

Особенности фононного рассеяния при дифракции электронов на колеблющейся решетке кристалла

© О.А. Подсвиров

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 мая 1996 г.
В окончательной редакции 16 июля 1996 г.)

В отличие от широко известного метода жестких потенциалов, рассмотрена дифракция электронов на деформационном (мягком) потенциале, учитывающем свойство упругой деформируемости непрерывного распределения зарядовой плотности в кристалле. Это свойство в случае теплового "уширения" кристаллических плоскостей в металле приводит к разрывам на границах зон Бриллюэна в спектре электрон-фононного рассеяния и к эффекту частичного подавления такого рассеяния в старших зонах (или усиления — в первой зоне).

Несмотря на свою слабую реалистичность, принцип суперпозиции атомных потенциалов (или модель жестких ионов Нордгейма) оказался очень полезным, так как позволил относительно просто и в общем виде решить многие проблемы дифракции, в том числе и для решеток, испытывающих тепловые колебания. Известны редкие попытки применить другие приближения при таких рассмотрениях. Например, Такаги [1] наряду с жестким использовал потенциал деформируемых ионов по Блоху, однако не нашел для них существенных отличий в фурье-спектрах фононного рассеяния.

Целью настоящей работы является рассмотрение проблемы фононного рассеяния электронов в рамках более реалистичной концепции мягкого потенциала. Этот подход учитывает непрерывную упругую деформируемость распределений зарядов в кристаллах. Мягкий потенциал можно рассматривать как некоторое обобщение (на случай любых, в том числе коротковолновых, колебаний) потенциала деформации, введенного Бардиным и Шокли [2] в физике полупроводников. Для ясности и простоты рассмотрения примем максимально упрощающие предположения. Это кинематическая задача рассеяния электрона в виде плоской волны на потенциале, создаваемом свободным электронным газом и бесконечной системой ионных плоскостей, испытывающих продольные колебания вдоль оси X с длиной волны λ и малой амплитудой $u \ll d$, где d — межплоскостное расстояние. Пренебрежем потерями энергии электрона при рассеянии и попытаемся найти в аналитическом виде фурье-спектры электрон-фононного рассеяния (опуская обычный фазо-временной множитель) для тонкого металлического кристалла и сравнить их для случаев дискретных плоскостей и плоскостей, уширенных из-за тепловых колебаний.

1. Модель дискретных плоскостей в электронном газе

Используем одномерную модель Хартри для металла, в которой плоскости заряжены положительно с поверхностной плотностью $\sigma = edN_V$, где e — заряд иона, а N_V — их концентрация, и пронизаемы для однородно распределенных между ними электронов. До деформации координаты плоскостей равны $x_k = kd - d/2$, а после — $x'_k = x_k + u(x_k)$, где $u(x_k) = u \sin qx_k$, $q = 2\pi/\lambda$. Итак, ионная зарядовая плотность распределена в кристалле в виде дельта-функций $\rho^i(x) = \sigma \sum_k \delta(x - x'_k)$, а электронная — равномерно: $\rho^e(x) = -\sigma/d$. Тогда решая уравнение Пуассона для k -й ячейки с использованием циклических граничных условий и сшивания решений на границах всех ячеек, получим для возмущенного потенциала (V)

$$V'(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} V'_k(x) \Pi_k(x) = C \sum_k \left[\frac{(x - kd)^2}{d^2} - \frac{u \cos qkd}{d \sin(qd/2)} \right] \Pi_k(x), \quad (1)$$

где $C = \sigma d / 2\epsilon_0 = ed^2 N_V / 2\epsilon_0$, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, $\Pi_k(x) = 1$ при $x'_k \leq x < x'_{k+1}$, $\Pi_k(x) = 0$ при $x < x'_k$ и $x \geq x'_{k+1}$. Известно, что циклические граничные условия приводят к дискретному множеству длин волн колебаний $\lambda = 2Nd/p = rd/s$, где N — число ячеек, $p = 1, 2, \dots, N$, r и s взаимно простые числа ($s \geq 1$, $r \geq 2s$). Раскладывая потенциал (1) в ряд Фурье по длине периодичности $s\lambda$, получим следующие ненулевые фурье-коэффициенты потенциала:

$$V_m = (-1)^n 2C/d^2 (ng)^2, \quad m = nr \quad (n \neq 0), \quad (2)$$

$$V_m = \pm(-1)^{n-1}uC/d^2(ng \pm q), \quad (3)$$

$$m = nr \pm s \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

$V_0 = C/12 = \sigma d/24\epsilon_0$ для $m = 0$, и $V_m = 0$ для остальных m , $g = 2\pi/d$ — вектор обратной решетки, n -порядок брэгговского отражения. Формула (2) определяет амплитуду брэгговских отражений, а (3) — фононного рассеяния. Ее можно записать для амплитуды фононного рассеяния $V(K)$ через вектор рассеяния K и амплитуду деформации $w = |\Delta d|_{\max}/d = 2(u/d) \sin(qd/2)$

$$V(K) = V_{ng \pm q} \delta_{K, ng \pm q}$$

$$= \pm(-1)^{n-1} \frac{wC \delta_{K, ng \pm q}}{2d(ng \pm q) \sin(qd/2)}$$

$$= - \frac{wC}{2dK \sin(Kd/2)} = - \frac{Cw}{4} F(K). \quad (4)$$

Здесь $F(K) = [(Kd/2) \sin(Kd/2)]^{-1}$ — чисто структурный (деформационный) фактор, который непрерывен везде, кроме точек $K = ng$, и показан на

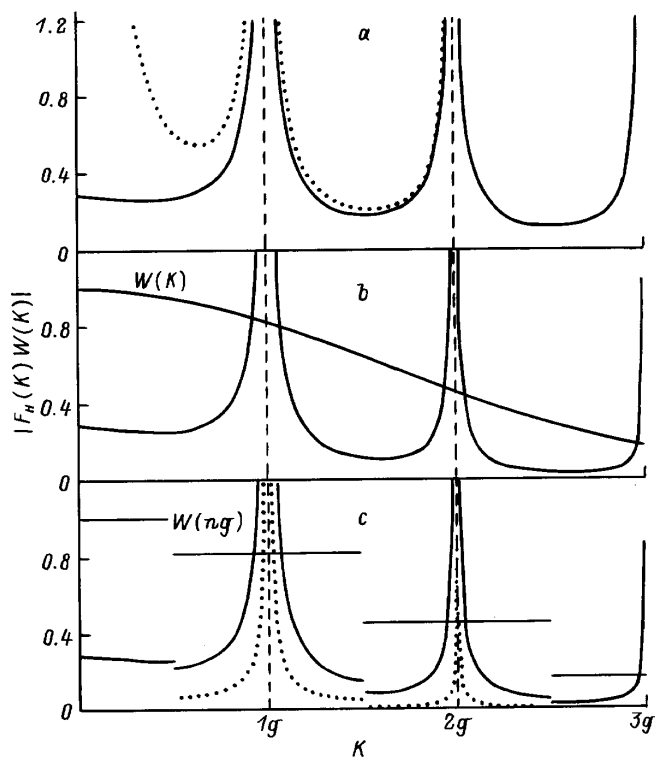


Рис. 1. Фурье-спектры электрон-фононного рассеяния. а) Модель дискретных плоскостей с учетом (сплошная кривая) и без учета экранирования (пунктирная кривая). б) Модель жестких "уширенных" плоскостей с учетом экранирования, а также тепловой фактор. в) Модель мягких "уширенных" плоскостей с учетом экранирования в кристалле золота, рассчитанная для направлений $\langle 110 \rangle$ (пунктирная кривая) и $\langle 111 \rangle$ (сплошная кривая), а также соответствующий направлению $\langle 111 \rangle$ фактор Дебая-Уоллера.

рис. 1, а точечной кривой. Расходимости в брэгговских положениях при $K = ng$ ($n \neq 0$) обусловлены невыполнением там малоамплитудного приближения, а расходимость в точке $K = 0$ вызвана игнорированием экранирующего действия свободных электронов. Последний эффект можно учесть, введя хартриевскую диэлектрическую проницаемость $\epsilon(K) = 1 + \kappa^2/K^2$, где κ^2 — параметр экранирования, и заменяя амплитуду рассеяния $V(K)$ (или фактор $F(K)$) на хартриевскую, например, $V_H(K) = V(K)/\epsilon(K)$. Экранирование, как известно [3], приводит к перераспределению свободных электронов из областей разреженной решетки в области сжатой и, как следствие, к подавлению расходимости при $K = 0$. Это видно из сплошной кривой на рис. 1, а, которая была вычислена при $\kappa/g = 0.6$. Этот спектр качественно не отличается от электрон-фононного спектра в случае модели, использующей суперпозицию жестких атомных потенциалов [3].

2. Модель "уширенных" ионных плоскостей в электронном газе

Очевидно, что в реальном трехмерном кристалле проекции плоскостей на ось X будут уширены за счет тепловых волн, бегущих по различным направлениям и имеющих ненулевые X -проекции амплитуд. Эти отклонения ионов от положения равновесия можно учесть в среднем, воспользовавшись среднеквадратичной проекцией амплитуды колебаний $\langle u_x^2 \rangle^{1/2}$. Используя стандартное гауссово распределение вероятности $P(x)$ для смещений, получим для уширенных таким образом плоскостей следующее распределение плотности ионов и его фурье-коэффициенты

$$\rho^i(x) = \sigma \sum_k P(x - x_k) = (\sigma / \sqrt{2\pi \langle u_x^2 \rangle})$$

$$\times \sum_k \exp[-(x - x_k)^2 / 2 \langle u_x^2 \rangle] = \sum_n Q_n \exp(ingx), \quad (5)$$

$$Q_n = (-1)^n (\sigma/d) \exp[-\langle u_x^2 \rangle (ng)^2 / 2]$$

$$= (-1)^n e N_V W(ng), \quad (6)$$

$$W(ng) = \exp[-\langle u_x^2 \rangle (ng)^2 / 2]. \quad (7)$$

W есть обычный фактор Дебая-Уоллера. Используя уравнение Пуассона, легко получить брэгговские фурье-компоненты потенциала

$$V_{ng} = \frac{(-1)^n \sigma}{\epsilon_0 d (ng)^2} W(ng) = \frac{(-1)^n 2C}{d^2 (ng)^2} W(ng), \quad (8)$$

которые, как видно, с точностью до теплового фактора совпадают с (2). Далее используем однофононное приближение, в чем-то аналогичное одноэлектронному. Будем рассматривать поведение отдельного фонона на фоне всех других фононов, усредненное

действие которых на решетку учитывается нами в рамках изотропной модели Эйнштейна, приводящей к гауссову уширению плоскостей. Рассмотрим два варианта воздействия слабой продольной деформации на распределение ионов.

а) В первом варианте будем считать плоскостигауссианы жесткими, т. е. при колебании они будут смещаться как целое, без деформации, что соответствует концепции жестких ионов. В этом случае все абсциссы k -й гауссианы получают одинаковое приращение $u_k = u \sin qx_k$, где x_k — невозмущенная координата ее центра. Тогда возмущенное распределение плотности ионов можно записать так:

$$\rho^i(x) = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi\langle u_x^2 \rangle}} \sum_k \exp \left[-\frac{[x - (x_k + u_k)]^2}{2\langle u_x^2 \rangle} \right]$$

$$\cong \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi\langle u_x^2 \rangle}} \sum_k \exp \left[\frac{(x - x_k)^2}{2\langle u_x^2 \rangle} \right] \left\{ 1 + \frac{(x - x_k)u \sin qx_k}{\langle u_x^2 \rangle} \right\}.$$

Первое слагаемое порождает, как мы уже видели, брэгговские амплитуды (8). Второе слагаемое, являющееся возмущающей добавкой к плотности ионов, приводит к следующим амплитудам фоновонного рассеяния

$$V_{ng \pm q} = \pm \frac{(-1)^{n-1} \sigma u}{2\varepsilon_0 d (ng \pm q)} \exp[-\langle u_x^2 \rangle (ng \pm q)^2 / 2]$$

$$= -\frac{Cw}{4} F(ng \pm q) W(ng \pm q). \quad (9)$$

Мы получили хорошо известный из модели жестких потенциалов [3] результат, свидетельствующий об ослаблении каждого фоновонного сателлита в соответствии со своим фактором Дебая–Уоллера. Экранирование здесь можно учесть, как и в первой задаче, путем замены $F(K)$ на $F_H(K)$. На рис. 1, *b* представлены зависимости от K как теплового фактора $W(K)$, так и его произведения на структурный фактор — $|F_H(K)W(K)|$, вычисленные при $\langle u_x^2 \rangle / d^2 = 0.01$ и $\varkappa/g = 0.6$.

б) Во втором варианте рассмотрим уширенное распределение ионных зарядов (5) как среду, которую продольная волна деформирует как непрерывное, упругое твердое тело, что соответствует концепции мягких ионов или мягкого, деформационного потенциала. При решении этой задачи слабую непрерывную деформацию $u(x) = u \sin qx$ введем в ряд Фурье (5) и получим возмущающую добавку к зарядовой плотности, подобно тому, как это сделал Пайерлс [4] при рассмотрении дифракции рентгеновских лучей на непрерывной и деформируемой рассеивающей плотности

$$\rho'^i(x) = \rho^i(x) + \Delta\rho^i(x) = \rho^i(x) - \frac{\partial}{\partial x} [\rho^i(x)u(x)]$$

$$= \sum_n Q_n \exp(ingx) - \frac{u}{2} \sum_n Q_n \left\{ (ng + q) \times \exp[i(ng + q)x] - (ng - q) \exp[i(ng - q)x] \right\}.$$

Здесь Q_n совпадает с (6). Получив подобную формулу, Пайерлс отметил появление по паре сателлитов “духов” около каждого брэгговского рефлекса и констатировал совпадение этих результатов с теорией Факсена–Уоллера, основанной на модели суперпозиции атомных рассеивающих способностей. Далее, решая уравнение Пуассона для возмущенной зарядовой плотности $\rho'(x) = \rho^i(x) + \Delta\rho^i(x) + \rho^e(x)$, получим возмущенный потенциал в виде ряда Фурье с коэффициентами

$$V_{ng} = \frac{Q_n}{\varepsilon_0 (ng)^2} = \frac{(-1)^n \sigma}{\varepsilon_0 d (ng)^2} \exp[-\langle u_x^2 \rangle (ng)^2 / 2]$$

$$= \frac{(-1)^n 2C}{d^2 (ng)^2} W(ng), \quad n \neq 0, \quad (10)$$

$$V_{ng \pm q} = \mp \frac{uQ_n}{2\varepsilon_0 (ng \pm q)} = \frac{\pm (-1)^{n-1} uC}{d^2 (ng \pm q)} W(ng)$$

$$= -\frac{Cw}{4} F(K) W(ng) \delta_{K, ng \pm q}. \quad (11)$$

Как видно, фурье-коэффициенты (10) и (11) совпадают с (2), (3) и (4) с точностью до множителя $W(ng)$. При $\langle u_x^2 \rangle \rightarrow 0$ $W \rightarrow 1$ и они совпадают точно. При $\langle u_x^2 \rangle \neq 0$ для брэгговских отражений (10) мы получили обычное тепловое ослабление в соответствии с фактором Дебая–Уоллера. Однако для фоновонных сателлитов (11), принадлежащих зоне $ng \pm g/2$ видно, что они, как и их родители — брэгговские отражения в центрах этих зон, ослабевают

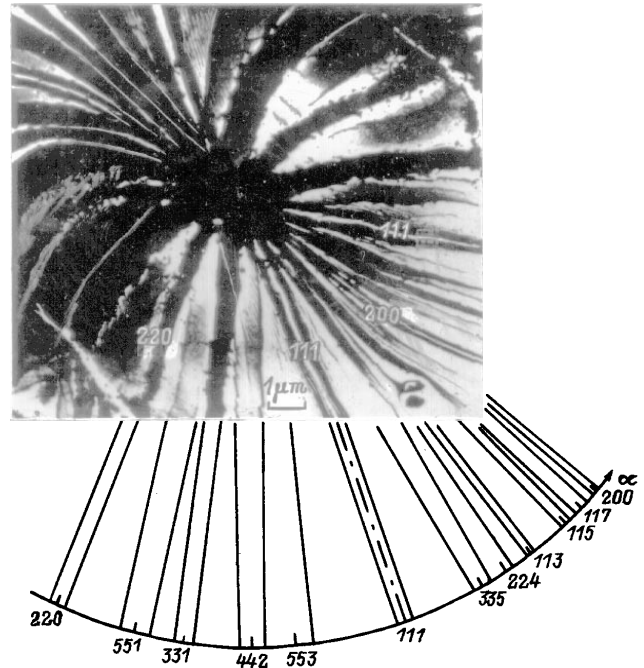


Рис. 2. Изгибные полосы на светлопольной микрографии (взята из [6]), полученной от фольги (110) золота с помощью 1 МеВ пучка электронов. Внизу дана их кристаллографическая идентификация.

Измеренные и теоретические значения углов между плоскостями, ширин полос, а также относительных изгибов и относительных ширин полос для ряда систем плоскостей, отмеченных на рис. 2

(hkl)	$\alpha^{\text{theor}}, \circ$	$\alpha^{\text{meas}}, \circ$	$\frac{R_{(hkl)}^{-1}}{R_{(111)}^{-1}}$	$H_{(hkl)}^{\text{meas}}, \text{mm}$	$H_{(hkl)}^{\text{corr}}, \text{mm}$	$\frac{H_{(hkl)}^{\text{corr}}/\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{H_{(111)}^{\text{meas}}/\sqrt{3}}$
220	-35.3	-40	0.9	3	2.7	0.51
551	-27.3	-31	0.9	7	6.3	0.48
331	-22.0	-25	0.9	4	3.6	0.45
442	-15.8	-18	0.9	6	5.4	0.49
553	-12.3	-13	0.9	7.5	6.75	0.48
111	0	0	1	3.2	3.2	1
335	14.4	12	1.3	4.6	6.0	0.49
224	19.5	16	1.5	3.2	4.8	0.53
113	29.5	21	2.0	1.8	3.6	0.59
115	39.1	25	2.6	2.5	6.5	0.67
200	54	30	3.2	1.2	3.8	1.03

с одним и тем же фактором $W(ng)$, который (см. (7)) не зависит от q . Это приводит к ступенчатому изменению теплового фактора и, следовательно, к появлению разрывов и ступеней на границах всех зон Бриллюэна в спектре фононного рассеяния. Это показано на рис. 1, *c*, где экранированные спектры были вычислены при $\kappa/g = 0.6$ и $\langle u_x^2 \rangle/d^2$ равном 0.01 (сплошная кривая) и 0.065 (пунктир), показан также тепловой фактор для первого случая. Появление таких скачков в спектре обусловлено введением непрерывного объемного распределения заряда, деформируемого по законам упругого континуума. Физически это обусловлено нецентральностью сил, связывающих атомы в кристалле, конечностью времени жизни фононов и ограниченностью сверху их волновых векторов $|q| \leq q_{\text{max}} = g/2$. Описанное явление можно назвать деформационным подавлением фононного рассеяния в старших зонах или усилением его — в первой зоне Бриллюэна.

Как видно, описываемый эффект является значительным и, наверняка, должен был бы наблюдаться в эксперименте. На наш взгляд, такие экспериментальные наблюдения давно существуют в электронной микроскопии, но, или остаются необъясненными, или иначе интерпретируются. Например, этот эффект делает прозрачным и легко объяснимым появление кучи-полос на картинах дифракции, в том числе и в трудно интерпретируемых случаях аномальных контрастов и ширин. Он же может служить причиной появления темных изгибных полос на светлопольных микрографиях тонких изогнутых кристаллов, которые обычно объясняются эффектом аномального поглощения в условиях динамической дифракции электронов [5]. В последнем случае темная полоса располагается между симметричными брэгговскими положениями кристалла, поэтому ее ширина равна произведению удвоенного угла Брэгга $2\theta_{hkl}$ на радиус изгиба фольги R_{hkl} , что в 2 раза больше ширин, пред-

сказываемых нашей теорией, где усиленное фононное рассеяние сосредоточено в первой зоне Бриллюэна, т.е. в области углов от $-\frac{1}{2}\theta_{hkl}$ до $\frac{1}{2}\theta_{hkl}$. К сожалению, установить связь между шириной полосы и углом изгиба по микрографии обычно очень непросто из-за отсутствия возможности измерения последнего. Однако есть и исключения, одним из которых, на наш взгляд, является микрография, взятая из работы [6] и приведенная на рис. 2. Она была получена от участка (110) поверхности золотой фольги с использованием 1 MeV пучка и объяснялась авторами с позиций многоволновой динамической теории в условиях аномального поглощения и особенностями дифракции высокоэнергетических электронов.

На наш взгляд, однако, возможна альтернативная интерпретация некоторых контрастов на этой картине. Полоса (111) (и отчасти (200)) показывает почти идеальную, беспоглощательную двухволновую динамическую дифракцию с характерным "маятниковым" решением для кривой качания [5]. По периоду осцилляций была измерена толщина фольги ($t \cong 340 \text{ nm}$), а по ширине темных полос была весьма грубо оценена экстинкционная длина для отражения 111 ($\xi_{111} \cong 220 \text{ nm}$). Итак, если принять, что центры темных полос (111) и (200) соответствуют брэгговским углам наклона фольги для указанных отражений, то это дает масштаб для измерения угловых ширин полос в других местах картины. Однако, непосредственное измерение ширин полос некорректно, так как изгиб фольги неоднороден по поверхности. Для учета этого фактора были проидентифицированы все полосы, наблюдаемые на картине, и измерены все углы между ними (рис. 2). Сравнив эти значения с теоретическими, была оценена относительная кривизна фольги в местах расположения всех полос. Результаты измерений углов между плоскостями α^{meas} , их теоретические значения α^{theor} , относительный изгиб $R_{(hkl)}^{-1}/R_{(111)}^{-1}$, измеренная (в мм) ширина

полос $H_{(hkl)}^{\text{meas}}$ и их откорректированные на изгиб значения $H_{(hkl)}^{\text{corr}} = H_{(hkl)}^{\text{meas}}(R_{(hkl)}^{-1}/R_{(111)}^{-1})$ представлены в таблице. Обратим внимание на последнюю колонку таблицы. Как уже отмечалось выше, если контраст полосы обусловлен аномальным поглощением в условиях динамической дифракции, то ширина полосы будет пропорциональна

$$H_{(hkl)} \propto 2\theta_{hkl} = g_{hkl}\lambda_e/2\pi = \lambda_e/d_{(hkl)} \\ = \lambda_e(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/d_0,$$

где λ_e — длина волны падающего электрона, d_0 — константа решетки. Следовательно, $(H_{(hkl)}/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \propto \lambda_e/d_0 = \text{const}$, т. е. не зависит от индексов hkl . Отношения же $(H_{(hkl)}/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})/(H_{(111)}/\sqrt{3})$ должны быть равны единице для всех плоскостей. Однако, как видно из таблицы, для всех полос, исключая (200) и, естественно, (111), это отношение равно ~ 0.5 . Такое большое отличие от единицы не может быть объяснено разбросом величин и ошибками при измерениях. Следовательно, угловые ширины всех полос, исключая (111) и (200), равны θ_{hkl} , а не $2\theta_{hkl}$, что является, на наш взгляд, весомым "геометрическим" доказательством их нединамического происхождения. Следует учесть также, что даже для самого сильного отражения 111 экстинкционная длина всего в ~ 1.5 раза меньше толщины фольги. Из-за значительного ослабления других, более высокоиндексных, отражений фактором Дебая-Уоллера (грубые его оценки показали, что $I_{111}(T)/I_{111}(0) = W_{111}^2 \cong 0.2$, $W_{200}^2 \cong 0.1$, $W_{220}^2 \cong 0.01$, $W_{222}^2 \cong 10^{-3}$, $W_{331}^2 \cong 10^{-5}$, и т.д.), соответствующие им экстинкционные длины намного превысят толщину фольги и преобладающим характером рассеяния для них будет кинематический. Полосы (220) и более высокоиндексные образуются, по нашему мнению, за счет эффекта усиленного фононного рассеяния в соответствующих линейных первых зонах Бриллюэна (см. рис. 1, с, где представлены расчеты для случаев $g = g_{111}$ — сплошная кривая и $g = g_{220}$ — точечная). Учитывая, что интенсивность фононного рассеяния в полосе пропорциональна $\langle w_{hkl}^2 \rangle/|g_{hkl}|$, получим крайне ослабленное влияние теплового рассеяния (ввиду экстремальной низкоиндексности и значительной анизотропии колебаний) на полосы (111) и (200), затем усиление такого рассеяния для полос (220) и выше, и далее постепенное понижение контраста из-за увеличения ширины полос.

Настоящее объяснение не исключает появления изгибных полос динамической природы из-за аномального поглощения, например, на связанных электронах, а также случаев наложения обоих эффектов. Следует отметить, что к уширению плоскостей и, следовательно, к деформационным контрастам, подобным упомянутым выше, может привести также

и присутствие ряда дефектов, например, дефектов смещения или замещения, особенно в сплавах. Таким образом, свойство упругой деформируемости рассеивающей среды, лежащее в основе концепции мягкого потенциала, приводит к разрывам в фононных спектрах рассеяния электронов.

Предложенный подход для описания решеточного рассеяния при дифракции, как представляется, имеет общий характер и может быть применен для волн и непрерывно деформируемых решеток различной природы.

Список литературы

- [1] S. Takagi. Proc. Soc. Jap. **13**, 2, 278, 287 (1958).
- [2] J. Bardeen, W. Shockley. Phys. Rev. **80**, 1, 72 (1950).
- [3] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М. (1966). 416 с. (J.M. Ziman. Principles of the theory of solids. University Press. Cambridge (1964)).
- [4] Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М. (1950). 572 с. (R.W. James. The optical principles of the diffraction of X-rays. G. Bell and Sons. London (1948)).
- [5] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэллан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М. (1968). 575 с. (P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.M. Pashley, M.J. Whelan. Electron microscopy of the thin crystals. Butterworths. London (1965)).
- [6] C.J. Humphreys, J.S. Lally. J. Appl. Phys. **41**, 1, 232 (1970).