

О возможности исследования дисперсии энергетических зон кристалла по спектрам резонансной рентгеновской эмиссии

© М.А. Бунин

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском-на-Дону государственном университете,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: bunin@rphys.rnd.su

(Поступила в окончательном виде 1 февраля 1999 г.)

Показано, что при исследовании дисперсии энергетических зон кристаллов методом резонансной рентгеновской эмиссии (РРЭ) возможна неоднозначность при определении \mathbf{k}_T — точки перехода в k -пространстве, обусловленная особенностями строения зон и величиной матричных элементов. Для упрощенной оценки \mathbf{k}_T предложено использовать расчеты распределения в зоне Бриллюэна (ЗБ) парциальных вкладов в межзонные оптические переходы. Основные свойства этого распределения рассмотрены на примере гидрида лития, представлявшего удобный модельный объект с простой и подробно исследованной структурой зон и межзонных переходов. Показано, что основной вклад в межзонные переходы дают k -точки общего положения, образующие внутри ЗБ фигуру сложной формы. Вклад точек высокой симметрии существенно меньше, в основном из-за их малой представимости. Это помогает понять причину возможного немоного изменения \mathbf{k}_T при измерениях методом РРЭ дисперсии энергетических зон кристаллов, либо резких изменений интенсивности резонансной флуоресценции.

Со времени выхода известной статьи Ма [1] методы резонансной рентгеновской спектроскопии (РРС) развивались столь интенсивно, что не всегда удавалось всесторонне оценить затруднения, возникавшие при использовании новых возможностей РРС, и проблемы интерпретации экспериментальных данных. В их числе — исследование зависимости $E(\mathbf{k})$ — дисперсии энергетических зон кристаллов по спектрам РРЭ. Впервые ее проявление в спектрах кремния отмечено Ма [2], и затем эти идеи были развиты в [3–6]. На первых порах рассматривалась только качественная связь $E(\mathbf{k})$ с интенсивностью рентгеновских полос [1–4]. Так, в [3] изменения интенсивности и положения деталей спектра графита при варьировании частоты возбуждающего монохроматического излучения $h\nu_{in}$ рассматривались как проявление дисперсии соответствующих зон (например, зоны, выходящей из точки M — седловой точки для π - и π^* -зон [3]). Соответствие состояниям определенных k -точек устанавливалось из закона сохранения импульса и сравнения с расчетом $E(\mathbf{k})$ по основным направлениям и точкам высокой симметрии ЗБ. В кремнии [4] аналогичная работа выполнена для спектров РРЭ, полученных от разных кристаллографических плоскостей (анизотропия РРЭ). Для плоскости (111) выделено шесть возможных точек ЗБ, удовлетворявших условию сохранения импульса; три из них близки к L , три — к K . Для (110) это точки Γ и X ; для (100) — Γ , X , W . Обе работы в той или иной форме использовали достаточно старую идею о соответствии энергий состояний высокосимметричных точек ЗБ (ВТ ЗБ) максимумам локальных парциальных плотностей состояний, проявляющихся в рентгеновских эмиссионных полосах. Но, например, даже из рисунков в [3] видно, что изменения в спектрах углерода вряд ли столь однозначно обусловлены дисперсией зон только в ВТ. То же касается и спектров кремния [4]: выбор

координат точки рентгеновского перехода может быть не столь однозначен, поскольку закон сохранения импульса — это уравнение семейства плоскостей, которые содержат не только высокосимметричные точки ЗБ.

Наблюдавшиеся в [3,4] тенденции качественно подтверждали проявление дисперсии энергетических зон кристаллов в РРЭ. Тем не менее при выборе \mathbf{k}_T все же нужна большая осторожность, поскольку в сравнении с точкой общего положения высокосимметричные могут не вносить большого вклада в интенсивность по причине их малой представимости. Поэтому при поиске соответствия сдвигов максимумов спектра изменению энергии определенной зоны (например, как в [3]) не следует аргументировать исключать из рассмотрения k -точки общего положения.

В [5] для SiC получено экспериментальное $E(\mathbf{k})$, которое в целом неплохо согласовывалось с расчетом энергий ВТ ЗБ для середины валентной полосы, однако в верхней и нижней ее частях имелись расхождения, причина которых не обсуждалась. В [6] для РРЭ Cu $K\beta_{2,15}$ и Ge $K\beta_5$ предполагалось, что зависимость интенсивности флуоресценции от \mathbf{k}_T и величины переданного импульса обусловлена дисперсией зон (Cu) и величиной матричного элемента (Ge). К сожалению, это не было подтверждено расчетом. Цель настоящей работы — рассмотреть возможные источники неоднозначности при выборе координаты точки рентгеновского перехода в исследованиях дисперсии энергетических зон кристаллов по спектрам резонансной рентгеновской эмиссии, попытаться определить причины несоответствия эксперимента расчету $E(\mathbf{k})$ и предложить способ упрощенной оценки возможных значений \mathbf{k}_T .

В методе РРЭ флуоресцентное рентгеновское излучение возбуждается монохроматическими фотонами, энергия которых близка к энергии связи основного уровня

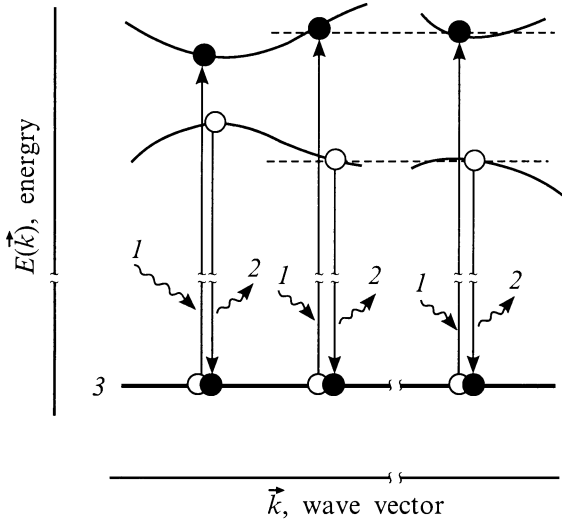


Рис. 1. Схема процесса резонансной рентгеновской эмиссии: 1 — падающий рентгеновский фотон $h\nu_{in}$, 2 — испущенный рентгеновский фотон $h\nu_{out}$, 3 — остовный уровень E_{core} .

($h\nu_{in} \approx E_{core}$). Процесс описывается как одноэтапное [5] поглощение–эмиссия (рис. 1): энергия возбуждающего излучения поглощается остовным электроном, он переходит в свободное состояние непосредственно над E_F — уровнем Ферми, при этом электрон из валентной полосы заполняет остовную вакансию, в результате чего испускается рентгеновский фотон с энергией $h\nu_{out}$ (реэмиссия). Конечное состояние — электрон в свободном состоянии и дырка в валентной полосе.

Теоретическое описание РРЭ основано на рассмотрении процесса эмиссии–поглощения при неупругом резонансном рассеянии рентгеновского излучения, (например, [1–8] и ссылки в них)

$$F_{RIXS}(\omega_{in}, \omega_{out}) = \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|T|m\rangle \langle m|T|g\rangle}{E_m - E_g - \omega_{in} - i\Gamma} \right|^2 \times \delta(E_g + \omega_{in} - E_f - \omega_{out}), \quad (1)$$

где g, f, m — основное, конечное и промежуточное состояния соответственно, E — их энергия, ω — частота падающего (in) и испущенного (out) излучения, T — оператор дипольного перехода, Γ — уширение, связанное с временем жизни промежуточного состояния. Если предположить, что электрон–дырочная пара, возбужденная при резонансном рассеянии, полностью локализована, то поглощение и реэмиссия оказываются когерентно связаны. Это приводит к закону сохранения импульса для всего процесса

$$\mathbf{q} + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e = \mathbf{G}, \quad (2)$$

где $\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_e$ — блоховские векторы импульса для дырки в валентной полосе и электрона в полосе проводимости соответственно, $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{in} - \mathbf{q}_{out}$ — переданный электронной

подсистеме при рассеянии импульс. Это означает, что структура электронных энергетических зон кристалла и волновые векторы падающего и испущенного фотонов с модулем вектора обратной решетки \mathbf{G} определяют точки ЗБ \mathbf{k}_{tr} , где происходят возбуждение остовного электрона в свободное состояние и эмиссия из валентной зоны, что позволяет получать из спектров РРЭ информацию о дисперсии зон.

Эксперимент по измерению $E(\mathbf{k})$ основан на манипулировании величиной энергии падающего монохроматического излучения [5]: остовный электрон с энергией E_{core} поглощает энергию рентгеновского кванта $h\nu_{in}$ и переходит в свободное состояние с энергией E_e

$$E_e = h\nu_{in} - E_{core}. \quad (3)$$

Для мягкого рентгеновского излучения переданный электронной подсистеме импульс \mathbf{q} мал по сравнению с \mathbf{k}_e — волновым вектором электрона, возбужденного в свободное состояние полосы проводимости

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{in} - \mathbf{q}_{out} \ll \mathbf{k}_e, \quad (4)$$

и переходы можно полагать вертикальными, что изображено на рис. 1. При этом закон сохранения импульса (2) принимает вид¹

$$\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h + \mathbf{G} \approx 0. \quad (5)$$

Если возбужденный электрон и остовная вакансия не связаны, то справедливо предположение, что после распада последней E_e не изменяется. Тогда E_{in} и структура зон полосы проводимости, т.е. $E_e(\mathbf{k}_e)$, определяют в соответствии с (3)–(5) возможные импульсы электрона \mathbf{k}_e и дырки \mathbf{k}_h в конечном состоянии [5]. Для веществ, обладающих запрещенной полосой, минимум энергии $E_e = 0$ соответствует возбуждению электрона в нижнее состояние дна полосы проводимости. Если энергию $h\nu_{in}$ в (3) увеличивать то, согласно (3)–(5), изменятся координаты перехода, на чем и основан принцип получения $E(\mathbf{k})$ по РРЭ (например, для SiC [5]).

Проанализируем процедуру выбора \mathbf{k}_{tr} в РРЭ. ”Вертикальность” перехода означает, что реэмиссия происходит в той же точке \mathbf{k}_0 , где поглотился рентгеновский фотон. Когда \mathbf{k}_0 — дно зоны проводимости, то альтернативы ей нет, поскольку это, по определению, единственная зона в этой точке. Увеличим $h\nu_{in}$ на $\Delta(h\nu_{in})$ и предположим вначале (для простоты), что вероятность реэмиссии не зависит от k , что означает постоянство одного из двух матричных элементов в (1). Если новому значению энергии возбуждения соответствует не одна, а несколько свободных зон, то, согласно (1), остовный электрон перейдет в ту из них, матричный элемент которой — наибольший (конечно, при выполнении условий (3)–(5)). Поэтому плавное увеличение энергии возбуждения не

¹ В жесткой области спектра (4) не выполняется, но исследование дисперсии зон также возможно [6].

означает, что значения \mathbf{k}_{tr} должны столь же равномерно изменяться на величину, определяемую дисперсией единственной зоны, выходящей из \mathbf{k}_0 , ибо из (3)–(5) никак не следует, что следующее \mathbf{k}_{tr} обязательно должно быть близко к предыдущему. Таким образом, усложнение структуры зон вполне допускает немонотонное изменение координат точки перехода (см. правую часть рис. 1). Скорее всего, именно такой случай имел место для SiC, где дно полосы проводимости находится в точке X [9].² Как и в A^3B^5 , плотность состояний вблизи краев запрещенной полосы SiC быстро растет, и с ростом энергии возбуждения в переходы вовлекаются более высокие зоны проводимости.

Если отказаться от предположения постоянства вероятности реэмиссии из валентных состояний, то оценка влияния матричных элементов в (1) усложнится, но никак не исчезнет возможная неоднозначность выбора \mathbf{k}_{tr} . Только прямой неэмпирический расчет распределения по ЗБ матричных элементов в (1) гарантировал бы однозначность такого выбора. Для этого необходимы либо весьма сложные вычисления, либо приближение, которое упростит оценку пространственного распределения вероятностей вертикальных переходов, соответствующих конечному состоянию РРЭ.

Если справедливо предположение о том, что промежуточное состояние m делокализовано, то произведение матричных элементов в (1) зависит прежде всего от волновых функций основного g и конечного f состояний. Последнее — возбужденный электрон в свободном состоянии и дырка в валентной полосе вполне напоминает конечное состояние межзонного оптического перехода. Поэтому в первом приближении для качественной оценки распределения по ЗБ вкладов в вертикальные переходы РРЭ можно попытаться использовать эту аналогию. Тогда сложные расчеты по (1) можно заменить более простыми — для интенсивностей межзонных вертикальных оптических переходов, для чего удобно использовать функцию $\varepsilon_2(\omega)$ ³

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \sum_{g,f} \int_{BZ} dk \left| \langle f | T | g \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_g - \omega). \quad (6)$$

Для оценки \mathbf{k}_{tr} в измерениях дисперсии по спектрам РРЭ непосредственно (6) нельзя использовать, поскольку в каждой точке суммируются вклады переходов между всеми допустимыми парами зон. Нам же нужно распределение по ЗБ парциальных вкладов в ε_2 для окрестности

$\Delta\Omega_k$ некоторой точки \mathbf{k} ЗБ — $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$, причем в них следует выделить переходы, соответствующие фиксированной частоте для пары зон. Таким образом, нужен локальный вклад в (6) в точке \mathbf{k} от пары зон $g_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}}$, что можно назвать локальным парциальным вкладом $\varepsilon_2(g_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}})$, причем

$$\varepsilon_2(\Delta\Omega_k) \propto \sum_{g_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}}} \varepsilon_2(g_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}}). \quad (7)$$

Заметим, что если в окрестности данной точки спектр ε_2 сформирован переходами только между двумя зонами, то правая и левая части (7) одинаковы.

Удобство предлагаемого подхода больше, чем рассмотрение только переходов в РРЭ. При анализе парциальных вкладов в оптические межзонные переходы "попутно" можно проверить справедливость старых представлений о соответствии максимумов спектров (оптических, рентгеновских) состояниям зон в высокосимметричных точках ЗБ. В связи с этим целесообразно дать более общую формулировку задачи, которая заключается в исследовании пространственного распределения по ЗБ парциальных вкладов в спектр межзонных переходов. При этом для конечного состояния процесса РРЭ в (7) следует анализировать вклад переходов определенной частоты ω_{gf} в точке \mathbf{k} (между одной парой зон $g_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}}$). При наличии комплекса программ для расчетов зонной структуры это достаточно несложно.

Как ни странно, подобные исследования ранее, видимо, не выполнялись ни для одного из упомянутых выше веществ [3–6], ни для каких-либо других. Более того, нам неизвестны даже технически более простые вычисления распределений $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$, знать основные свойства которых весьма желательно, прежде чем рассматривать локальные переходы. Поэтому вначале необходим либо модельный расчет, либо расчет для кристалла, где фундаментальное оптическое поглощение можно описать переходами между двумя зонами. Тогда анализ парциальных вкладов в ε_2 окажется применим и к более общей задаче.

Лучше всего этим требованиям отвечает гидрид лития: у него простая решетка и спектр межзонных переходов в хорошем согласии с экспериментом подробно исследован вплоть до значений $\omega \sim 20$ eV [12]. Функция $\varepsilon_2(\omega)$ гидрида лития описывалась переходами из единственной валентной зоны в три верхние зоны, причем главный вклад формировался переходами между двумя из них — валентной и нижней зоной проводимости. Использование (7) для анализа межзонных переходов в LiH позволит одновременно получить $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ и рассмотреть вклады переходов между двумя конкретными зонами. В Si, Cu, Ge, SiC или C [3–6] решение аналогичной задачи требует учета большего числа зон, что усложнит картину, не улучшив наглядности результатов. Поэтому объектом расчета выбран гидрид лития.

Методика и результаты зонного ППВ-расчета LiH подробно описаны в [12]. Для вычисления функций $\varepsilon_2(\omega)$ и $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ применялся гистограммный метод, основанный на суммировании парциальных вкладов от точек

² Интересно, что неоднозначность выбора точки перехода в РРЭ упомянута в одном из примечаний в [5], что впрочем не отразилось на обсуждении результатов.

³ Мы не пытаемся свести проблему к старой задаче о соответствии энергий максимумов спектра и зон ВТ ЗБ, что с давних пор применялось для интерпретации оптических спектров, а впоследствии эта идея хорошо прижилась в рентгеновской спектроскопии (например, [10]). Подобные аналогии были уместны на раннем этапе развития техники зонных расчетов. По мере их совершенствования такие сопоставления применялись только для веществ с очень сложной зонной структурой (например, [11]).

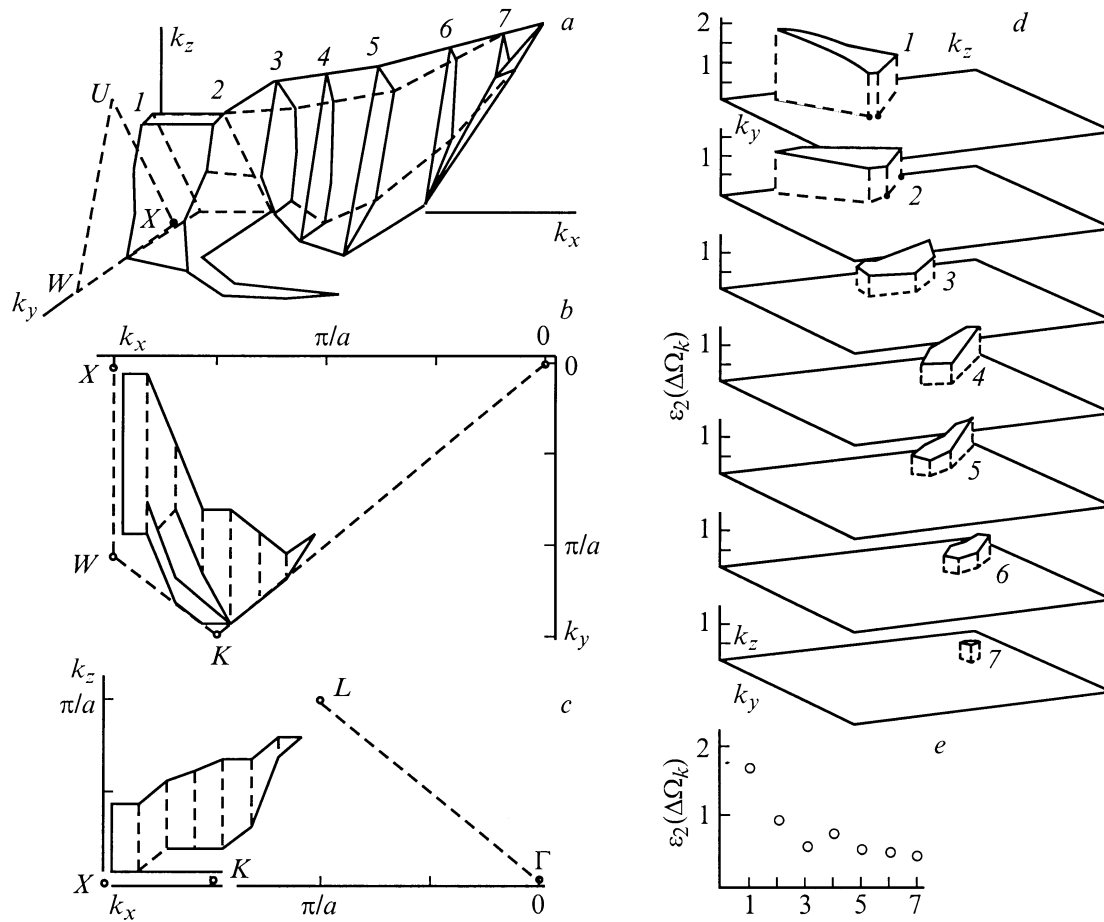


Рис. 2. Распределение вкладов в интенсивность межзонных переходов для различных областей k -пространства ЗБ кристалла LiH. *a* — контур области внутри неприводимой части ЗБ, вносящий основной вклад в спектр межзонных переходов LiH. Для лучшего восприятия некоторые точки фигуры соединены штриховыми линиями. Номерами 1–7 обозначены плоскости сечений; *b, c* — проекции на координатные плоскости полиэдра, изображенного на рис. 2, *a*, штриховыми линиями обозначены сечения 2–7 и проекции границ ЗБ; *d* — распределения вкладов $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ для сечений 1–7; *e* — значения максимальной ординаты для сечений, изображенных на рис. 2, *d*.

сетки разбиения k -пространства. Методика расчетов аналогична [12]. Учитывались только вклады в $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$, большие ~ 10 –15% максимальной величины. Этого оказалось вполне достаточно для получения общей картины; учет малых вкладов делает ее менее наглядной без улучшения информативности. Оказалось, что наиболее “яркие” точки располагаются вполне упорядоченно, образуя сложной формы фигуру — полиэдр (проекция на рис. 2, *a, b, c*), напоминающий монстров поверхностей Ферми в металлах. В его пределах заключено $\sim 80\%$ интегральной интенсивности спектра, причем наибольший вклад вносят точки внутренней части ЗБ. Кроме нескольких малых участков весь он находится внутри ЗБ, почти нигде не касаясь ни симметричных плоскостей (типа XUW , $GLUX$, $KLUW$), ни точек (Γ , X , U , W , ...). На рис. 2, *a* показаны сечения фигуры семью плоскостями. Наибольший ($\sim 40\%$) вклад в $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ вносит плоскость 1, ближайшая к грани XUW , наименьший —

седьмая, ближе всего к которой точка L . Для каждой из плоскостей построены распределения $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ (рис. 2, *d*), образующие неровные поверхности. Значения максимальных ординат каждой из них изображены на рис. 2, *e*. Положение точки, где $\varepsilon_2(\Delta\Omega_k)$ принимает максимальное значение (плоскость 1 на рис. 2, *d*), близко к координатам минимума зоны проводимости [13].

Пример гидрида лития, показывает, что интенсивность межзонных переходов распределена по ЗБ непрерывно, не образуя изолированных “ярких пятен”, и изменяется внутри нее относительно плавно. Хотя в LiH главную роль играют переходы между двумя нижними зонами, вклад переходов в более высокие зоны не нарушает целостности фигуры на рис. 2, *a*.

Результат не является столь уж неожиданным: вклады высокосимметричных точек и плоскостей в интенсивность невелики в основном из-за их небольшой предсказуемости, и их влияние на спектр межзонных пере-

ходов нельзя признать определяющим. Области, вносящие наибольший вклад, принадлежат внутренней части ЗБ (сравни вклады плоскостей $I-7$ на рис. 2, d). Это представляет интерес для РРЭ. Именно для таких областей оправдано сопоставление энергий зон с особенностями экспериментальных данных о плотности состояний; для них связь с дисперсией зон $E(\mathbf{k})$ следует искать в первую очередь. Конечно, аналогичные данные можно получать из анализа только для ВТ, но тогда больше вероятность ошибки из-за неоднозначного определения точки перехода в k -пространстве. Тем не менее даже в этом случае тенденции в зависимости $E(\mathbf{k})$ сохранятся, что и наблюдалось в [3,4]. Конечно, в другом кристалле форма $\varepsilon_2(\Delta\Omega_{\mathbf{k}})$ будет иной, но качественное описание скорее всего останется таким же: интенсивность межзонных переходов образует в k -пространстве фигуру сложной формы, значительная часть которой находится внутри ЗБ. Высокосимметричная точка может попасть в такую область, но это совсем не обязательно. Таким образом, подтверждено предположение, что при измерениях $E(\mathbf{k})$ по РРЭ в рассмотрении целесообразно учитывать k -точки общего положения.

Сопоставим эти выводы с результатами [5,6]. Некоторые возможные причины наблюдавшегося в [5] расхождения экспериментальной и расчетной $E(\mathbf{k})$ уже обсуждены выше. По-видимому, в SiC немного выше дна зоны проводимости существенен вклад от переходов в другие зоны, из-за чего возможна неоднозначность выбора координаты точки вертикального перехода. (При резком различии вкладов матричных элементов "конкурирующих" зон не исключено даже появление в $\varepsilon_2(\Delta\Omega_{\mathbf{k}})$ немонотонных особенностей.) В [6] существенное ($\sim 25\%$) сужение $\text{Cu } K\beta_{2,15}$ -полосы при отходе от точки L_1 авторы объясняли уменьшением комбинированной плотности состояний в ее окрестности. Однако как несложно убедиться из рисунка в [6], дисперсия некоторых зон, выходящих из этой точки, велика. Поэтому, чтобы при изменении \mathbf{k} переходы происходили из той же зоны, потребуются быстрое изменение энергии возбуждения, которая в эксперименте оставалась постоянной. Тогда в окрестности L_1 переходы могут происходить либо в другие зоны, либо, если изменение координаты мало, в матричных элементах (1) будут участвовать только хвосты соответствующих волновых функций и ширина полосы станет меньше. С точки зрения распределения $\varepsilon_2(\Delta\Omega_{\mathbf{k}})$ это означает, что скорее всего окрестность точки L в него не попадает. Изменения $\text{Ge } K\beta_5$ -полос в [6] также можно объяснить, исходя из свойств $\varepsilon_2(\Delta\Omega_{\mathbf{k}})$. В частности, можно с большей определенностью выделять влияние коллективных эффектов на спектр резонансной флуоресценции. В дальнейшем предполагается рассчитать контур поверхности $\varepsilon_2(\Delta\Omega_{\mathbf{k}})$ для некоторых веществ из [3–6]. Это облегчит поиск точек перехода в РРЭ и позволит более уверенно сопоставлять экспериментальной $E(\mathbf{k})$ расчетные энергии зон.

Список литературы

- [1] Y. Ma. Phys. Rev. **B49**, 5799 (1994).
- [2] Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P.D. Johnson, J.-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt, S.D. Kewan. Phys. Rev. Lett. **69**, 2598 (1992).
- [3] Y. Ma, K.E. Miyano, P.L. Cowan, Y. Aglitzkiy, B.A. Karlin. Phys. Rev. Lett. **74**, 3, 478 (1995).
- [4] J.A. Carlisle, E.L. Shirley, E.A. Hudson, L.J. Terminello, T.A. Callcot, J.J. Jia, D.L. Ederer, R.C.C. Perera, F.J. Himpsel. Phys. Rev. Lett. **74**, 7, 1234 (1995).
- [5] J.-E. Rubensson, J. Luning, S. Epstein, W. Eberhardt. Appl. Phys. **A65**, 91 (1997).
- [6] A. Kaprolat, W. Schulke. Appl. Phys. **A65**, 169 (1997).
- [7] A. Cesar, F. Gel'mukhanov, Y. Luo, H. Agren, P. Skytt, P. Glans, J. Guo, K. Gunnelin, J. Nordgrn. J. Chem. Phys. **106**, 3439 (1997).
- [8] A. Kotani. J. Phys. IV (France) **7**, C2-1 (1997).
- [9] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой. Наука, М. (1978). 338 с.
- [10] Рентгеновские спектры и электронная структура вещества / Под ред. В.В. Немошкаленко. Изд-во ИМФ АН УССР, Киев (1969). 378 с.
- [11] М.А. Бунин, А.Н. Гусатинский, В.И. Минин, Ю.И. Полягалов, А.С. Поплавной, В.Е. Тупицын. ФТП **15**, 1617 (1981).
- [12] И.И. Гегузин, М.А. Бунин, В.Н. Дацюк. ФТТ **31**, 12, 15 (1989).
- [13] Ч.Б. Лущик, Ф.Ф. Гаврилов, Г.С. Завт, В.Г. Плеханов, С.О. Чолах. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. Наука, М. (1985). 214 с.