УДК 548.732

КОМПТОНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В УСЛОВИЯХ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

В. А. Бушуев

Построена динамическая теория комптоновского рассеяния (КР) рентгеновских лучей в совершенных монокристаллах, учитывающая когерентное рассеяние как внешнего, так и неупруго рассеянного излучения. Получены общие выражения для спектральной интенсивности когерентного КР в геометриях Брэгга и Лауэ. На основе блоховского формализма рассмотрены парциальные сечения когерентного КР. Обсуждается влияние интерференционного сечения КР и геометрии рассеяния на кривые выхода комптоновских квантов. Показано, что в резко асимметричных схемах дифракции значительно возрастает чувствительность кривых выхода когерентного КР к распределению электронной плотности. Комптоновское рассеяние в условиях дифракции может эффективно использоваться как новый метод анализа электронной структуры кристаллов.

Комптоновское рассеяние (КР) рентгеновских лучей в кристаллах обычно рассматривается в первом борновском приближении, т. е. без учета многократного, упругого и когерентного взаимодействия излучения со средой [1]. Вместе с тем при КР в достаточно совершенных монокристаллах может реализоваться интересная ситуация, связанная с возможностью дифракции в образце внешнего излучения, а также с упругим когерентным рассеянием самих комптоновских квантов (когерентный комптон-эффект [1-3]). Интерес к вторичным процессам (КР, диффузное и тепловое диффузное рассеяние (ТДР), фотоэффект, флуоресценция) в условиях динамической дифракции обусловлен тем, что вторичные процессы становятся при этом структурно чувствительными. Это обстоятельство широко используется в последние годы для исследования структурных несовершенств кристаллов (метод стоячих рентгеновских волн [4]). Менее изученным является вопрос о возможностях когерентного КР как метода анализа электронной структуры кристаллов.

Комптоновское рассеяние при брэгговской дифракции внешнего излучения исследовалось в работах [3, 5-8]. Показано [3], что перестройка пространственной структуры стоячей рентгеновской волны при малых изменениях угла падения вблизи брэгговского позволяет экспериментально разделять вклады внутренних и валентных электронов в общее сечение КР. Из энергетических спектров КР можно извлекать информацию о недиагональных элементах электронной матрицы плотности в импульсном пространстве [6, 8, 9]. Чувствительность кривых выхода КР к распределению электронной плотности повышается с использованием резко асимметричных отражений [7].

В случае дифракции комптоновских квантов в спектре КР должны появляться узкие линии с тонкой структурой [1, 2], аналогичные линиям Кикучи в электронографии [10]. Дифракционные явления в интегральной по энергии интенсивности КР изучались экспериментально в работе [11], а в [12] впервые обнаружены и исследованы дифракционные провалы в энергетических спектрах КР.

В настоящей работе развита динамическая теория КР в совершенных кристаллах с учетом когерентного рассеяния как внешнего, так и неупруго рассеянного излучения. В разделе 1 выводятся общие выражения для спектральной интенсивности КР в геометриях Лауэ и Брэгга. В разделе 2 приведен квантовомеханический расчет парциальных сечений КР. В разделе 3 обсуждены их относительные вклады в общее сечение и приведены расчетные кривые выхода когерентного КР при различных геометриях рассеяния. Показана высокая чувствительность метода к определению недиагональных элементов матрицы плотности и анализу электронной структуры кристаллов.

1. Спектральная интенсивность когерентного КР

Ограничимся рассмотрением случая двух «сильных» неупруго рассеянных волн $\mathbf{E}_0=\mathbf{E}(\mathbf{k}_0,\ \omega)$ и $\mathbf{E}_h=\mathbf{E}(\mathbf{k}_h,\ \omega)$, где $\mathbf{k}_h=\mathbf{k}_0+\mathbf{h}$ ($\mathbf{h}$ — вектор обратной решетки). Тогда для амплитуд полей КР $\mathbf{E}_g=\sum\limits_m \mathbf{e}_g^{(m)}E_g^{(m)}$ имеем следующую динамическую систему уравнений:

$$\delta_g E_g^{(m)}-C_m\chi_{g-g'}E_{g'}^{(m)}=(4\pi i/\omega)\,j_g^{(m)},\quad g\neq g'=0,\ h,$$
$$\delta_g=(k_g/\varkappa)^2-1-\chi_0,\quad j_g^{(m)}=\mathbf{e}_g^{(m)}\mathbf{j}_g,\quad \mathbf{j}_g=\mathbf{j}(\mathbf{k}_g,\ \omega),\tag{1}$$

где $\varkappa=\omega/c$; χ_g — фурье-компоненты комплексных поляризуемостей на частоте КР; $\mathbf{e}_g^{(m)}$ — единичные орты поляризации; $C_1=1$ для σ-поляризации; $C_2=\cos 2\vartheta$ для π-поляризации; $\mathbf{j}_g$ — токи электронных переходов, описывающие различные процессы неупругого взаимодействия поля с кристаллом [1]. Их величина определяется конкретным механизмом неупругого рассеяния, а также амплитудой и структурой внешнего поля $\mathbf{E}_1(\mathbf{r},\ \omega_1)$ в кристалле. В дальнейшем для простоты индекс поляризации m будем опускать. Условно будем называть волну $\mathbf{E}_0$ проходящей, а $\mathbf{E}_h$ — дифрагированной.

В силу непрерывности тангенциальных составляющих волновых векторов по́ля КР в вакууме $\boldsymbol{\varkappa}_h$ и по́ля КР в среде $\mathbf{k}_h=\boldsymbol{\varkappa}_h+\varkappa\varepsilon_h\mathbf{n}$ для коэффициентов динамической задачи (1) имеем

$$k_g=\varkappa(1+\varepsilon_g\gamma_g),\quad \delta_g=2\varepsilon_g\gamma_g-\chi_0,\quad g=0,\ h$$
$$\varepsilon_h=\varepsilon_0+(\alpha_h/2\gamma_0),\quad \alpha_h=[\boldsymbol{\varkappa}^2-(\boldsymbol{\chi}_h-\mathbf{h})^2]/\varkappa^2,\tag{2}$$

где $\gamma_0=\cos(\boldsymbol{\varkappa}_h-\mathbf{h},\ \mathbf{n})$, $\gamma_h=\cos(\boldsymbol{\varkappa}_h,\ \mathbf{n})$ — направляющие косинусы для волн КР $\mathbf{E}_0$ и $\mathbf{E}_h$ соответственно; $|\boldsymbol{\varkappa}_h|=\omega/c$; $\mathbf{n}$ — нормаль к входной поверхности плоскопараллельной кристаллической пластинки, направленная вглубь вдоль оси z. Величина α_h характеризует отклонение вакуумной волны КР $\boldsymbol{\varkappa}_h$ от брэгговского условия.

Определим поле $E_h(\mathbf{r})$ в точке наблюдения $\mathbf{r}$ вне кристалла. Общее соотношение, связывающее амплитуду поля в прямом пространстве $E(\mathbf{r})$ и в $\mathbf{k}$-пространстве $E(\mathbf{k})$, имеет вид

$$E(\mathbf{r})=\int d^3\mathbf{k}E(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{kr}}=\int d^2\mathbf{k}_{\parallel}E(\mathbf{k}_{\parallel},\ z)\,e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\boldsymbol{\rho}}.\tag{3а}$$

Здесь

$$\mathbf{r}=(x,\ y,\ z),\quad \boldsymbol{\rho}=(x,\ y),\quad \mathbf{k}=(\mathbf{k}_{\parallel},\ k_z),$$
$$E(\mathbf{k}_{\parallel},\ z)=\int dk_zE(\mathbf{k})\exp(ik_zz),\tag{3б}$$

так что поле в точке z при фиксированной величине проекции волнового вектора $\mathbf{k}_{\parallel}$ на поверхность кристалла определяется суммой вкладов компонент поля со всевозможными поперечными проекциями k_z.

В зависимости от геометрии рассеяния будем различать следующие ситуации: 1) случай Лауэ «на прохождение», когда проходящая и дифрагированная волны КР выходят с задней поверхности кристалла; при этом $z>l$ (l — толщина кристалла, $\gamma_0,\ \gamma_h>0$, граничные условия $E_0=E_h=0$ на поверхности $z=0$; 2) случай Лауэ «на отражение», в котором поля E_0 и E_h выходят через переднюю поверхность; при этом $z<0$, $\gamma_0,\ \gamma_h<0$, $E_0=E_h=0$ при $z=l$; 3) случай Брэгга, т. е. $z<0$, $\gamma_0>0$, $\gamma_h<0$, $E_0=0$ при $z=0$.

Подставим в (3) полное решение неоднородной системы (1), удовлетворяющее граничным условиям на поверхности (см. также [13, 14]). Проинтегрируем в (3б) по ε_h, применяя теорию вычетов при обходе полюсов спектральной функции Грина двухволновой задачи (1). Полюса $\varepsilon_g^{(\nu)}$, т. е. корни дисперсионного уравнения для ошибок возбуждения ε_g (2), определяются нулями функции

$$\Delta = \delta_0\delta_h - C^2\chi_h\chi_{\bar h} = 4\gamma_0\gamma_h(\varepsilon_g - \varepsilon_g^{(1)})(\varepsilon_g - \varepsilon_g^{(2)}).$$

Тогда в случае Лауэ для поля в точке наблюдения в дальней зоне ($\varkappa r \gg 1$, $z \gg l$) от рассеивающего объема окончательно получим

$$E_h(r) = \frac{i\omega}{rc^2}\frac{\gamma_h}{|\gamma_h|}(2\pi)^3 e^{i\varkappa r}\sum_g\sum_\nu L_g^{(\nu)} j_g^{(\nu)} e^{i\varkappa\varepsilon_h^{(\nu)} z_s}, \tag{4}$$

где

$$L_0^{(\nu)} = \pm\frac{\sqrt{\gamma_0\gamma_h}}{2\gamma_0\sqrt{y^2+1}}\sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}}, \quad L_h^{(\nu)} = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{y}{\sqrt{y^2+1}}\right), \tag{5а}$$

$$\varepsilon_h^{(\nu)} = (\chi_0/2\gamma_h) + a_m\left(y \pm \sqrt{y^2+1}\right), \quad a_m = C_m\sqrt{\chi_h\chi_{\bar h}}/2\sqrt{|\gamma_0\gamma_h|}, \tag{5б}$$

$$j_g^{(\nu)} = (2\pi)^{-3}\int d\mathbf{r}' j(\mathbf{r}')\exp(-i\mathbf{k}_g^{(\nu)}\mathbf{r}'), \quad \mathbf{k}_g^{(\nu)} = \boldsymbol{\varkappa}_h - \mathbf{h} + \mathbf{g} + \varkappa\varepsilon_h^{(\nu)}\mathbf{n}. \tag{5в}$$

Здесь $s = 0, l$, так что $z_0 = 0$ в случае Лауэ «на отражение» и $z_l = l$ в случае «на прохождение». Интегрирование в (5в) ведется в пределах освещенного внешним полем объема кристалла. Отстройка y измеряется в единицах полуширины кривой отражения

$$y = [\alpha_h + \chi_0(1-\gamma)]/4\gamma_0 a_m, \tag{6}$$

где $\gamma = \gamma_0/\gamma_h$ — фактор асимметрии отражения квантов КР. Верхний и нижний знаки в (5) относятся к листам дисперсионной поверхности $\nu = 1$ и 2 соответственно. Коэффициенты $L_{0,h}$ описывают упругую динамическую связь между пространственно-сопряженными модами $\mathbf{k}_0^{(\nu)}$ и $\mathbf{k}_h^{(\nu)}$. Мнимые части $\varepsilon_{hi}^{(\nu)}$ определяют коэффициенты аномального (бормановского) поглощения излучения КР. Поле проходящей волны $E_0(r)$ также задается соотношениями (4), (5), если в них произвести замену индексов $0 \leftrightarrow h$.

В геометрии Брэгга в случае толстого кристалла физически приемлемым является лишь одно решение с $\nu = 1$ или 2 [15]. Будем нумеровать корни дисперсионного уравнения $\Delta = 0$ таким образом, что $\varepsilon_{hi}^{(1)} > 0$, $\varepsilon_{hi}^{(2)} < 0$ (ср. [13, 14]). Учитывая при обходе полюсов в (3б), что $\varepsilon_{hi}^{(2)} < 0$, для поля КР в дальней зоне получим

$$E_h(r) = -\frac{i\omega}{rc^2}(2\pi)^3 e^{i\varkappa r}\sum_g B_g j_g^{(2)}, \tag{7}$$

где

$$B_0 = R/\sqrt{|\gamma|}, \quad B_h = 1, \quad R = \left(-y \pm \sqrt{y^2-1}\right)\sqrt{\chi_h/\chi_{\bar h}}, \tag{8а}$$

$$\varepsilon_h^{(\nu)} = (\chi_0/2\gamma_h) + a_m\left(y \pm \sqrt{y^2-1}\right). \tag{8б}$$

Здесь R — амплитудный коэффициент брэгговского отражения и $\gamma_h = -|\gamma_h|$ в (6). Знак в (8б) выбирается такой, чтобы $\varepsilon_{hi}^{(\nu)} < 0$, а знак в выражении для R (8а) берется противоположный.

Спектральная интенсивность неупругого рассеяния, т. е. мощность, рассеиваемая в единичные частотный и угловой интервалы, определяется нормально упорядоченным средним

$$I_{\omega\vartheta}(\boldsymbol{\varkappa}_h) = (cr^2/2\pi)\langle\mathbf{E}_h^+(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}_h(\mathbf{r}, \omega)\rangle. \tag{9}$$

В случае Брэгга для определенного состояния поляризации с учетом (7), (9) получим

$$I_{\omega\vartheta} = \frac{\omega^2}{2\pi c^3} \sum_g \sum_{g'} B_g^* B_{g'} \int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e_{gi} \langle j_i^+ (\mathbf{r}) j_k (\mathbf{r}') \rangle e_{g'k} e^{i(\mathbf{k}_g^{(2)}\mathbf{r} - \mathbf{k}_{g'}^{(2)}\mathbf{r}')}. \tag{10}$$

Аналогичное (10) выражение имеет место и в случаях Лауэ после подстановки (4) и (5) в (9).

Таким образом, спектральная интенсивность (10) определяется коррелятором токов $\langle j_i^+ (\mathbf{r})\, j_k (\mathbf{r}')\rangle$. Отметим, что соотношения (4), (7) справедливы также и для таких вторичных процессов, как ТДР, флуоресценция и упругое диффузное рассеяние на дефектах. В каждом конкретном случае необходимо лишь учитывать явный вид токов j_g. Например, при рассеянии на дефектах $j_{0,h} \sim \sim \mathbf{hu}(\mathbf{q})$, где $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ — фурье-компонента поля смещений дефекта (подробнее см. в [14, 16]).

Комптоновский ток электронных переходов, возникающих под действием внешнего поля $\mathbf{E}_1 (\mathbf{r},\ \omega_1)$, играет роль распределенных по объему флуктуационных источников КР [1]. В общем случае

$$j_i (\mathbf{r},\ \omega) = \int d\mathbf{r}' \Delta\sigma_{il} (\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ \omega) E_l (\mathbf{r}',\ \omega), \tag{11}$$

где $\Delta\hat{\sigma}$ — добавочный к линейной части тензор проводимости, зависящий квадратичным образом от внешнего поля. Приращение $\Delta\sigma(\omega_1)$ описывает незначительное изменение коэффициентов динамической теории за счет процессов неупругого рассеяния [17]. Величина $\Delta\sigma(\omega)$, как следует из флуктуационно-диссипационной теоремы [18], определяет также и статистические свойства среды [1]

$$\langle j_i^+ (\mathbf{r})\, j_k (\mathbf{r}')\rangle_\omega = -\hbar\omega (1 + N_\Omega) (2\pi)^{-4} [\Delta\sigma_{ik} (\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ \omega) + \Delta\sigma_{ki}^* (\mathbf{r}',\ \mathbf{r},\ \omega)], \tag{12}$$

где $N_\Omega = [\exp(\hbar\Omega/kT) - 1]^{-1}$, $\Omega = \omega_1 - \omega$. В случае КР $\hbar\Omega \gg kT$ и $N_\Omega = 0$. В случае ТДР $N_\Omega \approx kT/\hbar\Omega$.

Таким образом, задача вычисления спектральной интенсивности КР сводится, согласно (9)—(12), к расчету комптоновской проводимости

$$\Delta\sigma (\mathbf{k},\ \mathbf{k}',\ \omega) = (2\pi)^{-3} \int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\sigma (\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ \omega) \exp[-i (\mathbf{kr} - \mathbf{k}'\mathbf{r}')].$$

2. Плотность комптоновского тока в представлении блоховских функций

Последовательный подход к вычислению комптоновской проводимости должен, очевидно, опираться на представления о блоховском характере поведения электронов в твердом теле. Решение уравнения Шредингера ищется в виде ряда по невозмущенным блоховским функциям $\varphi_{\mathbf{p}m} (\mathbf{r}) = V^{-1/2} u_{\mathbf{p}m} (r) \exp (i\mathbf{pr})$, где волновой вектор электрона $\mathbf{p}$ лежит в первой зоне Бриллюэна, m — номер энергетической зоны, функция $u_{\mathbf{p}m} = v^{-1/2} \mid \mathbf{p}m)$ определена в пределах элементарной ячейки (V — объем нормировки, v — объем ячейки). Если частота излучения много больше частот электронных переходов, то можно ограничиться первым порядком теории возмущения по потенциалу взаимодействия $(e^2/2mc^2)\, \mathbf{A}^2$ [1, 19], где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — вектор-потенциал поля.

В случае Лауэ-дифракции внешнего излучения с амплитудой E_1 и вакуумным волновым вектором $\varkappa_1$ ($\varkappa_1 = \omega_1/c$) поле в среде имеет вид

$$\mathbf{E}_{1b} (\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{1b} \sum_\sigma E_{1b}^{(\sigma)} \exp[i (\boldsymbol{\varkappa}_1 + \mathbf{b}) \mathbf{r} + i\varkappa_1 \varepsilon_{10}^{(\sigma)} z], \quad b = 0,\ \tau, \tag{13}$$

$$E_{10}^{(\sigma)} = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{y_1}{\sqrt{y_1^2 + 1}}\right) E_1, \quad E_{1\tau}^{(\sigma)} = \pm \frac{\sqrt{\gamma_1 \chi_{1\tau}/\chi_{1\bar{\tau}}}}{2\sqrt{y_1^2 + 1}} E_1, \quad \sigma = 1,\ 2,$$

где $\boldsymbol{\tau}$ — вектор отражения, $\gamma_1 = \gamma_{10}/|\gamma_{1\tau}|$ — фактор асимметрии.

В геометрии Брэгга

$$\mathbf{E}_{1b} (\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{1b} E_{1b} \exp[i (\boldsymbol{\varkappa}_1 + \mathbf{b}) \mathbf{r} + i\varkappa_1 \varepsilon_{10}^{(1)} z], \quad b = 0,\ \tau, \tag{14}$$

где $\operatorname{Im}\varepsilon_{10}^{(1)}>0$, $E_{10}=E_1$, $E_{1\tau}=\sqrt{\gamma_1}R_1E_1$. Выражения для ошибок возбуждения $\varepsilon_{10}^{(\sigma)}$, отстройки y_1 и коэффициента отражения внешнего поля R_1 совпадают соответственно с (5б), (8б), (6) и (8а), если в них произвести замену $y\to y_1$, $\chi_g\to\chi_{1b}$, $\gamma_0\to\gamma_{1\tau}$, $\gamma_h\to\gamma_{10}$, $\alpha_h\to\alpha_{1\tau}=[\varkappa_1^2-(\chi_1+\tau)^2]/\varkappa_1^2$. В плоскости дифракции $\alpha_{1\tau}=2\Delta\vartheta_1\sin 2\vartheta_{1B}$, где $\Delta\vartheta_1=\vartheta_1-\vartheta_{1B}$.

Обобщая формализм, развитый в [19], и ограничиваясь членами, пропорциональными $\mathbf{A}^3$ в разложении тока в ряд по степеням поля, для фурье-компонент комптоновского тока (11) получим

$$\mathbf{j}_g=\sum_{g'}\Delta\hat{\sigma}_{g-g'}\mathbf{E}_{g'}=\frac{ie^4}{m^2\omega_1^2\omega V}\sum_{g'}\sum_{bb'}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{mn}R(\mathbf{p}'n,\ \mathbf{p}m,\ \omega-\omega_1)\,\mathbf{e}_{1b}(\mathbf{e}_{g'}\mathbf{e}_{1b'})\times$$
$$\times(\mathbf{p}m\,|\,e^{-i(\mathbf{g}-\mathbf{b})\mathbf{r}}\,|\,\mathbf{p}'n)(\mathbf{p}'n\,|\,e^{i(\mathbf{g}'-\mathbf{b}')\mathbf{r}}\,|\,\mathbf{p}m)\,E_{1b}E^*_{1b'}E_{g'},\tag{15}$$
$$R(\mathbf{p}'n,\ \mathbf{p}m,\ \omega)=\frac{n(\varepsilon_{\mathbf{p}'n})-n(\varepsilon_{\mathbf{p}m})}{\varepsilon_{\mathbf{p}'n}-\varepsilon_{\mathbf{p}m}-\hbar\omega-i\delta},$$

где введено обозначение: $\mathbf{p}'=\mathbf{p}+\tilde{\mathbf{k}}_g-\tilde{\mathbf{k}}_{1b}$; $\tilde{\mathbf{k}}$ — волновой вектор $\mathbf{k}$, приведенный в первую зону Бриллюэна; $n(\varepsilon_{\mathbf{p}m})$ — функция распределения Ферми—Дирака; g, $g'=0,\ h$; $b,\ b'=0,\ \tau$ (в общем случае $\boldsymbol{\tau}\neq\mathbf{h}$, т. е. дифракция внешнего излучения и квантов КР может осуществляться на разных семействах атомных плоскостей).

В приближении сильной связи блоховскую функцию можно представить в виде суперпозиции собственных волновых функций свободных атомов, что оправдано лишь для электронов, находящихся на достаточно глубоких атомных оболочках. Если в элементарной ячейке содержится n_s одинаковых атомов с координатами $\mathbf{r}_s$, то матричные элементы по блоховским функциям в (15) примут вид

$$(\mathbf{p}m\,|\,e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}\,|\,\mathbf{p}'n)=n_s^{-1}\sum_s e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{g})\mathbf{r}_s}\langle e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{g})\mathbf{r}}\rangle_{mn},\tag{16}$$

где $\langle\ldots\rangle_{mn}$ — матричные элементы по атомным функциям $\psi_m(\mathbf{r})$.

Соотношения (10), (12)—(16) вместе с (4), (8) решают задачу о спектральной интенсивности КР в кристаллах. Ниже мы остановимся на наиболее интересных случаях, вытекающих из общих формул.

3. Комптоновское рассеяние в условиях брэгговской дифракции внешнего излучения

В этом случае $|y|\gg 1$, так что излучение КР выходит из кристалла не дифрагируя, ослабляясь с коэффициентом поглощения $\mu=\varkappa\chi_{0i}$. Из (10), (14)—(16) следует, что нормированная на интенсивность КР вдали от отражающего положения кристалла ($|y_1|\gg 1$) спектрально-угловая кривая выхода когерентного КР определяется соотношением

$$\varkappa(\omega,\ \vartheta)=[1+\gamma_1|R_1|^2\beta_{hh}+2\sqrt{\gamma_1}\operatorname{Re}(R_1\beta_{0h})]\,\frac{(\mu_1/\gamma_{10})+(\mu/|\gamma_h|)}{\mu_{1e}+(\mu/|\gamma_h|)},\tag{17}$$

где $\mu_{1e}=2\varkappa_1\operatorname{Im}\varepsilon_{10}^{(1)}$ — интерференционный коэффициент поглощения; $\beta_{gg'}=\sigma_{gg'}/\sigma_{00}$ — отношение парциальных сечений КР, которые имеют следующий вид:

$$\sigma_{gg'}=(\mathbf{e}_h\mathbf{e}_{1g})(\mathbf{e}_h\mathbf{e}_{1g'})\sum_s e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r}_s}e^{-M^{(s)}_{g-g'}}\sigma_{gg'}(\Omega,\ \vartheta),\ g,\ g'=0,\ h,\tag{18а}$$

$$\sigma_{gg'}(\Omega,\ \vartheta)=\sum_{mn}f_{mn}(\mathbf{S}_g)\,f^*_{nm}(\mathbf{S}_{g'})\,\delta(\omega_{mn}-\Omega),\tag{18б}$$

где f_{mn} — форм-факторы электронных оболочек; $\mathbf{S}_g=\mathbf{S}_0-\mathbf{g}$, $\mathbf{S}_0=\boldsymbol{\varkappa}_h-\boldsymbol{\varkappa}_1$ — векторы рассеяния; $\exp(-M_{g-g'})$ — фактор Дебая—Валлера; $\Omega=\omega_1-\omega$, $\sigma_{gg'}(\Omega,\ \vartheta)$ — сечения КР на одном атоме. Так как сечения КР являются плавными функциями, то в (18) в отличие от диффузного рассеяния в окрестности рефлекса [13, 14] можно пренебречь отличием волновых векторов полей в среде и в вакууме.

Проанализируем сначала (18) в импульсной аппроксимации (ИА), широко используемой при расчетах комптоновских профилей [1]. В ИА считается, что переданная энергия $\hbar\Omega$ много больше характерных энергий электронов и $\mathbf{S}_g \gg \mathbf{p}$. Тогда из (18б) следует, что

$$\sigma_{gg'}(\Omega, \vartheta) = (2\pi^3)\sum_m \int d^3\mathbf{p} \langle \mathbf{p} \,|\, \mathbf{p} + \mathbf{g}' - \mathbf{g} \rangle_m \,\delta\left(\frac{\hbar S_g^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{p}\mathbf{S}_g}{m} - \Omega\right), \tag{19}$$

где $\langle \mathbf{p} \,|\, \mathbf{p} + \mathbf{g} \rangle_m = \psi_m^*(\mathbf{p})\,\psi_m(\mathbf{p}+\mathbf{g})$ — одноэлектронная матрица плотности; $\psi_m(\mathbf{p})$ — волновая функция основного состояния в импульсном пространстве. С точностью до очевидных переобозначений (17)—(19) справедливы также и в условиях дифракции квантов КР [9].

Слагаемые в (17) имеют простой физический смысл. Так, σ_{00} — обычное кинематическое сечение КР кванта внешнего излучения $\hbar\varkappa_1$ в моду КР $\varkappa_h$. Слагаемое с σ_{hh} описывает КР, независимо возбуждаемое дифрагированной волной $\varkappa_{1_h} = \varkappa_1 + \mathbf{h}$. Так как из-за δ-функции в (19) трехмерное интегрирование сменяется интегрированием в плоскости, то величины σ_{gg} дают информацию о функции одномерного (в проекции на векторы рассеяния $\mathbf{S}_0$, $\mathbf{S}_g$) импульсного распределения, т. е. о диагональных элементах матрицы плотности $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p} \rangle$.

Члены с $g \neq g'$ описывают интерференционные эффекты в тех состояниях, в которых система «кристалл-излучение» может перейти как при КР кванта $\hbar\varkappa_1$, так и при КР кванта $\hbar\varkappa_{1_h}$. Таким образом, сечение σ_{0h} определяет вклад в общее сечение от рассеяния на электронном состоянии, представляющем собой совместную вероятность (корреляционную функцию $\langle \mathbf{p} \,|\, \mathbf{p}+\mathbf{h} \rangle$) нахождения электрона в состояниях $|\,\mathbf{p}\rangle$ и $|\,\mathbf{p}+\mathbf{h}\rangle$. Впервые на это обстоятельство было обращено внимание в работах [3, 6]. Интерференционное сечение σ_{0h} пропорционально проекции недиагональных элементов матрицы плотности на $\mathbf{S}_0$. Атомные факторы такой информации не дают, так как $f(\mathbf{h}) = \int d^3\mathbf{p} \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}+\mathbf{h} \rangle$, где интегрирование проводится по всему $\mathbf{p}$-пространству, а не в плоскости, как в (19).

Основной вклад в сечения КР дают слабосвязанные валентные электроны [1]. В отличие от флуоресценции и фотоэффекта [4] интенсивность когерентного КР определяется не только структурой поля в кристалле, но также и тем, что сечения $\sigma_{gg'}$ зависят от характера распределения электронной плотности и угла КР. Это обстоятельство указывает на то, что КР в условиях дифракции может эффективно использоваться для анализа электронной структуры кристаллов. Ниже будут продемонстрированы некоторые потенциальные возможности этого нового метода.

Рассмотрим для примера две простейшие модели поведения электронов в кристалле. В первой модели будем считать, что их волновые функции совпадают с таковыми для свободных атомов. Большинство расчетов атомных факторов выполнено именно в этом приближении [15, 19]. В качестве второй модели будем рассматривать валентные электроны как свободный электронный газ. Состоятельность этой модели для таких кристаллов, как Si и Ge, подтверждается экспериментами по малоугловому неупругому рассеянию электронов [20] и рентгеновских лучей [21]. В этом случае диагональные сечения КР σ_{gg} равны сумме сечений на ионном остове и на равномерно распределенных по ячейке валентных электронах. Следует подчеркнуть, что валентные электроны при этом не вносят вклада в интерференционное сечение σ_{0h}.

Для интегральных по энергии сечений КР из (18б) имеем

$$\sigma_{gg}(\vartheta) = Z - \sum_{mn} |\, f_{mn}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{g})\,|^2, \quad \sigma_{0h}(\vartheta) = f(\mathbf{h}) - \sum_{mn} f_{nm}(\mathbf{S}_0)\, f_{mn}^*(\mathbf{S}_0 - \mathbf{h}). \tag{20}$$

В отличие от интегральных сечений, полученных в рамках ИА из (19), результат (20) является точным. На рис. 1 показаны угловые зависимости сечений КР $\sigma_{gg'}(\vartheta)$ (20) излучения Cu K_α в кремнии ($\vartheta = \widehat{\varkappa_h \varkappa_1}$ — угол КР). Расчет проводился с использованием приведенных в [22] хартри-фоковских формфакторов и обменных интегралов f_{mn} для свободных атомов и ионов Si^{+4}. Штриховыми линиями показаны соответствующие сечения КР в модели «остов+свободные электроны». Статический структурный фактор валентных электронов рассчитывался на основе теории электронной жидкости [23], учитывающей корреляцию между частицами из-за кулоновского и обменного взаимодействия.

Пусть регистрация КР ведется, как в [7], вдоль вектора обратной решетки $\mathbf{h}$ (220). Тогда в модели свободных атомов $\beta_{hh}=0.768$, а в модели «остов+свободные электроны» $\beta_{hh}=0.764$. Видно, что диагональные значения β_{hh} практически не меняются. Вклад в КР от $3s^2 3p^2$-электронов составляет 48 и 61 % от сечений σ_{00} и σ_{hh} соответственно. Также слабо меняются и атомные факторы f (220) (8.717 и 8.673 соответственно.). В то же время интерференционный параметр β_{0h} изменяется заметным образом (0.394 и 0.287 соответственно).

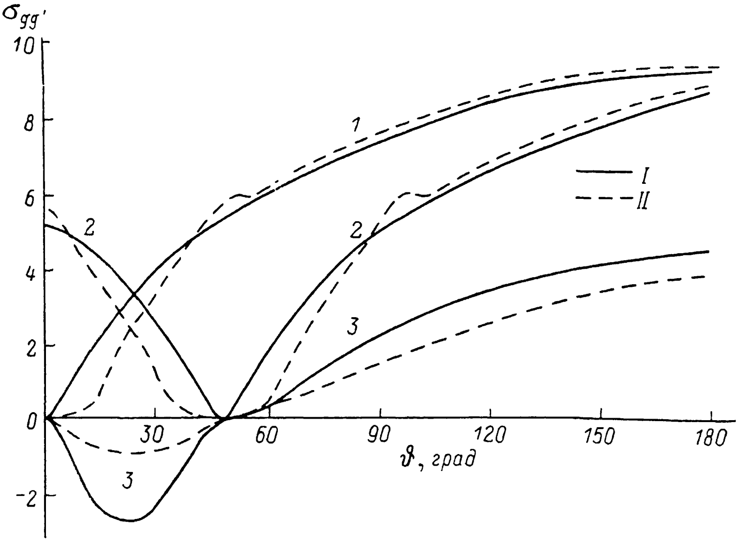

Рис. 1. Угловая зависимость интегральных по энергии сечений КР $\sigma_{gg'}$ в кремнии в модели свободных атомов (I) и в модели «остов+свободные электроны» (II). Излучение CuK_α, отражение 220, регистрация в плоскости дифракции. σ_{00} (*1*), σ_{hh} (*2*), σ_{0h} (*3*).

Результаты расчета интегральных по энергии интенсивностей КР (17) приведены на рис. 2 в случаях симметричной ($\gamma_1=1$) и резко асимметричной ($\gamma_1=41$) дифракции. Провал в центральной области вызван сильным экстинкционным уменьшением рассеивающего объема. В области меньших углов скольжения ($y_1 \leqslant -1$) наблюдаются интенсивные максимумы, причем в асимметричном случае они гораздо выше и сильнее смещены в отрицательную область, чем в симметричном. Превышение интенсивности КР над некогерентным фоном объясняется двумя причинами. Во-первых, поскольку вблизи левого края кривой отражения поле максимально между атомными плоскостями, то увеличивается вклад в КР за счет валентных электронов. Вторая причина вызвана тем, что в области $y_1 \approx -(\gamma_1^{1/2}+\gamma_1^{-1/2})/2\,(\chi_{hi}/\chi_{0i})$ возрастает рассеивающий объем из-за аномально глубокого проникновения внешнего рентгеновского пучка.

Из рис. 2 видно, что в схеме резко асимметричной дифракции кривые $\varkappa_{\text{КР}}$ гораздо более чувствительны как к величине интерференционного параметра β_{0h}, так и к его изменению, связанному с изменением характера распределения валентных электронов. Привлекательность этой схемы заключается еще и в том, что неизбежные в ходе эксперимента аппаратные свертки слабо влияют на кривые $\varkappa_{\text{КР}}$ в области $y_1 \leqslant -3$, тогда как в симметричном случае узкий пик КР при $y_1=-1$ будет сильно сглаживаться. Экспериментальные результаты [7] лучше согласуются с моделью «остов+свободные электроны», чем с моделью свободных атомов.

Помимо КР в интенсивность рассеяния дает вклад также и ТДР в окрестности узла обратной решетки 333. Сечения ТДР следуют из (15), (16) в результате замены

$$\mathbf{r}_s \to \mathbf{r}_s + \mathbf{u}_s, \quad \omega_{mn} \to \omega_{mn} + \sum_{\rho} \omega_\rho(\mathbf{q})(\nu'_\rho - \nu_\rho),$$

где $\mathbf{u}_s$ — вектор тепловых колебаний, ν_ρ — фононные числа заполнения в моде $\omega_\rho(\mathbf{q})$, $m=n$, $\nu'_\rho \neq \nu_\rho$ (см. также [17, 24]). Расчет структурных амплитуд F (333), F (113) и сечений однофононного ТДР для акустических и оптических ветвей с учетом динамики коротковолновых колебаний решетки [25] дает $\beta_{hh}=0.85$, $\beta_{0h}=0.83$. Для сравнения кривые выхода ТДР также приведены на рис. 2. В области $|y_1| \gg 1$ вклад ТДР составляет 32 % от интенсивности КР.

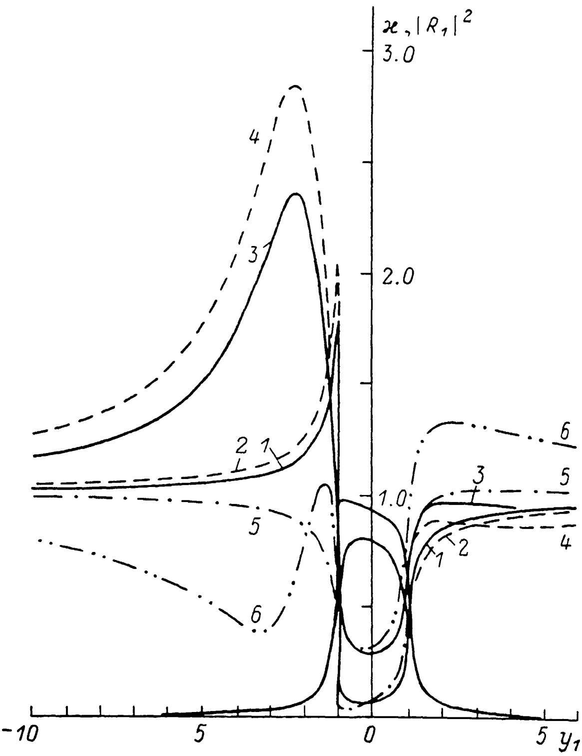

Рис. 2. Кривые выхода КР (*1—4*), ТДР (*5*, *6*) и коэффициенты отражения $|R_1|^2$ σ-поляризованного излучения $\mathrm{Cu}K_\alpha$ в кремнии, отражение 220, регистрация вдоль вектора обратной решетки $\mathbf{h}$ (220) ($\vartheta=113.7°$).

1, *2*, *5* — симметричная дифракция; *3*, *4*, *6* — асимметричная. *1*, *3* — модель свободных атомов; *2*, *4* (штрихи) — модель «остов+свободные электроны».

Кривая выхода КР (17) зависит от двух параметров. Если для фотоэффекта и флуоресценции $\beta_{hh}=1$ и $\beta_{0h}=\chi_{hi}/\chi_{0i}\approx 1$ — просто константы [4, 24], то для КР, как это видно из (20) и рис. 1, β_{hh} и β_{0h} меняются в широких пределах в зависимости от угла КР, в частности величина β_{0h} может быть даже отрицательной. Расхождение эксперимента с расчетом в [26] объясняется, по-видимому, тем, что в [26] принято весьма грубое приближение $\beta_{hh}\equiv 1$, $\beta_{0h}\approx 0$. Величина $\beta_{hh}\approx 1$ лишь при больших углах КР и достаточно жестком излучении (рис. 1). Величина $\beta_{hh}=1$ также при регистрации КР в направлениях, перпендикулярных $\mathbf{h}$, для которых $|\mathbf{S}_0| = |\mathbf{S}_0-\mathbf{h}|$. Эта геометрия исследовалась в [6, 8], где для вывода излучения КР кристалл вырезался так, чтобы нормаль $\mathbf{n}$ не лежала в плоскости дифракции. В этом случае из (20) следует, что

$$\beta_{hh}=1, \quad \beta_{0h}=1-[Z-f(\mathbf{h})]/\sigma_{00}. \tag{21}$$

При малых углах среза φ уменьшается глубина выхода квантов КР, что приводит к существенной трансформации кривых выхода по сравнению с рис. 2 (рис. 3). В случае асимметричного отражения в правой части $\varkappa_{\text{КР}}$ появляется дополнительный максимум, величина которого уменьшается с ростом φ. Из (21) и [22] следует, что в этой геометрии интерференционный параметр β_{0h} и кривые выхода КР слабо зависят от распределения электронной плотности ($\beta_{0h}=$ $=0.289$ и 0.297 для обеих моделей соответственно). Большей информативности можно достигнуть, если исследовать не интегральную по энергии интенсивность КР, а его энергетическое распределение (см. также [8]).

В заключение рассмотрим влияние недиагональных элементов матрицы плотности на энергетический спектр когерентного КР в условиях дифракции квантов КР в геометрии Лауэ «на прохождение». Если внешнее излучение

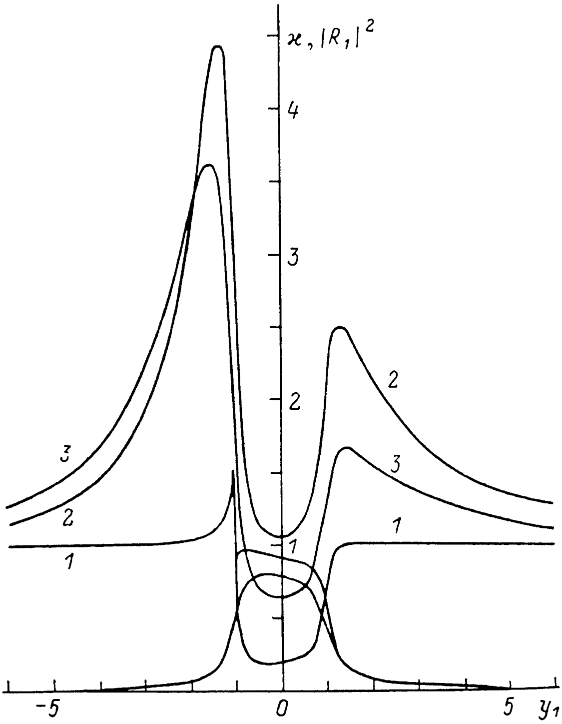

Рис. 3. Кривые выхода КР и коэффициенты отражения $|R_1|^2$ σ-поляризованного излучения CuK_α в кремнии, отражение 220. Регистрация ведется в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки и плоскости дифракции ($\vartheta=90°$).

Симметричная дифракция: *1* — $\varphi=10°$, асимметричная дифракция ($\gamma_1=41°$): *2* — 10, *3* — 20°.

падает на кристалл вдали от области отражения, то из (9) с учетом (4) и (12) кривая выхода определяется выражением

$$\varkappa(y)=l_0^{-1}\sum_{\nu\nu'}\left[\left(D_{00}^{\nu\nu'}+D_{hh}^{\nu\nu'}\beta_{hh}\right)l_{\nu\nu'}+2\,\mathrm{Re}\left(D_{0h}^{\nu\nu'}\beta_{0h}l_{\nu\nu'}\right)\right], \tag{22}$$

$$l_{\nu\nu'}(y)=\int_0^l \exp\left[-(\mu_1 z/\gamma_{10})-i\varkappa\left(\varepsilon_h^{(\nu)*}-\varepsilon_h^{(\nu')}\right)(l-z)\right]dz,$$

где

$$D_{gg'}^{\nu\nu'}=L_g^{(\nu)*}L_{g'}^{(\nu')},\quad l_0=l_{\nu\nu'}(|y|\gg 1),\quad \gamma_{10}=\cos\alpha_1,$$

α_1 — угол падения внешнего пучка к нормали. Величина y в (5) характеризует отстройку частоты КР $\Delta\omega=\omega-\omega_B$ от брэгговской частоты ω_B, измеренную в единицах полуширины спектральной кривой отражения

$$\Delta\omega_B=\omega_B C\sqrt{\chi_h\chi_{\bar h}\gamma}/2\sin^2\psi,$$

где $\omega_B(\psi)=ch/2\sin\psi$, ψ — угол между направлением наблюдения $\boldsymbol{\varkappa}_h$ и отражающими плоскостями.

Анализ (22) упрощается, когда $\varkappa_1 \perp \mathbf{h}$, т. е. внешнее излучение падает параллельно отражающим плоскостям; при этом $\beta_{hh}=1$. В рамках ИА $\beta_{0h} \approx \approx \exp(-a^2h^2/2)$ [9], где a — характерный радиус электронного распределения. В случае сильно связанных электронов и малых индексов отражения $ah \ll 1$, так что $\beta_{0h} \approx 1$. При рассеянии на легких атомах и почти свободных электронах $ah \gg 1$ и $\beta_{0h} \approx 0$.

Результаты расчета (22) для различных значений интерференционного параметра β_{0h} представлены на рис. 4. Направление наблюдения выбрано таким, что ω_B совпадает с положением максимума в спектре КР σ_{00}. В тонком кристалле спектры КР имеют симметричную черно-белую структуру (рис. 4, *а*). Осцилляции объясняются маятниковым эффектом для излучения КР. С увеличением толщины кристалла, а также с ростом фактора асимметрии амплитуда

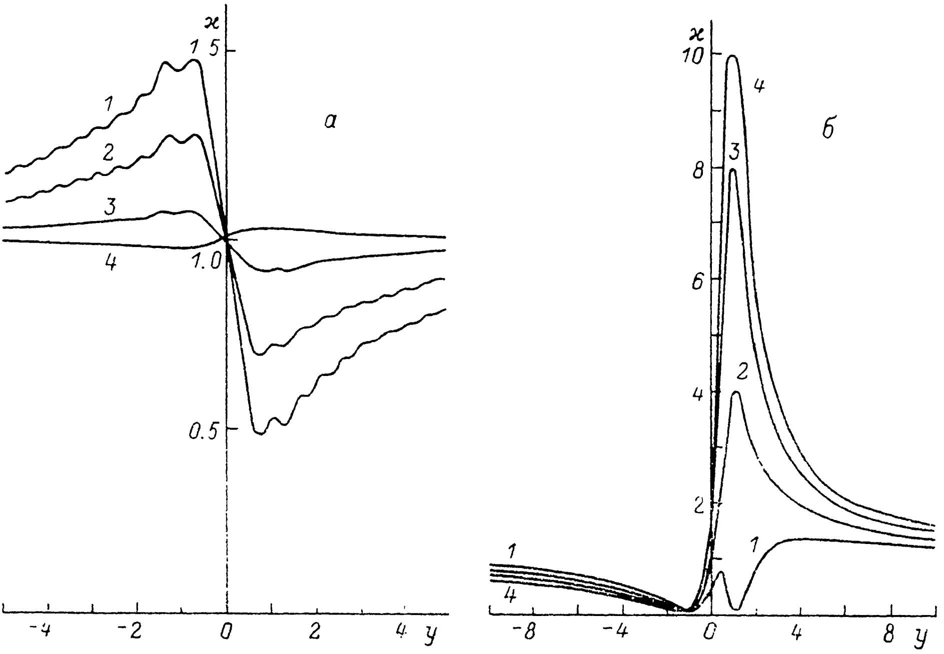

Рис. 4. Влияние интерференционного параметра β_{0h} на энергетический спектр КР σ-поляризованного излучения Ag K_α в кремнии в геометрии «на прохождение», отражение 220, $\alpha_1=85°$.
а — симметричная дифракция квантов КР ($l=0.01$ см, $\vartheta=85.1°$), *б* — асимметричная дифракция ($\gamma=6$, $l=0.1$ см, $\vartheta=65.5°$).

и форма кривых вследствие аномального прохождения квантов КР резко меняются (рис. 4, *б*), причем наиболее сильно это проявляется при малых значениях β_{0h}, характеризующих поведение именно валентных электронов.

Различные модели волновых функций валентных электронов приводят к отличию в теоретических расчетах некогерентного сечения КР σ_{00} на 2—3 % [1], что соизмеримо с экспериментальными погрешностями и не позволяет выявить преимущество той или иной модели. Однако в условиях когерентного КР, особенно в случае асимметричной дифракции, относительно малые изменения интерференционного сечения σ_{0h} могут изменять интенсивность КР на десятки процентов, что открывает новые возможности исследования электронной структуры кристаллов.

Автор признателен Р. Н. Кузьмину и А. О. Айту за полезные обсуждения настоящей работы.

Литература

[1] *Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н.* УФН, 1977, т. 122, № 1, с. 81—124.
[2] *Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н.* ЖТФ, 1974, т. 44, № 12, с. 2568—2571
[3] *Golovchenko J. A., Kaplan D. R., Kincaid B.* et al. Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, N 22, p. 1454—1457.

[4] *Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. М.* Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. М.: Наука, 1986. 96 с.
[5] *Annaka S., Kikuta S., Kohra K.* J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, N 8, p. 1559—1564.
[6] *Schülke W., Bonse U., Mourikis S.* Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, N 17, p. 1209—1212.
[7] *Бушуев В. А., Любимов А. Г., Кузьмин Р. Н.* Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 3, с. 141—146.
[8] *Schülke W., Mourikis S.* Acta Cryst., 1986, v. A42, N 1, p. 86—98.
[9] *Бушуев В. А., Айт А. О.* Вестник МГУ. Физика, астрономия, 1986, т. 27, № 5, с. 61—66.
[10] *Chukhovskii F. N., Alexanjan L. A., Pinsker Z. G.* Acta Cryst., 1973, v. A29, N 1, p. 38—45.
[11] *Бушуев В. А., Лаушкин А. В., Кузьмин Р. Н.* и др. ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 406—415.
[12] *Бушуев В. А., Любимов А. Г., Кузьмин Р. Н.* ФТТ, т. 26, № 11, с. 3480—3482.
[13] *Afanasev A. M., Kagan Yu., Chukhovskii F. N.* Phys. Stat. Sol., 1968, v. 28, N 1, p. 287—294.
[14] *Молодкин В. Б., Олиховский С. И., Осиновский М. Е.* Металлофизика, 1983, т. 5, № 1, с. 3—15.
[15] *Пинскер З. Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.
[16] *Каганер В. М., Инденбом В. Л.* Металлофизика, 1986, т. 8, № 1, с. 23—34.
[17] *Afanas'ev A. M., Kagan Yu.* Acta Cryst., 1968, v. A24, N 1, p. 163—170.
[18] *Левин М. Л., Рытов С. М.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М.: Наука, 1967. 307 с.
[19] *Колпаков А. В., Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н.* УФН, 1978, т. 126, № 3, с. 479—513.
[20] *Платцман Ф., Вольф П.* Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. М.: Мир, 1975. 436 с.
[21] *Розенберг Ю. А., Карпенко В. Ф., Клещинский Л. И.* ФТТ, 1976, т. 18, № 7, с. 1841—1847.
[22] *Freeman A. J.* Acta Cryst., 1959, v. 12, N 4, p. 929—936.
[23] *Tripathy D. N., Rao B. K., Mandal S. S.* Solid State Commun., 1977, v. 22, N 1, p. 83—86.
[24] *Afanas'ev A. M., Azizian S. L.* Acta Cryst., 1981, v. A37, N 1, p. 125—130.
[25] *Пуле А., Матье Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973. 437 с.
[26] *Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Мухамеджанов Э. Х.* и др. ДАН СССР, 1986, т. 288, № 4, с. 847—850.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Физический факультет

Поступило в Редакцию
20 января 1987 г.