широкая применимость, а именно:

- измерения на поликристаллах в области промежуточных Q ;
- комбинированное использование НРРИ и диффузного рассеяния;
- использование эффекта волновода для поверхностно-чувствительных измерений.

В результате проведенного авторами анализа:

- 1) Показана эффективность метода НРРИ для исследования упругих свойств сильно анизотропных кристаллов, ангармонизма кристаллов и электрон-фононного взаимодействия, рассмотрены проблемы учета разрешения в фазовом пространстве и вкладов многолучевого рассеяния. Впервые получены следующие экспериментальные данные: полный набор упругих модулей графита, гексагонального нитрида бора, оксида бериллия; репрезентативная картина фононной дисперсии для графита, гексагонального BN, BeO, стишовита, ванадия; локализация и форма аномалий, связанных с электрон-фононным взаимодействием в графите и ванадии; вклад ангармонизма в поведение фононов в оксиде бериллия. В большинстве случаев очевидна необходимость использования эмпирических или *ab initio* моделей для эффективного планирования эксперимента и интерпретации его результатов.
- 2) Продemonстрирована возможность использования некогерентной аппроксимации в НРРИ для восстановления колебательной плотности состояний, сформулированы критерии оптимальности выборки в обратном пространстве; найдены экспериментальные плотности колебательных состояний для алмаза, оксида магния, сверхтвердых нитридов бора.

- 3) Показано, что НРРИ на поликристалле в комбинации с беспараметрическим *ab initio* расчетом могут предоставить полное описание динамики решетки сложных структур даже в отсутствие монокристалльных данных; впервые получено полное описание динамики решетки стишовита.
- 4) Представлен теоретический анализ принципиальных ограничений метода теплового диффузного рассеяния с использованием аппарата S-матриц Борна. Показано, что полная информация о динамике решетки может быть получена из интенсивности однофононного ТДР только в случае кристалла с одним атомом в элементарной ячейке; одновременно данные ТДР накладывают на структуру модели динамики решетки.

Мы можем с определенностью заявить, что метод неупругого рассеяния рентгеновского излучения достиг стадии зрелости. Достигнутые характеристики НРРИ спектрометров требуют разработки более эффективных инструментов обработки и моделирования данных, имея в виду диапазон от автоматизации обработки первичных данных до квантовомеханических расчетов. Особенно важным это становится для многоанализаторных систем, исследующих не только высокосимметричные позиции в обратном пространстве. Стандартизированный протокол обработки и представления такого рода данных в настоящее время отсутствует; то же самое справедливо и для существующих теоретических моделей. Очевидно, что рост научного сообщества, связанного с НРРИ, должен инициировать определенные усилия в области стандартизации, подобно тому, что имеет место в кристаллографии.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. *Ашкрофт Н., Мермин Н.*, Физика твердого тела – Мир, 1979. – 848 с.
2. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958 488с.
3. *Auld, B.A.* Acoustic Fields and Waves in Solids / B.A. Auld – NY: J. Wiley and Sons, 1973. – Т. 1, 446 с.
4. *Cochran, W.* Dielectric constants and lattice vibrations / W. Cochran, R.A. Cowley // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – Т. 23. – С. 447–450.
5. *Blaha, Wien2k*, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz; Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. – 218 с. – ISBN 3–9501031–1–2.
6. *Perdew, J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. – 1996. – Т. 77. – С. 3865–3868.
7. *Grüneis, A.* Phonon surface mapping of graphite: disentangling quasi-degenerate phonon dispersions / A. Grüneis, J. Serrano A. Bosak, M. Lazzeri, S.L. Molodtsov, L. Wirtz, C. Attaccalite, M. Krisch, A. Rubio, F. Mauri, T. Pichler // Phys. Rev. B. – 2009. – Т. 80. – С. 085423–1–5.
8. Modern Crystallography I. Fundamentals of Crystals. Symmetry, and Methods of Structural Crystallography / под ред. В.К. Vainshtein. – Springer Verlag, 1981 Springer Series in Solid–State Sciences. – Т. 15. – 482 с.
9. *Squires, G.L.* Introduction to the Theory of Thermal Neutron scattering / G.L. Squires – Cambridge: Cambridge University Press, 1978. – 251 с.
10. *Van Hove, L.* The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal / L. Van Hove // Phys. Rev. – 1953. – Т. 89. – С. 1189–1193.

11. *Cochran, W.* The dynamics of atoms in crystals / W. Cochran – London: Edward Arnold, 1973. – 145 c.
12. *Touloukian, Y.S.* Specific heat: non-metallic solids / Y.S. Touloukian, E.H. Buyco – New York, Washington: IFI/Plenum, 1970. – T. 4. – 830 c.
13. *Merkel, S.* Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle / S. Merkel, H.R. Wenk, J.F. Shu, G.Y. Shen, P. Gillet, H.K. Mao, R. Hemley // J. Geophys. Res. – 2002. – T. 107, 2271–2287.
14. *Jackson, I.* High Pressure Research in Geophysics / I. Jackson, H. Niesler, под ред. S. Akimoto, M.H. Manghnani – Tokyo: Center for Academic Publications, 1982. – 632 c.
15. *Born, M.* Theoretical investigations on the relation between crystal dynamics and x-ray scattering / M. Born // Rep. Prog. Phys. – 1942. – T. 9. – C. 294–333.
16. *Donohue, J.* The Structures of the Elements / J. Donohue – New York, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons, 1974. – 436 c.
17. *Baldi, G.* Connection between Boson Peak and Elastic Properties in Silicate Glasses / G. Baldi, A. Fontana, G. Monaco, L. Orsingher, S. Rols, F. Rossi, B. Ruta // Phys. Rev. Lett. – 2009. – T. 102. – C.195502–1–4.
18. *Rufflé, B.* Boson Peak and its Relation to Acoustic Attenuation in Glasses / B. Rufflé, D.A. Parshin, E. Courtens, R. Vacher // Phys. Rev. Lett. – 2008. – T. 100. – C. 015501–1–4.
19. *Le Page, Y.* Refinement of the crystal structure of low-quartz / Y. Le Page, G. Donnay // Acta Cryst. B. – 1976 32. – C. 2456–2459
20. *Wright, A.F.* The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction / A.F. Wright, M.S. Lehmann // J. Solid State Chem. – 1981 36, 371–380.
21. *Pilati, T.* Thermal parameters for -quartz: a lattice-dynamical calculation / T. Pilati, F. Demartin, C.M. Gramaccioli // Acta Cryst. B. – 1994 50. – C. 544–549.

А. А. Босак, С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов,
Е. Ю. Королева

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 20.05.2010. Формат 60×84/16 Печать цифровая
Усл. печ. л. 11,0. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 130. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
в цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57