

©1994

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ АТОМНОГО ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЗОНАНСНОЙ ЭМИССИИ В РЕНТГЕНОВСКОМ К-СПЕКТРЕ БОРА ГЕКСАГОНАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА BN

А.Г.Лялин, А.С.Шулаков

В рамках модели поляризационного тормозного излучения исследована природа возникновения π -резонанса ВК-эмиссионного спектра гексагонального BN. Низкоэнергетическое смещение эмиссионного максимума относительно фотопоглощения объясняется как результат зависимости сечения поляризационного тормозного излучения от реальной части динамической атомной поляризуемости.

Рентгеновская эмиссионная полоса бора в кристалле гексагонального нитрида бора (h -BN) впервые была получена Фомичевым в 1967 г. [1,2] и с тех пор является предметом многочисленных исследований [3-5].

На рис. 1 изображены ВК-эмиссионный спектр в поликристаллическом h -BN, полученный в работе [1] при бомбардировке образца электронами с энергией 3.5 keV, и спектр выхода фотоэффекта. Эмиссионный спектр состоит из основной полосы, расположенной в районе 182 eV и отражающей энергетическое распределение плотности парциальных локальных состояний валентной зоны кристалла, низкоэнергетического спутника в области 170 eV, возникающего в результате гибридизации $2s$ -состояний азота с $2p$ -состояниями бора, а также узкой спектральной линией с максимумом при 191.3 eV. Последняя особенность в высокоэнергетической части спектра соответствует переходам из π -состояния, расположенного выше верхнего края заполненной валентной зоны кристалла, и традиционно объясняется как результат радиационного распада рентгеновского экситона, локализованного на K -оболочке атома бора [3,5-7]. Аналогичная особенность наблюдается в ВК-спектре поглощения h -BN, который в [1] оценивался по спектру выхода фотоэффекта, а в [8] был получен методом самопоглощения с использованием синхротронного излучения.

Отличительной чертой проявления рентгеновского экситона атома бора является низкоэнергетический сдвиг эмиссионной линии относительно π -резонанса в спектре поглощения. По данным [1] величина сдвига оценивается в 0.44 eV, а по данным [5] — в 0.5 eV. Авторы [5] объясняют подобный сдвиг наличием электрон-фононного взаимодействия, приводящего к передачи части энергии электронного возбужде-

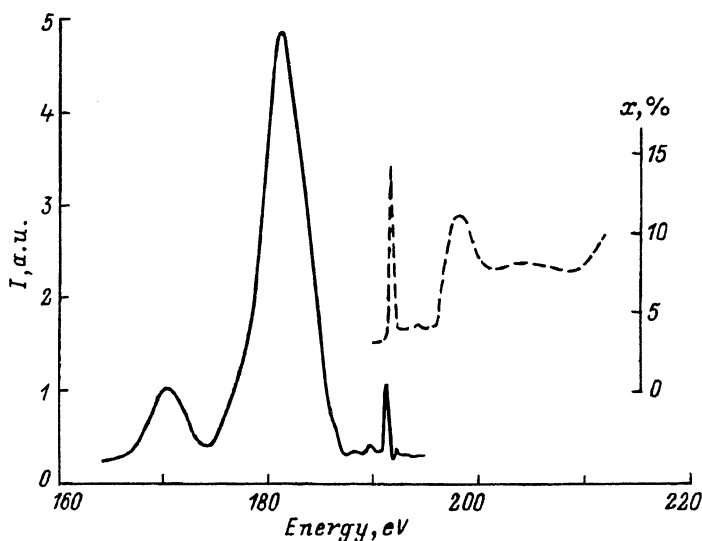


Рис. 1. Рентгеновский K -эмиссионный спектр бора (сплошная кривая) и спектр выхода фотоэффекта в h -BN [1] (штриховая кривая).

ния фононам, а также неучтенным в [1] эффектом самопоглощения экситонной линии.

Влияние электрон-фононного взаимодействия на спектры основных уровней хорошо изучено. Обычно оно приводит к уширению и изменению формы эмиссионной спектральной линии в комбинации со стоковым сдвигом между поглощением и эмиссией порядка 0.1 eV . Используя оригинальную модель Махана [9] неполной фононной релаксации, авторам [3] удается качественно объяснить двойную структуру эмиссионной экситонной линии, наиболее ярко выраженную в V_2O_3 , а также стоковый сдвиг, составивший 0.1 eV . Некоторого улучшения в описании формы спектра можно достигнуть, учитывая ангармонические эффекты, которые, впрочем, рассматриваются чисто феноменологически [10]. Однако даже такая модель не позволяет объяснить большого энергетического сдвига между эмиссией и поглощением, наблюдаемого в эксперименте, и корректно описать форму экситонной линии, имеющей с низкоэнергетической стороны слабовыраженный минимум. Причина таких расхождений между теорией и экспериментом заключается, по мнению авторов [3], в неспособности модели Махана учесть ангармонические эффекты исходя из «первых принципов».

В данной работе мы попытаемся исследовать природу возникновения резонансной линии в K -спектре эмиссии бора в h -BN (рентгеновского экситона), используя модель поляризационного (атомного) тормозного излучения [11], которая, на наш взгляд, более полно описывает процесс взаимодействия налетающего электрона с основными уровнями атомов, учитывая их динамическую поляризацию. Возможно, используемый подход позволит понять причину неудачи объяснения энергетического сдвига между резонансами поглощения и эмиссии в рамках модели электрон-фононного рассеяния.

Как известно, тормозное излучение, возникающее при рассеянии электрона на атоме, формируется двумя механизмами [11]. Во-первых, возможно «прямое» тормозное излучение, связанное с торможением налетающего электрона в статическом поле атома. Этот процесс хорошо изучен и приводит к гладкому спектральному распределению фотонов [12]. Во-вторых, фотон может быть испущен электронами атома-мишени, которые возбуждаются полем налетающего электрона. Такой механизм получил название «поляризационного» тормозного излучения, поскольку излучение происходит за счет динамической поляризации атома [11]. В отличие от прямого поляризационное тормозное излучение характеризуется немонотонной частотной зависимостью, имеющей максимумы, положение и интенсивность которых непосредственно связаны с частотной зависимостью динамической атомной поляризуемости. Следует отметить, что для поляризационного излучения важна внутренняя структура частиц, и во всех случаях, когда столкновения частиц сопровождаются их возбуждениями, поляризационное тормозное излучение будет вносить существенный вклад в полный спектр тормозного излучения.

Впервые роль дискретных возбуждений атома в процессе тормозного излучения при электрон-атомных столкновениях обсуждалась Персивалем и Ситоном еще в 1957 г. [13]. Для резонансных частот, соответствующих энергиям дискретных атомных уровней, тормозное излучение происходит по тривиальному двухступенчатому механизму: сначала уровень возбуждается электронным ударом, а затем, спустя значительное по атомным масштабам время, атом переходит в основное состояние, испуская фотон. Однако при рассеянии электрона на атоме последний может перейти в виртуальное возбужденное состояние, соответствующее непрерывному спектру, распад которого будет происходить фактически одновременно с формированием. Поэтому последовательное рассмотрение тормозного излучения как единого процесса излучения кванта составной системой «атом + налетающая частица» требует учета всего спектра возбуждений атома-мишени — как реальных, так и виртуальных.

Следуя [11], запишем дифференциальное сечение тормозного излучения в виде

$$d^2\sigma(\omega, q) = d\omega dq \int |F_{p,q}(\omega)|^2 \omega q d\theta_k d\theta_q / 16\pi^4 c^3 p^2, \quad (1)$$

где ω, \mathbf{k} — энергия и импульс излучаемого фотона; \mathbf{p} — импульс налетающего электрона; q — изменение импульса электрона при рассеянии; $F_{p,q}(\omega)$ — амплитуда тормозного излучения; $d\theta_k, d\theta_q$ — элементы телесных углов векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} . Здесь и далее используется атомная система единиц.

Амплитуда $F_{p,q}(\omega)$ складывается из амплитуд «прямого» и «поляризационного» тормозного излучения. Их вычисление в общем виде достаточно трудоемко. Однако задача существенно упрощается, если налетающий электрон быстрый и можно пользоваться борновским приближением.

В том случае, когда $p^2/2 \gg \omega$, а также когда потеря импульса электрона, связанная с излучением, пренебрежимо мала по сравнению с потерей импульса на рассеяние, т.е. $\delta q/q \sim \omega/vq \ll 1$, амплитуда

прямого тормозного излучения пропорциональна амплитуде упругого рассеяния на статическом потенциале атома

$$F^{st} = -(\mathbf{e}\mathbf{q})U(q)/\omega, \quad (2)$$

где \mathbf{e} — вектор поляризации фотона, а $U(q) = \int U(r)e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}dr$ — Фурье-компонента статического атомного потенциала.

Амплитуда поляризационного тормозного излучения может быть выражена через обобщенную поляризуемость атома $\alpha(\omega, q)$ [11]

$$F^{p0l} = -(\mathbf{e}\mathbf{q})4\pi\omega\alpha(\omega, q)/q^2. \quad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в (1), проводя интегрирование по углам и суммирование по поляризациям фотона, а также учитывая, что переданный импульс ограничен интервалом $\omega/p < q < 2p$, получаем [11,14]

$$\omega d\sigma/d\omega = \int_{\omega/p}^{2p} |U(q) + 4\pi\omega^2\alpha(\omega, q)/q^2|^2 q^3 dq / (3\pi^2 c^3 p^2), \quad (4)$$

откуда сечение тормозного излучения представляется в виде трех слагаемых, отражающих вклад прямого и поляризационного каналов тормозного излучения, а также их интерференцию.

Формула (4) описывает сечение тормозного излучения при рассеянии электрона на отдельном атоме. Для того чтобы найти сечение тормозного излучения на совокупности атомов, например при бомбардировке электронами твердого тела, необходимо знать полную амплитуду излучения как сумму атомных амплитуд. Однако излучение фотонов различными атомами будет происходить некогерентно, поскольку когерентный вклад в процесс излучения дают участки среды с линейными размерами $l < q^{-1}$. Поэтому все перекрестные члены в формуле (1) пропадают. Последнее утверждение может оказаться неверным в том случае, если вклад в излучение дают слишком маленькие q , соответствующие достаточно большому прицельному параметрам по сравнению с межатомными расстояниями. Пренебрегая такой возможностью, поскольку частоты тормозного излучения при умеренных энергиях налетающего электрона должны быть заметно меньше рентгеновских, будем считать, что полное сечение тормозного излучения на системе атомов определяется суммой локальных атомных сечений.

Рассмотрим сечение тормозного излучения на атоме бора в поликристаллическом h -BN. Статический потенциал атома бора может быть аппроксимирован выражением

$$U(r) = C_1 \exp(-\mu_1 r)/r + C_2 \exp(-\mu_2 r)/r, \quad (5)$$

где коэффициенты $C_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$ находятся из условий наилучшего совпадения с потенциалом Хартри-Фока-Слэтера. Для $U(q)$ незамедлительно получаем

$$U(q) = 4\pi (C_1/(q^2 + \mu_1^2) + C_2/(q^2 + \mu_2^2)). \quad (6)$$

Зависимость обобщенной поляризуемости $\alpha(\omega, q)$ от переданного импульса достаточно грубо можно аппроксимировать следующим выражением:

$$\alpha(\omega, q) \approx \alpha(\omega)e^{-qR_0}, \quad (7)$$

где $\alpha(\omega)$ — атомная поляризуемость, а R_0 имеет смысл радиуса K -оболочки атома бора. Вид такой зависимости, по крайней мере качественно, правильно передает поведение $\alpha(\omega, q)$ от q : при $q \rightarrow 0$ $\alpha(\omega, q)$ переходит в $\alpha(\omega)$, мало изменяясь при $q < R_0^{-1}$, и экспоненциально убывает в области больших переданных импульсов. Выбор простых аналитических оценок Фурье-компоненты статического атомного потенциала (6) и обобщенной атомной поляризуемости (7) позволяет провести элементарное интегрирование в формуле (4), дающее наглядное представление о вкладах различных каналов в полное сечение тормозного излучения.

Для вычисления $\alpha(\omega)$ достаточно знать сечение фотопоглощения $\sigma_\nu(\omega)$. Мнимая часть атомной поляризуемости пропорциональна сечению фотопоглощения

$$\text{Im } \alpha(\omega) = (c/4\pi\omega)\sigma_\nu(\omega), \quad (8)$$

а реальная вычисляется при помощи соотношения Крамерса-Кронига

$$\text{Re } \alpha(\omega) = (c/2\pi^2) \int_0^\infty d\omega' \sigma_\nu(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2). \quad (9)$$

Спектр поглощения h -BN вблизи потенциала ионизации K -оболочки атома бора был получен в работах [1,8]. Мы также оценивали поглощение по спектрам отражения, измеренным в этой области энергий фотонов. К сожалению, как данные [1,8], так и данные, полученные нами, не имеют надежной абсолютной калибровки. Поэтому мы «подстраивали» сечение поглощения под табличные данные Хенке [15] исходя из условия асимптотического совпадения низко- и высокоэнергетических «хвостов». Таким образом были получены абсолютные значения фотопоглощения в области энергии фотонов 100–2000 eV. Мы также использовали данные [16] для высокоэнергетической аппроксимации, а в низкоэнергетической области сечение поглощения оценивалось по данным работ [17] (0.05–10 eV) и [18] (10–40 eV).

Однако полученное таким способом сечение фотопоглощения имеет смысл среднего по объему кристалла и не пригодно для вычисления вклада поляризационного тормозного излучения, которое, как было выяснено выше, зависит от локальных атомных характеристик.

Поскольку в рентгеновской области атомы вносят аддитивный вклад в поглощение, то для энергий выше 100 eV искомое сечение поглощения бора получалось простым вычитанием вклада азота по данным Хенке [15]. Правило аддитивности нарушается в низкоэнергетическом диапазоне, где за поглощения ответственны валентные электроны. Из формулы (9) легко видеть, что роль таких электронов в реаль-

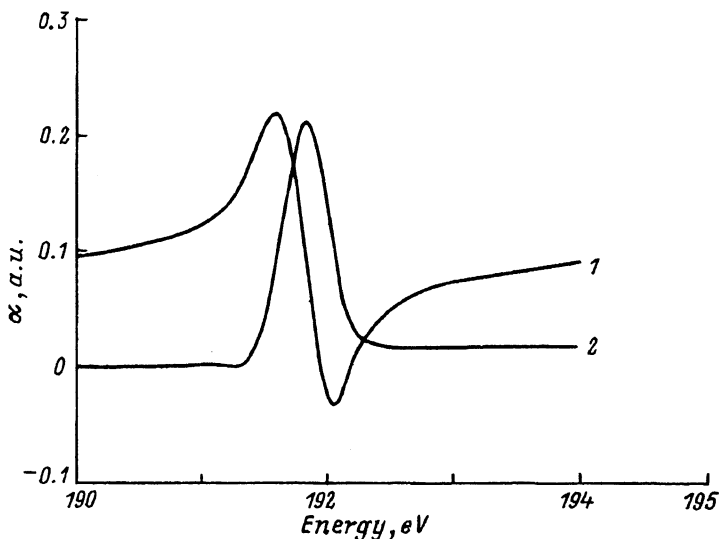


Рис. 2. Локальная динамическая поляризуемость атома бора в h -BN. 1 — $\text{Re } \alpha(\omega)$, 2 — $\text{Im } \alpha(\omega)$.

ной части локальной атомной поляризуемости определяется фактором

$$\alpha(\omega) \approx -(c/2\pi^2\omega^2) \int_0^I \sigma_\nu(\omega') d\omega' = -\xi/\omega^2, \quad (10)$$

где I — потенциал ионизации K -оболочки бора.

Параметр ξ может рассматриваться как подгоночный, поскольку точно не известно, какая часть валентных электронов вносит когерентный вклад в сечение поляризационного тормозного излучения. По всей видимости, ξ должен быть мал из-за делокализованного характера валентных электронов в кристалле, что позволяет вовсе пренебречь низкоэнергетическим крылом фотопоглощения. Полученные таким образом значения реальной и мнимой частей $\alpha(\omega)$ представлены на рис. 2.

Переходя к определению вклада атомов бора в сечение тормозного излучения, рассмотрим отдельно роль прямого, поляризационного и интерференционного членов формулы (4) в зависимости от переданного импульса q . Эти зависимости изображены на рис. 3. Видно, что основной вклад в прямое тормозное излучение вносят большие переданные импульсы, в поляризационное — малые, а интерференционный член существен в области промежуточных q . При увеличении энергии налетающего электрона диапазон возможных переданных импульсов увеличивается, что приводит к увеличению роли прямого и поляризационного каналов излучения относительно их интерференции.

Поскольку $d\sigma^{\text{int}} \sim -\text{Re } \alpha(\omega)$, то учет интерференционного члена в сечении излучения будет приводить к смещению спектральной линии в сторону больших энергий. Такое смещение будет заметно для достаточно медленных электронов, когда роль интерференции велика. С возрастанием энергии налетающего электрона эмиссионная линия должна смещаться в низкоэнергетическую сторону, стремясь по форме

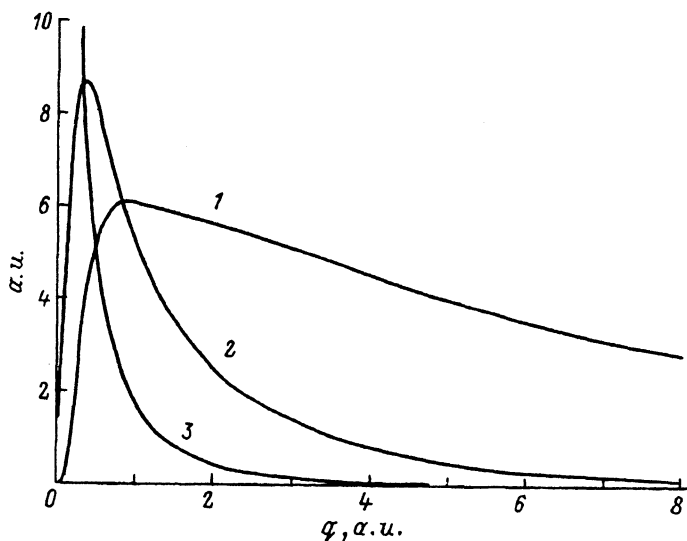


Рис. 3. Зависимости прямого $U^2(q)q^3/16\pi^2$ (1), интерференционного $\omega^2 \operatorname{Re} \alpha(\omega, q)U(q)/2\pi$ (2) и поляризационного $\omega^4 |\alpha(\omega, q)|^2/q$ (3) членов от переданного импульса. Энергия кванта $\omega = 191.25 \text{ eV}$, $R_0 = 0.35 \text{ at.u.}$

и энергетическому положению к $|\alpha(\omega)|^2$. Подобный эффект наблюдался в экспериментах [19] по рассеянию электронов на атомах ксенона и был интерпретирован как отклонение от борновского приближения. Конечно, для достаточно медленных электронов борновское приближение неприменимо. В большей степени это касается статического тормозного излучения как «упругого» процесса, а поляризационное тормозное излучение, являясь «неупругим», может быть описано в рамках борновского приближения при существенно меньших энергиях. Поскольку прямое тормозное излучение имеет гладкое спектральное распределение, выход за рамки борновского приближения будет приводить в большей мере к изменению контрастности эмиссионной линии относительно фона статического тормозного излучения, а не к энергетическому смещению.

Следует заметить, что в нашей модели вклад интерференционного члена может быть оценен лишь качественно. Действительно, в интерференции основную роль играют промежуточные значения $q \sim R_0$, при которых обобщенная поляризуемость $\alpha(\omega, q)$ существенно зависит от переданного импульса. В этом случае использование оценочной формулы (7) может оказаться недопустимым упрощением. Более того, при невысоких энергиях налетающего электрона характерные значения q , вносящие основной вклад в интерференцию, оказываются одного порядка с наименьшим переданным импульсом $q_{\min} = \omega/p$, допустимым законом сохранения энергии. При этом нарушается связь между амплитудой тормозного излучения и упругого рассеяния на статическом атомном потенциале. Поэтому представление интерференционного члена так, как это следует из (4), не вполне корректно и может использоваться только для грубых приближений. Однако можно с уверенностью сказать, что вклад интерференционного члена

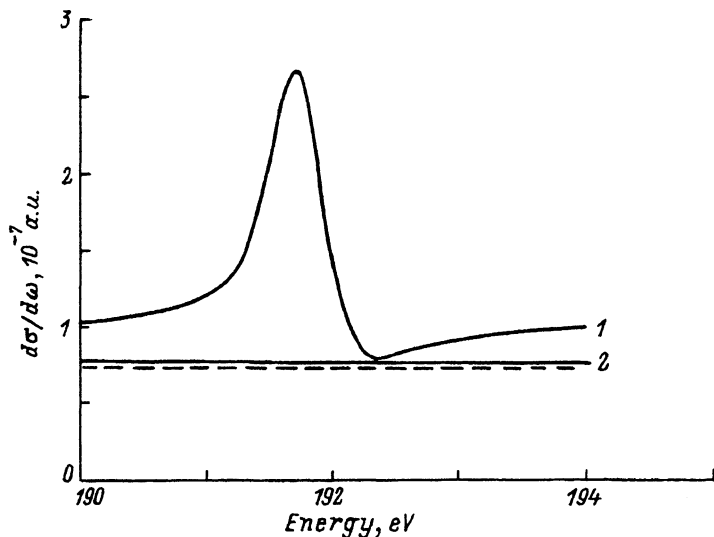


Рис. 4. Сечение поляризационного тормозного излучения атома бора в h -BN (1), сечение тормозного излучения на статическом потенциале (6) в борновском приближении (2).

Штрихи — сечение тормозного излучения на В, вычисленное методом разложения по парциальным волнам [20].

на будет мал по крайней мере для быстрых налетающих электронов. Наличие пространственной анизотропии локальной атомной поляризуемости из-за влияния кристаллического поля также способствует уменьшению вклада интерференционного члена. При вычислении сечения тормозного излучения поликристаллического образца необходимо провести усреднение по ориентациям микрокристалликов. Для сечения поляризационного тормозного излучения такое усреднение возможно выполнить до интегрирования по углам вылета фотона в (1), и, следовательно, $d\sigma^{\text{pol}}$ будет зависеть от усредненной по ориентациям локальной атомной поляризуемости. В то же время в интерференционном члене прямая и поляризационная амплитуды будут иметь, вообще говоря, разные угловые зависимости, что приведет к дополнительному подавлению интерференции при интегрировании (1) по углам. Это означает, что пренебрежение интерференционным членом в простой феноменологической модели, описанной нами, приведет, по всей видимости, к меньшей потере точности, чем его учет.

На рис. 4 представлено сечение тормозного излучения при бомбардировке поликристаллического h -BN электронами с энергией 3.5 keV в расчете на один атом В. Вычисленное сечение без учета интерференции имеет максимум, расположенный при 191.65 eV. Нами использовался коэффициент поглощения, взятый из работы [1], с максимумом при 191.8 eV. После исправления на самопоглощение и аппаратное искажение естественная полуширина π -резонанса поглощения составила 0.4 eV, что согласуется с данными [5,8]. Энергетическое положение максимума несколько отличается от [8] (192.0 eV), однако в [1] спектры поглощения и эмиссии были измерены в одном эксперименте, что значительно уменьшает ошибку в определении относительного

смещения двух линий. В результате использования модели поляризационного тормозного излучения мы получили, что эмиссионная линия смещена относительно поглощения на 0.15eV , а ее полуширина составила 0.5eV . С высокоэнергетической стороны эмиссионной линии имеется минимум. Аналогичный минимум наблюдался и в [1]. Однако модель поляризационного тормозного излучения не может объяснить слабовыраженную «двугорбую» форму спектра с низкоэнергетической стороны. Эта структура, по-видимому, возникает в результате электрон-фононного взаимодействия. На этом же рисунке показано рассчитанное нами сечение тормозного излучения на статическом потенциале и данные работы [20], где подобное сечение вычислялось методом разложения по парциальным волнам. Совпадение результатов демонстрирует высокую точность расчета с выбранным нами модельным потенциалом бора.

Таким образом, использованная модель атомного тормозного излучения позволила, по крайней мере качественно, объяснить больший, чем это следует из модели электрон-фононного рассеяния, энергетический сдвиг резонансов поглощения и эмиссии в рентгеновских K -спектрах бора в h -BN. Можно надеяться, что совершенствование обоих приближений позволит корректно описать как форму, так и энергетическое положение резонансной эмиссии (экситона) бора.

Авторы выражают благодарность И.И. Тупичину за полезные консультации в выборе статического потенциала атома бора.

Список литературы

- [1] Фомичев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. С. 957.
- [2] Fomichev V.A., Rumsh M.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 1015.
- [3] Mansour A., Schnatterly S.E. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 9234.
- [4] Tegeler E., Kosuch N., Wiech G., Faessler A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1979. V. 91. P. 223.
- [5] Barth J., Kunz C., Zimkina T.M. // Solid State Commun. 1980. V. 36. P. 453.
- [6] Фомичев В.А. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 3167.
- [7] Carson R.D., Schnatterly S.E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 319.
- [8] Davies B.M., Bassani F., Brown F.C., Olson C.G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 3537.
- [9] Mahan G.D. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 4587.
- [10] Mansour A., Schnatterly S.E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 567.
- [11] Амусья М.Я., Буймистров В.М., Зон Б.А. и др. Поляризационное тормозное излучение частиц и атомов. М.: Наука, 1987.
- [12] Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1980.
- [13] Persival I.C., Seaton M.I. // Trans. Roy. Soc. London A. 1958. V. 251. P. 113.
- [14] Амусья М.Я. Тормозное излучение. М.: Энергоатомиздат, 1990.
- [15] Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.J., Fujikawa B.K. // At. Data. 1982. V. 27. P. 1.
- [16] Yeh J.J., Lindau I. // At. Data. 1985. V. 32. P. 1.
- [17] Hoffman D.M., Doll G.L., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 6051.
- [18] Tarrío C., Schnatterly S.E. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 7852.
- [19] Верховцева Э.Т., Гнатченко Е.Б., Зон Б.А., Некипелов А.А., Ткаченко А.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 797.
- [20] Pratt R.H., Tseng H.K., Lee C.M., Kissel L., Mc-Callum C., Riley M. // At. Data. 1977. V. 20. P. 175.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
29 октября 1993 г.