



**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
«Методы изучения структуры и
колебаний кристаллов»**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра общей физики

Методы изучения структуры и колебаний кристаллов

В. Н. Глазков

МОСКВА
МФТИ
2015

УДК 538.911 538.913 53.082

Методы изучения структуры и колебаний кристаллов / сост. :
Глазков В. Н. — М. : МФТИ, 2015. — 42 с.

Данное пособие содержит краткий обзор методов изучения кристаллических решёток и их колебаний. Описываются основные схемы постановки эксперимента: дифракция и неупругое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, оптическая спектроскопия твёрдых тел. Приводятся примеры реальных экспериментов с использованием этих методов. Пособие ориентировано на студентов III курса МФТИ.

УДК 538.911 538.913 53.082

- © Глазков В. Н., 2015.
- © Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2015

Оглавление

1.	Введение	4
2.	Дифракция на кристаллах	5
2.1.	Дифракция волн и частиц. Длины волн и энергии.	5
2.2.	Дифракция Лауэ: монокристалл в «белом свете»	7
2.3.	Дифракция Дебая-Шерера: поликристалл в пучке монохроматического излучения	9
2.4.	Об амплитуде брэгговских пиков	11
2.5.	Магнитное брэгговское рассеяние нейтронов . . .	11
3.	Поглощение и рассеяние света на возбуждениях в кристалле	13
3.1.	Место процессов с участием оптических фотонов в первой зоне Бриллюэна	13
3.2.	Поглощение в ИК диапазоне или почему фононы «оптические»	14
3.3.	Комбинационное рассеяние света	17
3.4.	Пример эксперимента по комбинационному рассеянию света	19
3.5.	Интенсивности стоксовской и антистоксовской компонент	23
4.	Неупругое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов	23
4.1.	Трёхосный дифрактометр	23
4.2.	Неупругое рассеяние рентгеновского излучения .	25
4.3.	Неупругое рассеяние нейтронов	29
4.4.	Времяпролётная схема неупругого рассеяния нейтронов	34

1. Введение

Одним из ключевых понятий физики конденсированного состояния является представление о кристалле, как о системе регулярно расположенных атомов (а в физике магнитных явлений — регулярно расположенных векторов локальной намагниченности или спина магнитных ионов), а также представление о колебаниях этой регулярной решётки.

Эти колебания упорядоченной решётки могут быть описаны как процессы с участием некоторых квазичастиц (фононов, магнонов и других). Рождение, уничтожение, распад и взаимодействие этих квазичастиц оказывается связано с различными физическими свойствами кристалла (теплоёмкостью или теплопроводностью, например). При этом возникает естественный вопрос: какими экспериментальными способами можно «увидеть» кристаллическую решётку, её колебания, можно ли на опыте определить свойства квазичастиц, описывающих эти колебания.

Ответы на эти вопросы оказываются разбросаны по разным разделам курса общей физики и часто представляются студентам фрагментами разрозненного знания. В то же время ответ на этот вопрос принципиален — физика это наука в первую очередь экспериментальная, и важно понимать, что все (порой экзотические) квазичастицы, о которых говорят в физике конденсированных сред, являются не абстрактными математическими объектами, а связаны с различными наблюдаемыми физическими процессами.

Цель данного методического пособия — дать краткий обзор методов изучения кристаллических решёток и их колебаний. Пособие заведомо ограничено объёмом и сконцентрировано именно на экспериментальной части методов, вывод основных используемых формул может быть найден в литературе (например, в классической книге Ч. Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1]).

Пособие ориентировано на студентов III курса МФТИ. Предполагается, что читатель знаком с базовыми понятиями квантовой механики (представление о волнах де Бройля, кванты света, квантование колебаний) и знаком с базовыми представлениями о кристалле (кристалл, обратная решётка, модельные спектры колебаний одноатомной и двухатомной цепочки).

Работа над пособием была частично поддержана фондом «Физика» (<http://physicsfoundation.org>). Автор благодарен К. Ю. Поварову (ETH-Zurich) и А. О. Раевскому (ИРЭ РАН, МФТИ) за советы по улучшению пособия и студентам ФОПФ МФТИ 3 курса 2014-2015 учебного

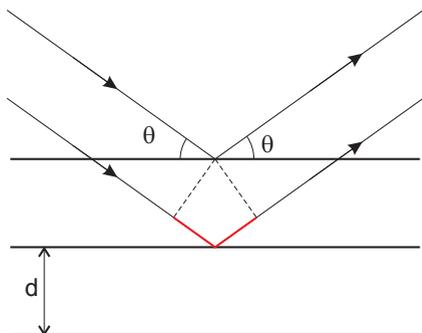


Рис. 1. К условию Брэгга-Вульфа.

года за возможность проверить на них изложение некоторых вопросов по теме этого пособия.

2. Дифракция на кристаллах

2.1. Дифракция волн и частиц. Длины волн и энергии.

Дифракцией называется отклонение плоской волны от прямолинейного распространения при рассеянии на препятствии. Здесь нас интересует дифракция волн и частиц на трёхмерной «дифракционной решётке» кристалла. Дифрагировавшие волны имеют ту же частоту, что и падающие, поэтому такой процесс называют иногда упругим (падающая и рассеянная частица либо квант излучения имеют одинаковую энергию).

В простейшей форме условие дифракции — это условие Брэгга-Вульфа $2d \sin \Theta = n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние (расстояние между эквивалентными кристаллографическими плоскостями), Θ — угол скольжения (отсчитываемый от плоскости), а λ — длина волны падающего излучения или дебройлевская длина волны используемой частицы, n — целое (рис. 1). С использованием понятия об обратной решётке условие дифракции может быть представлено в виде $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, где \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые вектора падающего и рассеянного излучения, а \mathbf{G} — вектор обратной решётки [1].

Эти условия дифракции предполагают идеальность решётки, которая будет нарушена, если атомы колеблются вблизи положения равновесия (в том числе из-за тепловых колебаний). Более подробный анализ, однако, показывает, что тепловые колебания атомов приводят лишь к уменьшению интенсивности дифрагировавших волн, не изменяя угловую ширину дифракционной линии. Изменение интенсивно-

сти описывается множителем Дебая—Уоллера, зависящим от температуры и свойств кристалла [1]. Это позволяет во многих случаях ставить дифракционные эксперименты при нормальных условиях.

Обычно период кристалла составляет несколько ангстрем. Поэтому для наблюдения дифракции на заметный угол нужно использовать излучение с длиной волны в ангстремы или десятков ангстрем. Для электромагнитных волн это соответствует рентгеновской области¹, для нейтронов — энергии около 20 мэВ, ² для электронов дебройлевской длине волны 1 Å соответствует энергия около 150 эВ.

Перечисленные излучения и частицы взаимодействуют с кристаллом по-разному. Электромагнитные волны могут взаимодействовать только с заряженными частицами — электронами и ядрами, причём лёгкие электроны дают основной вклад в формирование вторичных волн. Поэтому электромагнитное излучение рассеивается на электронной плотности кристалла. Из-за этого рентгеноструктурный анализ более чувствителен к тяжёлым ионам, содержащим большее количество электронов. При дифракции электронов основным взаимодействием излучения с исследуемым кристаллом является кулоновское взаимодействие электрона с заряженными ионами в кристалле. При этом глубина проникновения электронов в кристалл обычно невелика³ и дифракцию электронов часто используют для анализа поверхности или для анализа структуры тонких плёнок. При рассеянии нейтронов возможны два вида взаимодействия со средой: сильное ядерное взаимодействие падающего нейтрона с ядрами кристалла и диполь-дипольное взаимодействие магнитного момента нейтрона⁴ с магнитной структурой (например, ферро- или антиферромагнитной) кристалла. Оба эффекта — ядерное и магнитное рассеяние — оказываются сравнимы по силе: случайным образом вклады в сечение рассеяния от сильного, но короткодействующего, сильного ядерного взаимодействия и от

¹Часто используемые К-линии меди с энергиями перехода 8027 эВ и 8047 эВ соответствуют длине волны около 1,54 Å.

²Дейбройлевская длина волны нейтрона $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{9,04}{\sqrt{E}}$, где длина волны в ангстремах, а энергия выражается в миллиэлектронвольтах. Энергия 25 мэВ, соответствующая длине волны около 1,8 Å, близка к пику максвелловского распределения частиц при комнатной температуре, поэтому такие нейтроны называют тепловыми.

³Это соответствует известному из ядерной физики факту, что бета-излучение имеет самую маленькую проникающую способность.

⁴Несмотря на электронейтральность, у нейтрона есть магнитный момент $\mu_n = -1,913\mu_{яд}$, где $\mu_{яд}$ — ядерный магнетон. Происхождение собственного магнитного момента нейтрона связано с его внутренней кварковой структурой.

слабого, но дальнедействующего, диполь-дипольного взаимодействия сравниваются по порядку величины. Сечение рассеяния нейтрона не зависит от массы ядра регулярным образом, поэтому нейтронная дифракция примерно одинаково чувствительна и к лёгким, и к тяжёлым ядрам. Однако, сечения поглощения и сечения некогерентного¹ рассеяния, являющиеся паразитными эффектами для обычного дифракционного эксперимента, могут оказываться очень большими для некоторых изотопов: сечение некогерентного рассеяния для водорода ^1H (составляющего 99,98% в природной смеси изотопов водорода) равно 80,2 барн,² а для дейтерия ^2H (0,02%) всего 2,05 барн, сечение поглощения для изотопа гадолиния ^{157}Gd (15,7% в природной смеси изотопов) 259000 барн, а для изотопа ^{160}Gd (21,8%) всего 0,77 барн [2]. Поэтому часто оказывается невозможно получить данные высокого качества на образце с природным изотопным составом и для опытов по рассеянию нейтронов приходится готовить изотопически чистые образцы.

Таким образом, различные методы структурного анализа имеют свои преимущества и недостатки и дополняют друг друга. Обсуждая далее разные методы дифракции мы, для определённости, будем говорить о рассеянии рентгеновских лучей.

2.2. Дифракция Лауэ: монокристалл в «белом свете»

В методе Лауэ на неподвижный монокристалл падает «белое» (немонохроматическое) излучение. Для того, чтобы представить результат дифракции, удобно сделать построение Эвальда: построить обратную решётку, от произвольного узла обратной решётки отложить в направлении на источник волновой вектор $-\mathbf{k}$ падающей волны (соответствующий одной из длин волн «белого» спектра) и построить из полученной точки сферу радиуса $k = |\mathbf{k}|$. Если эта сфера пересечёт ещё один узел обратной решётки (вектор из центра сферы в этот узел обозначим \mathbf{k}'), то, по построению, для волны, распространяющейся из центра сферы в направлении на этот узел, будет выполняться брэгговское условие дифракции: $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$. То есть, в направлении \mathbf{k}'

¹Некогерентным рассеянием называют не подчиняющееся брэгговскому условию дифракции упругое рассеяние, при котором рассеянные частицы рассеиваются изотропно. Причиной некогерентного рассеяния может быть, например, случайная ориентация ядерного спина относительно направления спина нейтрона.

²1 барн = 10^{-24} см².

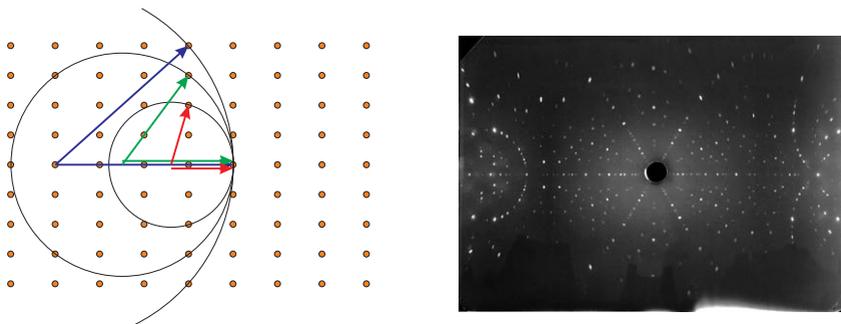


Рис. 2. Слева: построение Эвальда для дифракции Лауэ. Кружками показаны узлы обратной решётки. Для различных длин волновых векторов (то есть разных длин волн) условие дифракции оказывается выполнено для различных направлений распространения рассеянных волн. Волновые вектора падающей волны разнесены по вертикали для наглядности. Справа: дифракция Лауэ на монокристалле кремния, рентгеновское излучение падает вдоль оси 6 порядка. Фотография на цилиндрической плёнке, полностью охватывающей кристалл. Фотография лауэграммы с сайта [3]

может распространяться дифрагировавшая волна. Для «белого» излучения с неограниченным спектром для почти любого¹ выбора второго узла (то есть для почти любого \mathbf{G}) можно выбрать длину волны, удовлетворяющую условию дифракции². В результате, при падении на кристалл «белого» пучка от кристалла будет расходить набор мономатрических пучков в некоторых дискретных направлениях, определяемых набором возможных векторов обратной решётки. Измеряемая детектором (фотопластинкой в простейшем случае) картина дифракции будет состоять из системы пятен (рис. 2).

Если падающий пучок распространяется вдоль оси симметрии кристалла, то и картина дифракции отражает эту симметрию. Это позволяет использовать метод Лауэ для определения ориентации кристалла.

¹Единственное ограничение — второй узел должен лежать ближе к источнику, чем первый.

²Это простая геометрическая задача о построении сферы с центром, лежащим на заданной прямой, и проходящей через точку на прямой и произвольную вторую точку.

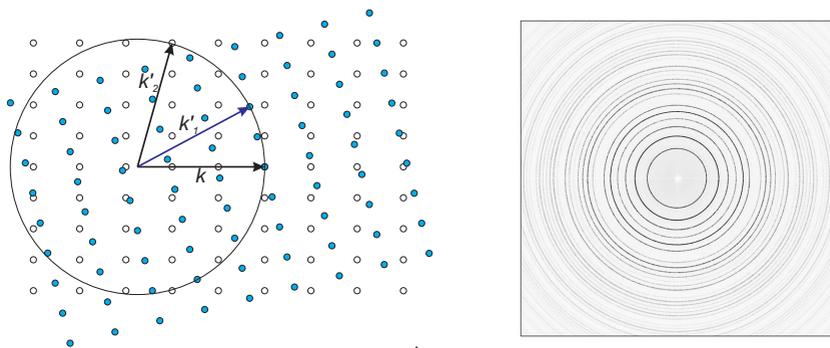


Рис. 3. Слева: построение Эвальда для дифракции Дебая—Шерера. Незакрашенными и закрашенными кружками показаны узлы двух обратных решёток, повернутых друг относительно друга (соответствует двум различным частицам порошка). Видно, что для разных частиц порошка условие дифракции оказывается выполнено для рассеянных волн, распространяющихся в различных направлениях. Справа: картина дифракции Дебая—Шерера на калибровочном образце порошка LaB_6 , «фотография» с двумерного массива детектора с сайта синхротронного источника DIAMOND [4].

Другим применением дифракции Лауэ является получение монохроматического излучения: так как каждый из рассеянных пучков соответствует определённой длине волны¹, то, выделив такой пучок (установив поглощающий экран, отсекающий все остальные пучки), мы получим монохроматическое излучение.

2.3. Дифракция Дебая-Шерера: поликристалл в пучке монохроматического излучения

В методе Дебая—Шерера используется монохроматический пучок излучения, который падает на поликристалл (порошковый образец). Картину дифракции легко понять, пользуясь построением Эвальда (рис. 3). Разным частицам порошка соответствуют разные ориентации обратной решётки. Совместим все повернутые решётки в одном узле, отложим от этого узла вектор $-\mathbf{k}$ (единственный для монохроматического излучения) и построим сферу радиуса k (сферу Эвальда).

¹Мы не рассматриваем совпадение дифракционных пиков для кратных длин волн для простоты.

Из всевозможно ориентированных порошинок найдутся такие, для которых сфера Эвальда пересечёт какой-то из узлов обратной решётки. В таком случае будет выполняться условие дифракции для волны, распространяющейся из центра сферы в направлении на этот узел. Для любого вектора обратной решётки \mathbf{G} , удовлетворяющего условию $|\mathbf{G}| < 2|\mathbf{k}|$, можно подобрать такой поворот обратной решётки, чтобы второй узел лёг на поверхность сферы Эвальда. Кроме того, по построению, поворот обратной решётки вокруг оси падающего пучка не нарушит условия дифракции. Таким образом, волновые вектора рассеянных волн образуют конусы, раствор конуса определяется условием $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$. Откуда для угла отклонения пучка $2k^2 - 2k^2 \cos \Theta = G^2$ и $\cos \Theta = 1 - \frac{G^2}{2k^2}$. Картина дифракции на двумерном детекторе (фотопластинке в простейшем случае) будет семейством концентрических окружностей (рис. 3). По радиусам этих окружностей можно определить тип решётки и постоянные решётки¹. В частности, минимальный угол отклонения соответствует минимальному по длине вектору обратной решётки.

Дифракция Дебая—Шерера используется для быстрого определения типа решётки кристалла и для анализа на присутствие других фаз в кристалле: при наличии примеси с другой симметрией или периодичностью решётки в картине дифракции возникнет несколько семейств конусов.

¹Напомним, что $\mathbf{G} = n\mathbf{a}^* + m\mathbf{b}^* + p\mathbf{c}^*$, тогда измеряемые углы отклонения также выражаются через целочисленные комбинации базисных векторов обратной решётки. Если этих углов определено достаточно много, то задача о нахождении элементарной ячейки обратной решётки наибольшего объёма может оказаться корректной. А найденные вектора обратной решётки позволяют построить прямую решётку и определить её симметрию и периоды.

2.4. Об амплитуде брэгговских пиков

Использованное нами условие дифракции $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ является необходимым, но не достаточным. Если кристалл имеет сложную структуру с базисом из нескольких атомов, то дифракция происходит на нескольких вложенных решётках, и результирующая интенсивность дифракции определяется интерференцией сигналов от вложенных решёток.

Амплитуда дифрагировавшей волны зависит от взаимодействия рассеивающих центров с падающей волной (и следовательно от типа атомов, формирующих решётку), а относительная фаза дифрагировавших волн зависит от пространственного сдвига между решётками. Поэтому определение не только положения дифракционных максимумов, но и их интенсивностей, позволяет определить расположение атомов разных сортов внутри элементарной ячейки и таким образом полностью расшифровать структуру кристалла¹.

Подробности вычисления амплитуды брэгговского пика могут быть найдены в литературе по дифракционным методам. Элементарное изложение содержится в главе 2 книги Киттеля [1].

2.5. Магнитное брэгговское рассеяние нейтронов

Как уже отмечалось, нейтроны взаимодействуют и с ядрами, и с локальными магнитными моментами кристаллов. Это позволяет использовать нейтронную дифракцию для определения структуры магнитно-упорядоченного состояния кристалла. Наиболее наглядным примером является случай антиферромагнитного упорядочения в кристалле с единственным магнитным (то есть обладающим собственным магнитным моментом) ионом в элементарной ячейке. При антиферромагнитном упорядочении в простейшем случае направления локальных магнитных моментов чередуются (так называемый неелевский порядок), пример модели такого упорядочения на двумерной (для наглядности) квадратной решётке показан на рис. 4.

При наступлении антиферромагнитного упорядочения период такого кристалла изменяется: «старые» вектора трансляции, которые совмещали друг с другом ионы в парамагнитной фазе, теперь совмещают друг с другом магнитно-неэквивалентные ионы с разными направлениями собственного магнитного момента. В случае простой

¹Что, конечно же, требует достаточно большого количества достаточно точно измеренных брэгговских пиков для надёжного решения этой обратной задачи.

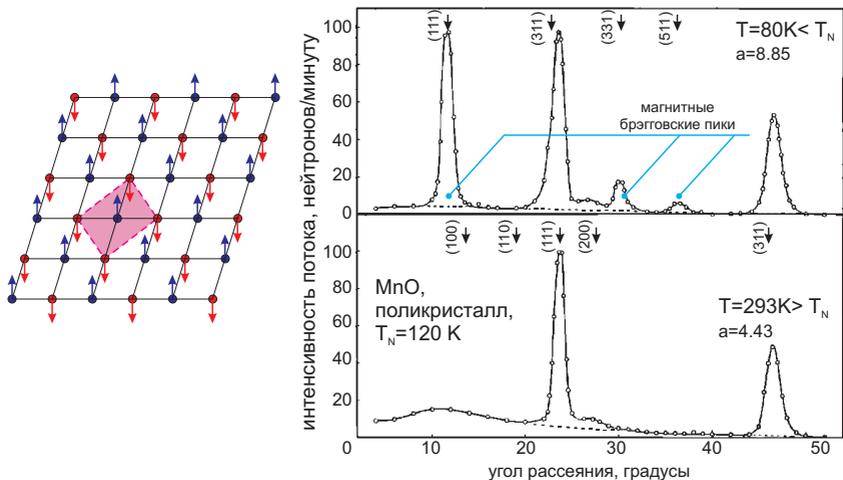


Рис. 4. Слева: схематическое изображение неелевского антиферромагнитного порядка на квадратной решётке. Заливкой показан один из вариантов выбора элементарной ячейки минимальной площади в антиферромагнитном состоянии. Справа: упругое рассеяние в антиферромагнетике MnO выше (внизу) и ниже (вверху) температуры перехода. Рассеяние на порошке. Дифракционные пики в парамагнитной фазе (293 K) проиндексированы по кристаллографической элементарной ячейке со стороны 4,426 Å, дифракционные пики в антиферромагнитно-упорядоченном состоянии проиндексированы по кубической магнитной элементарной ячейке со стороны вдвое больше. На основе рисунка из статьи [5].

модели на двумерной решётке, показанной на рис. 4, площадь элементарной ячейки удвоится, а в качестве новых векторов трансляции могут быть взяты диагонали исходной квадратной решётки.

Увеличение периода решётки приведёт к уменьшению длины векторов обратной решётки¹, следовательно условие дифракции $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ будет выполняться вообще говоря для другого набора векторов обратной решётки (который, конечно, включает все вектора исходной обратной решётки). В частности, мы ожидаем, что из-за уменьшения векторов обратной решётки появятся новые дифракционные пики при

¹В рассматриваемом двумерном примере вектора трансляции увеличились с a до $\sqrt{2}a$, а вектора обратной решётки уменьшились с $\frac{2\pi}{a}$ до $\frac{2\pi}{\sqrt{2}a}$

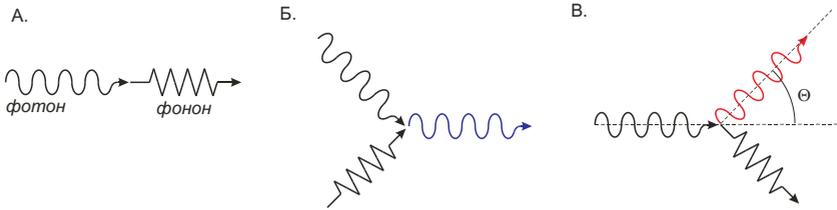


Рис. 5. Схемы процессов с участием оптических фотонов. (А): поглощение, (Б): комбинационный процесс с поглощением фонона, (В): комбинационный процесс с испусканием фонона (отмечен угол рассеяния для дальнейшего анализа).

меньших углах отклонения пучка (с меньшими $\Delta\mathbf{k}$) — там, где до наступления магнитного порядка не было никаких брэгговских пиков. Действительно при переходе в антиферромагнитное состояние в картине нейтронной дифракции возникают новые (так называемые «магнитные») брэгговские пики. Пример таких данных показан на рисунке 4. Анализ положения и интенсивности этих пиков даёт принципиальную возможность определить вид магнитной структуры, направление и взаимную ориентацию локальных магнитных моментов. Опыт по магнитному брэгговскому рассеянию нейтронов может ставиться как с «белым» (как на рисунке 4), так и с «монокроматическим» пучком нейтронов. При этом нейтроны могут быть не поляризованы (с произвольным значением проекции спина).

3. Поглощение и рассеяние света на возбуждениях в кристалле

3.1. Место процессов с участием оптических фотонов в первой зоне Бриллюэна

Напомним, что волновые вектора всех физически различных колебаний в кристалле (и соответственно всех физически различных квазичастиц) могут быть сведены в первую зону Бриллюэна. Границы первой зоны Бриллюэна в трёхмерном случае могут иметь форму достаточно причудливого многогранника, однако характерная длина бриллюэновского волнового вектора $k_{\text{Бр}} \simeq \frac{\pi}{a}$, где a — характерный период кристаллической структуры. В обычных кристаллах период составляет несколько ангстрем и $k_{\text{Бр}} \sim 0,1 \dots 1 \text{ \AA}^{-1} = 10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-1} = 10^9 \dots 10^{10} \text{ м}^{-1}$.

В этом разделе нас интересуют процессы взаимодействия фононов¹ с фотонами с длинами волн от инфракрасной до ультрафиолетовой части спектра. Этой части спектра соответствуют длины волн от, ориентировочно, 100 Å до 100 мкм. Волновые вектора этих фотонов составляют $\frac{2\pi}{\lambda} \sim 0,000005 \dots 0,05 \text{ Å}^{-1} \ll k_{\text{БР}}$. Так как в процессах взаимодействия квазичастиц квазиимпульс сохраняется (с точностью до вектора обратной решётки), мы можем заключить, что при поглощении такого фотона (рис. 5-А) может родиться только фонон в центре зоны Бриллюэна (с $k \ll k_{\text{БР}}$).

При изучении комбинационных процессов с испусканием или поглощением фонона (рис. 5-Б,В) обычно используется излучение видимого диапазона. Энергия фотона с длиной волны 6000 Å составляет около 2 эВ, в то время как максимальная энергия фонона порядка дебаевской температуры и составляет обычно несколько десятков миллиэлектронвольт. Следовательно, по закону сохранения энергии, модуль волнового вектора фотона меняется в комбинационном процессе незначительно. А тогда, по закону сохранения квазиимпульса, следует, что комбинационные процессы также могут происходить только с участием фононов в центре зоны Бриллюэна, волновой вектор которых порядка волнового вектора фотона².

Таким образом, в процессах поглощения и комбинационного рассеяния света участвуют фононы с малыми волновыми векторами (фононы в центре зоны Бриллюэна).

3.2. Поглощение в ИК диапазоне или почему фононы «оптические»

Напомним вид спектра фононов в цепочке с атомами двух сортов (рис. 6). Эта простая модель правильно отмечает важное свойство фоннного спектра: наличие акустической и оптической ветвей.

Каков порядок частоты оптических фононов? Для оценки можно взять характерное значение температуры Дебая $\Theta \sim 300 \text{ К}$, которому

¹ Аналогичные процессы могут иметь место с участием других квазичастиц, например магнонов. В подавляющем большинстве случаев вывод о том, что в процессах поглощения и комбинационного рассеяния участвуют квазичастицы в центре зоны Бриллюэна останется верен. Однако конкретные оценки для других квазичастиц требуют знания об их спектре, что выходит за рамки этого короткого пособия.

² Волновые вектора падающего и рассеянного фотонов \mathbf{k} , \mathbf{k}' и фонона \mathbf{K} по закону сохранения квазиимпульса формируют треугольник. Отсюда по неравенству треугольника $|\mathbf{K}| < |\mathbf{k}| + |\mathbf{k}'|$, то есть, с учётом условия $|\mathbf{k}| \ll k_{\text{БР}}$, возможны только процессы с участием фононов в центре зоны Бриллюэна.

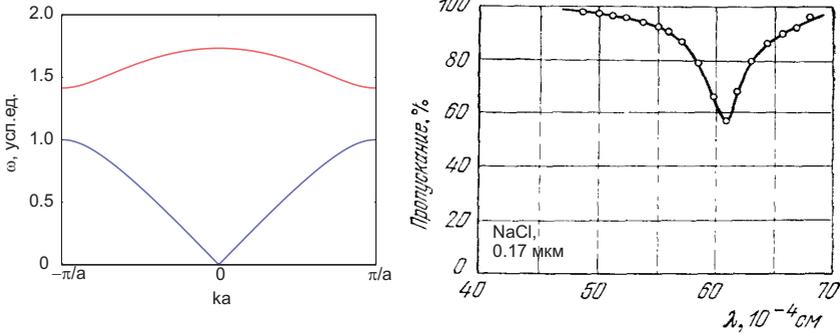


Рис. 6. Слева: схематическое изображение фононного спектра в цепочке с атомами двух сортов. Справа: спектр пропускания через тонкую пластинку NaCl (толщина 0,17 мкм) минимум пропускания (поглощение) на длине волны 61 мкм соответствует поглощению света поперечными оптическими фононами. Из книги [1].

соответствует частота $6,3 \cdot 10^{12}$ Гц.¹ Для электромагнитного излучения этой частоте отвечает длина волны 48 мкм, относящаяся к инфракрасному излучению.

В центре зоны Бриллюэна в оптической моде в модели цепочки с атомами двух сортов ионы решётки колеблются навстречу друг другу. Если эти ионы разного знака (если мы имеем дело с ионным кристаллом, таким как NaCl), то такие встречные колебания приведут к сильным колебаниям дипольного электрического момента элементарной ячейки. А эти колебания дипольного момента могут активно взаимодействовать с электрическим полем электромагнитной волны подходящей поляризации.

Из этих рассуждений очевидно, что при распространении в кристалле электромагнитной волны с частотой, совпадающей с частотой оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, возможно резонансное поглощение энергии излучения (поглощение фотонов) с передачей их энергии поперечным оптическим фононам, распространяющимся в

¹Также можно оценить эту энергию линейной экстраполяцией акустической моды на границу зоны Бриллюэна: $h\nu = \hbar\omega \simeq \hbar sk_{\text{БП}} \simeq \frac{\hbar s}{2a}$. Подстановкой типичной скорости звука $s \sim 3$ км/с и типичного межатомного расстояния 3 \AA получим оценку $\nu \sim 5 \cdot 10^{12}$ Гц.

том же направлении¹. Этот эффект действительно наблюдается (обычно в инфракрасной части спектра), пример такого поглощения в кристалле NaCl показан на рис. 6. Из-за связи такой фононной моды с поглощением оптического излучения и появилось название «оптическая» мода.

Таким образом, по наблюдению характерного поглощения в инфракрасной области можно определить частоту оптических фононов в центре зоны Бриллюэна. В кристаллах со сложной структурой оптических мод несколько, каждой из них будет соответствовать свой максимум поглощения. По поляризационным зависимостям этого поглощения можно определить направление, вдоль которого происходят колебания ионов в данной оптической моде.

¹Совпадение направлений распространения фонона и фотона связано с сохранением квазиимпульса. Поперечность фонона нужна, чтобы дипольный момент элементарной ячейки колебался поперёк направления распространения электромагнитной волны и мог взаимодействовать с её электрическим полем.

3.3. Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света в твёрдых телах (в отличие от поглощения рассмотренного выше) является на языке квазичастиц трёхчастичным процессом: фотон, взаимодействуя с уже имеющимися фононами, либо рождает фотон, отдавая ему часть своей энергии и импульса, либо поглощает фотон, изменяя свои энергию и импульс. Из-за этих процессов в рассеянном излучении возникают компоненты смещённые по частоте вверх и вниз относительно частоты падающего излучения. Схематически эти процессы проиллюстрированы на рис. 5-Б,В. Компоненту с уменьшенной частотой называют стоксовской, компоненту с увеличенной частотой — антистоксовской.

Исторически разделяют по названию рассеяние на оптических фононах¹ (в англоязычной литературе — эффект Рамана (Raman scattering), в русскоязычной — комбинационное рассеяние) и рассеяние на акустических фононах (бриллюэновское рассеяние или мандельштам—бриллюэновское рассеяние). Хотя физическое описание обоих процессов очень похоже, величина эффекта оказывается различной, из-за чего отличается и экспериментальное оборудование, необходимое для проведения соответствующих исследований.

Рассмотрим для примера процесс с испусканием фонона. Пусть ω , ω' и \mathbf{k} , \mathbf{k}' — частоты и волновые вектора падающего и рассеянного фотонов. Волновые вектора здесь вычисляются по длине волны в среде с учётом показателя преломления среды. Пусть Ω и \mathbf{K} — частота и волновой вектор излучаемого фонона. В процессах комбинационного рассеяния участвуют только фононы в центре зоны Бриллюэна, поэтому в законе сохранения квазиимпульса можно не учитывать вектор обратной решётки, а для оптических фононов можно пренебречь зависимостью их частоты от волнового вектора.

Пишем законы сохранения энергии и квазиимпульса:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \hbar\omega' + \hbar\Omega \\ \hbar\mathbf{k} &= \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{K}\end{aligned}$$

¹К процессам рамановского рассеяния также относят процессы с передачей энергии электромагнитной волны внутримолекулярным степеням свободы рассеивающих центров. Мы такие процессы рассматривать в данном пособии не будем.

Откуда

$$\begin{aligned}\omega - \omega' &= \Omega \\ (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 &= \mathbf{K}^2\end{aligned}$$

Отметим, что постоянная Планка в ответ не входит. Следовательно, этот процесс может быть описан и на классическом языке. Это описание сводится к дифракции электромагнитных волн на звуковой волне: звуковая волна создаёт модуляцию плотности среды, являющуюся дифракционной решёткой для света. Однако для описания дифракции на бегущей волне (движущаяся «решётка») необходимо сначала перейти в систему покоя дифракционной решётки, а потом вернуться в лабораторную систему. Возникающий при этих переходах эффект Доплера и даст искомый сдвиг частоты.

Для рассеяния на оптических фононах (рамановский процесс) можно считать, что Ω не зависит от \mathbf{K} . Тогда наблюдаемый сдвиг частоты описывается первым уравнением, его величина не зависит от угла наблюдения. Оценим величину эффекта для длины волны падающего света 4000 \AA : $\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{\Omega}{\omega} \sim \frac{10^{13} 1/c}{5 \cdot 10^{15} 1/c} \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Это довольно большой эффект ($\delta\lambda \simeq 10 \text{ \AA}$), для наблюдения которого достаточно простого спектрометра с призмой или дифракционной решёткой. Величина эффекта позволяет использовать для его наблюдения различные лампы с узкими спектральными линиями.

Рассмотрим теперь рассеяние на акустических фононах. Пусть рассеянное излучение наблюдается под углом Θ к падающему (рис. 5). Этот угол является экспериментально контролируемым параметром, определяемым геометрией опыта. Пусть скорость звука равна s и показатель преломления среды n . Будем считать сдвиг частоты малым $\delta\omega = \omega - \omega' = \Omega \ll \omega$.

Преобразуем закон сохранения квазиимпульса и воспользуемся линейностью спектра фононов в акустической ветви в центре зоны Бриллюэна

Люэна:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{K}^2 &= (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = k^2 + (k')^2 - 2kk' \cos \Theta \\
 \left(\frac{\Omega}{s}\right)^2 &= \left(\frac{n}{c}\right)^2 \left(\omega^2 + (\omega')^2 - 2\omega\omega' \cos \Theta\right) \\
 (\delta\omega)^2 &= \left(\frac{sn}{c}\right)^2 \left(\omega^2 + (\omega')^2 - 2\omega\omega' \cos \Theta\right) \approx \\
 &\approx 2\omega^2 \left(\frac{sn}{c}\right)^2 (1 - \cos \Theta) = 4\omega^2 \left(\frac{sn}{c}\right)^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} \\
 \frac{\delta\omega}{\omega} &\approx 2\frac{sn}{c} \sin \frac{\Theta}{2}
 \end{aligned}$$

Эффект оказывается мал в меру малости скорости звука по сравнению со скоростью света. Наибольший эффект наблюдается при обратном рассеянии на угол $\Theta = \pi$. Величина эффекта $\frac{\delta\omega}{\omega} \simeq \frac{s}{c} \sim 10^{-5}$ оказывается гораздо меньше, чем для рассеяния на оптических фонах. Для наблюдения этого эффекта оказывается необходимым использование многопроходного интерферометра Фабри—Перо для анализа спектра и использование монохроматического источника света (например лазера).

Изучение рамановского рассеяния света позволяет определить частоты оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, по поляризационным и угловым зависимостям интенсивности рассеяния можно определить типы колебаний атомов в оптических модах. При изучении мандельштам—бриллюэновского рассеяния на акустических фонах можно определить скорость звука. При наличии нескольких акустических мод с различными скоростями звука будет наблюдаться несколько смещённых компонент.

3.4. Пример эксперимента по комбинационному рассеянию света

Сейчас спектрометры для рамановского рассеяния выпускаются коммерческими компаниями и активно используются в химии и промышленности для идентификации веществ и контроля качества: оптические фононные моды кристаллов и лежащие в том же диапазоне частот колебательные и вращательные уровни некоторых молекул являются своеобразными «отпечатками пальцев» этих систем. Современное развитие компьютерной техники позволяет довести проведение рутинных измерений до уровня измерения нажатием одной кнопки. Спектрометры для изучения бриллюэновского рассеяния также широко представлены в лабораториях.

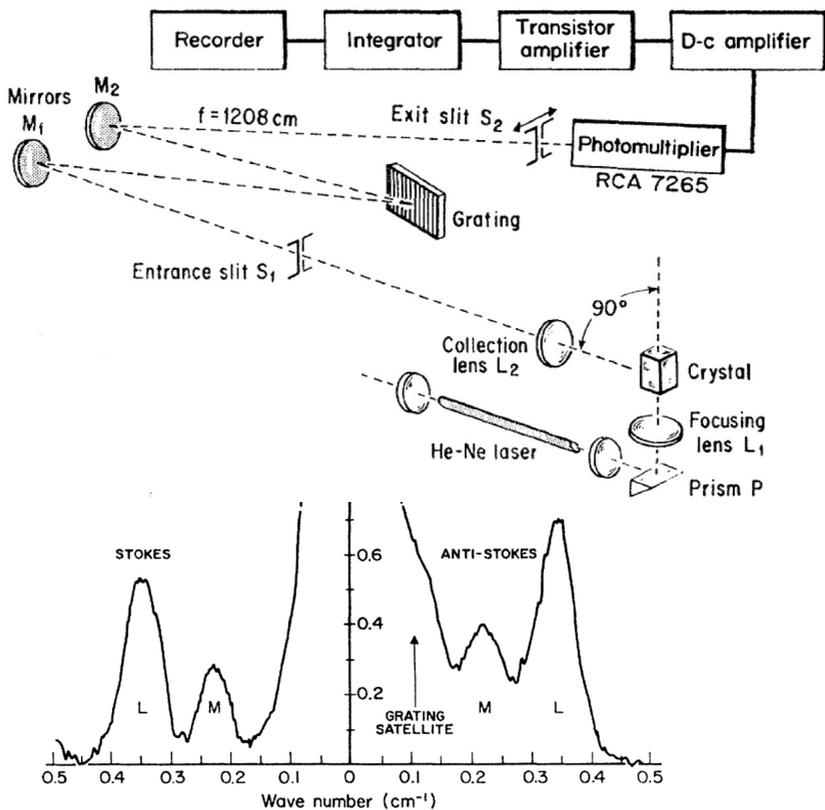


Рис. 7. Сверху: схема бриллюэновского спектрометра. Снизу: пример спектра бриллюэновского рассеяния в RbCl при комнатной температуре. Видны две фоновые моды (*L* — продольная, *M* — смешанная поляризация). Интенсивный несмещённый сигнал связан с «упругим» рэлеевским рассеянием на дефектах кристалла. Из статьи [6].

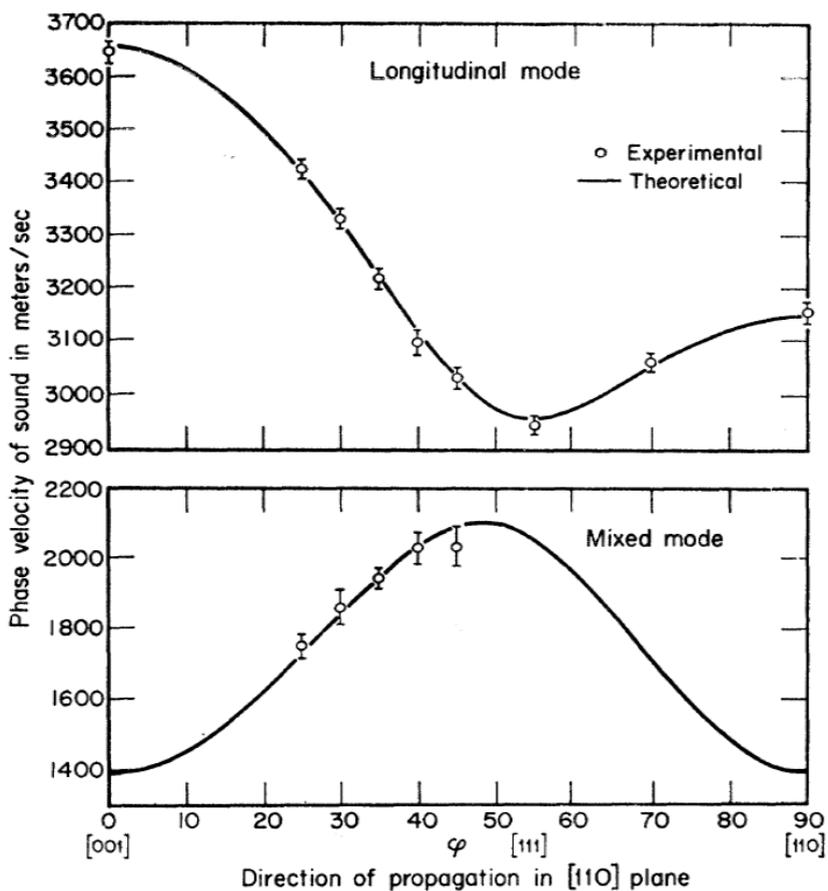


Рис. 8. Зависимость скорости звука от направления в плоскости [110] для кристалла RbCl при комнатной температуре. Символы: экспериментальные данные, кривые: теоретический расчёт в модели с взаимодействием соседей, следующих за ближайшими. Из статьи [6].

Мы рассмотрим наглядно реализованную схему спектрометра из работы [6]. Схема спектрометра показана на рис. 7. Наблюдалось рассеяние на угол 90° , источником монохроматического света был гелий-неоновый лазер. Сдвиг частоты при 90° -градусном рассеянии $\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{sn}{c}$. Для спектрального анализа рассеянного света использовалась дифракционная решётка высокого качества, для достаточного разрешения плечо спектрометра составляло около 12 метров.

Пример спектра рассеянного излучения, полученный на кубическом кристалле RbCl, приведён на рис. 7. Наблюдаются смещённые по частоте компоненты по обе стороны от интенсивного несмещённого «рэлеевского» пика. При этом наблюдается два типа смещённых компонент, соответствующих наличию двух акустических фононных мод с разными поляризациями. Характерное смещение частоты¹ рассеянного света составляет $0,3 \text{ см}^{-1}$, то есть примерно $4 \cdot 10^{-5}$ от частоты падающего света. Изменяя ориентацию кристалла относительно падающего луча можно измерить зависимость скорости звука от направления, в котором распространяется рождённый в комбинационном процессе фотон (рис. 8).

Обратите внимание, что измеренные в реальном кристалле скорости звука анизотропны и заметно отличаются по величине для разных поляризаций. Это необходимо иметь в виду при сравнении результатов дебаевской модели с реальными физическими явлениями в кристаллах.

¹В оптической и инфракрасной спектроскопии часто используется не частота, а волновое число $\frac{1}{\lambda}$, измеряемое в обратных сантиметрах. Частоте 30 ГГц соответствует волновое число 1 см^{-1} . Длине волны 6000 \AA примерно соответствует волновое число 16000 см^{-1} .

3.5. Интенсивности стоксовской и антистоксовской компонент

Напомним, что стоксовской называют компоненту рассеянного излучения с уменьшившейся частотой (она соответствует излучению фонона), а антистоксовской — компоненту с увеличившейся частотой (соответствует поглощению фонона). Абсолютная величина сдвига частоты этих компонент от частоты падающего излучения одинакова. Однако интенсивности этих компонент должны отличаться.

Вероятность поглощения фонона (и интенсивность антистоксовской компоненты) пропорциональна количеству имеющихся фононов с подходящим волновым вектором: $I_{AS} \propto \langle n \rangle$. Для вероятности испускания (и интенсивности стоксовской компоненты) отметим, что по принципу детального равновесия вероятности прямого и обратного процесса одинаковы. Но обратным процессом к испусканию фонона в условиях, когда их равновесное количество равно $\langle n \rangle$, является поглощение фонона в условиях, когда их число равно $(\langle n \rangle + 1)$. Следовательно, интенсивность стоксовской компоненты $I_S \propto (\langle n \rangle + 1)$. Это отличие в интенсивностях связано с тем, что процесс поглощения фонона всегда вынужденный, а процесс испускания может быть как вынужденным, так и спонтанным.

Отношение интенсивностей $\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{\langle n \rangle + 1}{\langle n \rangle}$. Подставляя $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon/(k_B T)} - 1}$, получим $\frac{I_S}{I_{AS}} = e^{\varepsilon/(k_B T)}$. В частности, при очень низких температурах интенсивность стоксовской компоненты гораздо больше интенсивности антистоксовской.

4. Неупругое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов

4.1. Трёхосный дифрактометр

Неупругими называют процессы рассеяния, в которых меняется энергия частицы или кванта излучения. Традиционной схемой для изучения неупругого рассеяния является схема трёхосного дифрактометра (рисунок 9). Трёхосной схема называется, так как на пути от источника к детектору излучение трижды поворачивается вокруг некоторых «осей» установки.

Первой «осью» является монохроматор, роль которого может выполнять один или несколько кристаллов высокого качества, взаимно сориентированных так, что пик брэгговского рассеяния на нужной нам

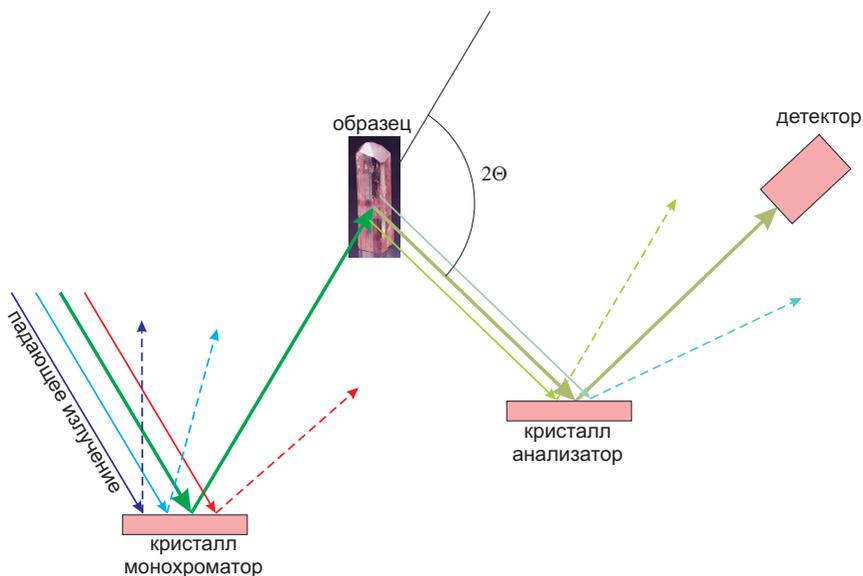


Рис. 9. Схема эксперимента по неупругому рассеянию излучения на трёх-осном дифрактометре. Падающие и рассеянные лучи разных «цветов» разнесены для наглядности. Изображение «образца» на схеме — фотография розового топаза с сайта Минералогического музея РАН [7].

длине волны приходится в направлении на образец. Таким образом из «белого» излучения источника выделяется одна длина волны.

При неупругом рассеянии на образце изменяется частота и направление распространения излучения. Направление, в котором детектируется рассеянное излучение, фиксируется геометрией эксперимента (углом Θ на рис. 9). То есть, образец является второй «осью» поворота пучка.

Для того, чтобы зафиксировать изменение частоты на пути рассеянного пучка ставится анализатор — кристалл принципиально аналогичный монохроматору, который также за счёт брэгговского отражения выделяет желаемую длину волны. Анализатор является третьей «осью» схемы.

После анализатора устанавливается детектор, который определяет интенсивность рассеянного излучения с заданным изменением направления распространения (угол Θ) и заданным сдвигом частоты (определяемом ориентациями монохроматора и анализатора по отношению к падающему на них пучку). Зная связь между энергией и волновым



Рис. 10. Фотография кольца синхротрона ESRF в Гренобле (Франция), с сайта [8].

вектором для используемого излучения (или частиц), по этим параметрам может быть извлечена частота фонона и (с точностью до вектора обратной решётки) его квазиимпульс. В ходе эксперимента может изменяться ориентация кристалла относительно падающего пучка, ориентация анализатора относительно образца (угол Θ) и ориентация анализатора относительно падающего на него пучка (что позволяет анализировать спектральный состав рассеянного пучка).

4.2. Неупругое рассеяние рентгеновского излучения

Идея метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей аналогична идее комбинационного рассеяния: на образец посылается монохроматический пучок и изучается сдвиг частоты при рассеянии на разные углы (например, при помощи схемы трёхосного дифрактометра, описанной выше). Так как длина волны рентгеновского излучения близка

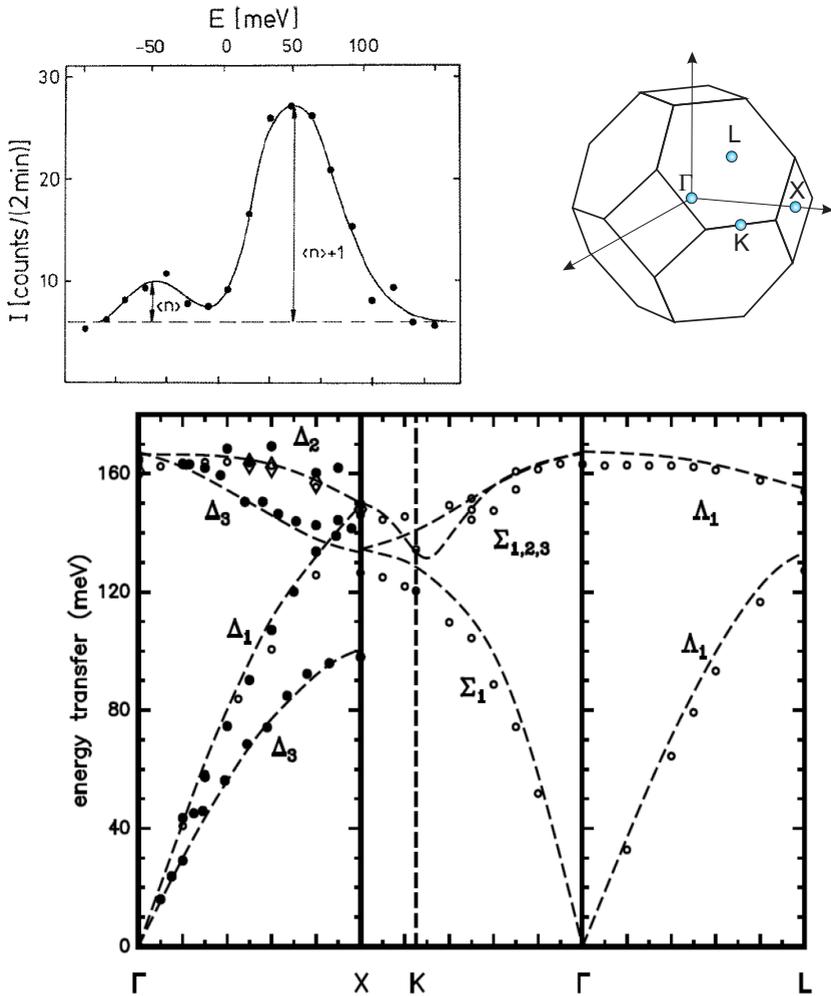


Рис. 11. Сверху слева: неупругое рассеяние рентгеновских лучей на алмазе. На графике представлена зависимость интенсивности рассеянного излучения от передачи энергии (положительная передача энергии соответствует уменьшению энергии рассеянного фотона) при фиксированном значении переданного импульса $\mathbf{Q} = (0, 0, 4, 2)$ (координаты в базе обратной решётки в единицах $\frac{2\pi}{a}$). Из обзора [9]. Сверху справа: первая зона Бриллюэна алмаза и обозначения характерных точек. Снизу: спектр фононов в алмазе по данным неупругого рассеяния рентгеновских лучей. Различными символами представлены результаты разных авторов, пунктирные кривые — модельный расчёт. Показаны одновременно законы дисперсии вдоль разных направлений в импульсном пространстве. Из обзора [9].

к межатомному расстоянию¹, то пропадает связанное с сохранением квазиимпульса ограничение по отбору фононов в центре зоны Бриллюэна: волновой вектор рентгеновского фотона может быть порядка бриллюэновского.

Это означает, что при помощи неупругого рассеяния рентгеновского излучения можно изучать фононы во всей первой зоне Бриллюэна. Формально рассеяние с поглощением или испусканием фонона записывается аналогично комбинационному рассеянию оптического света, однако теперь становятся возможны процессы переброса и необходимо записывать закон сохранения казимпульса с учётом вектора обратной решётки. Для случая излучения фонона, например, получим: $\omega - \omega' = \Omega$, $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}$.

Технические сложности связаны с необходимостью различить сдвиг частоты рентгеновского фотона (характерная энергия ~ 10 кэВ) на величину порядка дебаевской энергии ($\sim 0,1$ эВ) или меньше. Это требует очень высокой степени монохроматичности излучения. А так как единственным способом монохроматизации рентгеновского излучения является брэгговская дифракция на кристалле, это требует наличия интенсивного источника (интенсивность дифракционного пика гораздо слабее интенсивности падающего пучка) и совершенных кристаллов для использования в монохроматоре и анализаторе.

В качестве интенсивного источника излучения в лучших современных установках используется синхротронное излучение: пучок релятивистских электронов движется в кольце синхротрона² (рисунок 10), его траектория искривляется магнитами или специальными магнитными системами. Так как движение по искривлённой траектории ускоренное, то при прохождении искривлённого участка электроны излучают электромагнитные волны. Подбором параметров системы магнитов и параметров пучка излучение может перестраиваться, обычно от

¹К рентгеновскому излучению относят фотоны с длиной волны от долей ангстрема до примерно 100 Å. Энергия рентгеновских фотонов от ~ 100 эВ до ~ 200 кэВ.

²Синхротронное излучение и рассеяние нейтронов являются примерами методов, когда результат ядерной физики становится инструментом физики конденсированного состояния. Ведущие центры, где развиваются эти методы, являются специализированными международными научными институтами, в которые приезжают для проведения своих исследований учёные из других лабораторий. Примером центра синхротронного излучения мирового уровня является ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), расположенный в Гренобле (Франция) [8]. Примером центра по нейтронной дифракции является ILL (Institute Laue-Langevin), также находящийся в Гренобле [10].

ультрафиолетовой области до рентгеновской. Синхротронное излучение не монохроматическое, для релятивистских электронов оно имеет острую диаграмму направленности и сильно поляризовано.

Некоторые детали методики неупругого рассеяния рентгеновского излучения и примеры исследований могут быть найдены, например, на сайте ESRF [8] (линии ID16 и ID28) и в обзоре [9]. Отметим здесь, что степень монохроматизации пучка (то есть разрешение по энергии) в лучших установках составляет менее 0,5 мэВ. Такое разрешение позволяет исследовать фононный спектр с очень высокой степенью разрешения, так как максимальная энергия фононов составляет обычно около 100 мэВ. Однако достижение такой степени монохроматичности требует применения высококачественных (часто многоступенчатых) монохроматоров, а длина пробега луча, необходимая чтобы развести близкие по энергии пучки с таким разрешением может достигать десятка метров.

Типичный пример данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей (исследуется кристалл алмаза) представлен на рис. 11. Здесь геометрией эксперимента зафиксировано изменение волнового вектора фотона, равное (в базисе обратной решётки) $\mathbf{Q} = (0, 0, 4, 2)$. В этом случае упругого рассеяния (подчиняющегося условию $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$) не наблюдается. Однако наблюдаются два смещённых примерно на ± 50 мэВ пика, связанных с рождением (правый) и поглощением (левый) фонона.

Интересно отметить, что относительные амплитуды этих пиков в точности соответствуют бозевской статистике: для поглощения фонона такой тепловой фонон должен присутствовать, поэтому амплитуда левого пика пропорциональна бозевскому фактору заполнения для фононов $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{E/T} - 1}$, а вот рождение фонона возможно всегда, но вероятность процесса с рождением фонона должна быть равна вероятности обратного процесса (с поглощением фонона, но при наличии одного «дополнительного» фонона), поэтому интенсивность правого пика пропорциональна $(\langle n \rangle + 1)$.

Таким образом, по этим данным мы можем сказать, что (возвращаясь в первую зону Бриллюэна) в кристалле алмаза существует возбуждение (в данном случае — фонон) с квазимпульсом (в базисе обратной решётки) $\mathbf{K} = (0, 0, 0, 2)$ и энергией 50 мэВ. По серии таких измерений может быть восстановлен закон дисперсии (рис. 11) в котором присутствует несколько акустических и оптических ветвей, соответствующих разным поляризациям колебаний решётки.

4.3. Неупругое рассеяние нейтронов

Неупругое рассеяние нейтронов является одним из наиболее мощных инструментов физики твёрдого тела при исследовании структур и колебаний кристаллов. Идея измерения аналогична неупругому рассеянию рентгеновских лучей: измеряется изменение направления движения нейтрона и изменение его энергии, эта передача импульса и энергии приписывается рождению квазичастицы в кристалле (фонона или другой квазичастицы). Единственным существенным отличием является то, что тепловой нейтрон является нерелятивистской частицей. Поэтому, например, для процесса с рождением фонона, законы сохранения будут выглядеть так:

$$\begin{aligned}\mathbf{k} &= \mathbf{k}' + \mathbf{K} + \mathbf{G} \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} &= \frac{\hbar^2 (k')^2}{2m} + \hbar\Omega\end{aligned}$$

то есть, зная направления движения падающего и рассеянного нейтронов и их энергии, можно определить энергию и квазиимпульс фонона.

Отметим, что при использовании нейтронов с дебройлевской длиной волны порядка межатомного расстояния (тепловых нейтронов) «закон сохранения квазиимпульса» разрешает рождение фонона (или другой квазичастицы) с большим волновым вектором: во многих случаях на практике наблюдается рождение квазичастиц во второй или третьей зоне Бриллюэна. При этом для случая фононов максимальная энергия (типично составляющая десятки миллиэлектронвольт, что соответствует дебаевской температуре в несколько сотен кельвин) оказывается сравнима с энергией теплового нейтрона, что приводит к большому относительному изменению энергии $\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E} \sim 1$. Это облегчает задачу анализа энергий рассеянных нейтронов и не требует такой высокой разрешающей способности спектрометра, как при неупругом рассеянии рентгеновского излучения. Рутинная точность определения энергии квазичастицы в современных установках по изучению неупругого рассеяния нейтронов составляет 0,1 . . . 0.5 мэВ. Также как и для синхротронного излучения, проведение экспериментов по рассеянию нейтронов требует специализированной инфраструктуры. Сейчас в мире действует около 10-15 центров нейтронного рассеяния мирового уровня, одними из лучших являются Институт Лауэ—Ланжевена (ILL, Institute Laue-Langevin) в Гренобле (Франция) [10], Институт Поля Шерера (PSI, Paul Scherer Institute) в Виллингене, Швейцария [11], центр ISIS (ISIS pulsed neutron and muon source at the Rutherford

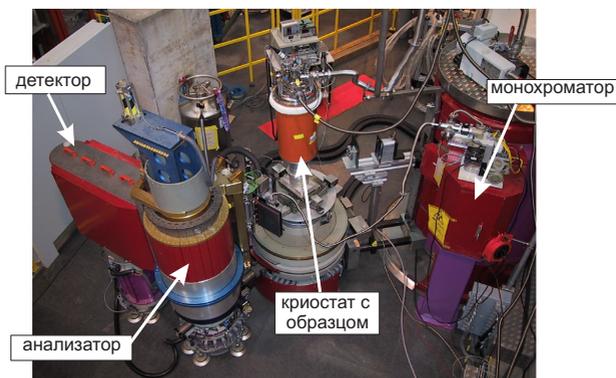
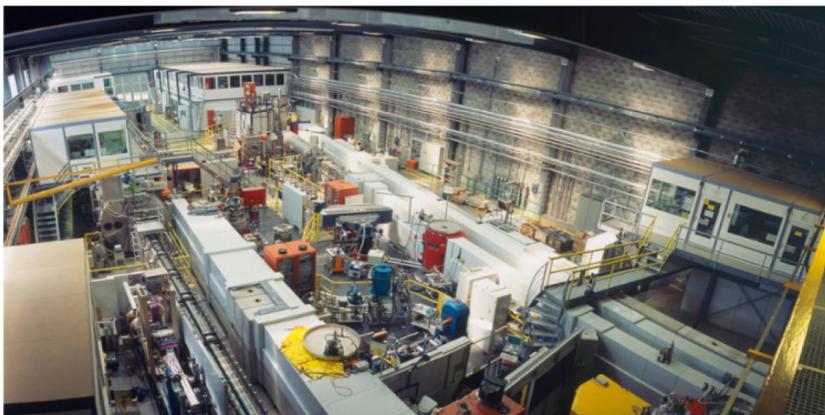


Рис. 12. Сверху: экспериментальный зал источника нейтронов SINQ Института Поля Шерера (PSI). Снизу: трёхосный дифрактометр TASP (Институт Поля Шерера). Основные элементы дифрактометра подписаны. С сайта [11].

Appleton Laboratory) в Великобритании [12] и источник нейтронов SNS в Национальной лаборатории Оак Ридж в США [13]. Эти центры, как правило, являются международными исследовательскими институтами, предоставляющими свою инфраструктуру¹ исследователям из других лабораторий (рис. 12).

Эксперимент может быть реализован по схеме трёхосного дифрактометра. Однако сам процесс получения тепловых нейтронов, их доведения до установки и измерения с ними оказывается сопряжён с большим числом трудностей, которые будут кратко описаны ниже.

Первопричиной этих трудностей является нейтральность нейтрона — движением нейтрона практически невозможно управлять и во многих случаях всё, что в силах экспериментатора — это «выбросить» из пучка все нейтроны, не удовлетворяющие его требованиям. Поэтому первым шагом является получение интенсивного пучка нейтронов.

¹Каждый центр включает в себя несколько пучковых линий (англ. beamline), по которым к установке отводится часть потока нейтронов. Эти линии оснащены специальным оборудованием (детекторами, монохроматорами), подходящим для решения некоторых задач. Кроме того в центре имеется некоторый набор оборудования общего применения (криостаты, магниты, насосы), которые могут устанавливаться по необходимости на разных линиях. Исследователи подают заявку на проведение своего исследования, и им выделяется некоторое количество времени (англ. beamtime) работы на определённой линии. Часто речь идёт о нескольких днях непрерывной работы. За выделенное время исследователи стараются выполнить свою программу измерений, после чего наступает очередь следующего проекта. В работе с оборудованием центра приезжим исследователям помогают отвечающие за работу конкретной линии учёные (англ. beamline scientist) и технический персонал центра.

Для этого либо строятся специализированные исследовательские реакторы,¹ либо нейтроны получают бомбардировкой мишени энергичными протонами из ускорителя². Реакторный источник мирового уровня используется в Институте Лауэ-Ланжевена [10], ускорительные источники мирового уровня находятся, например, в Институте Поля Шерера [11], центре ISIS [12], Национальной лаборатории Оак Ридж [13].

При каждом делении ядра в реакторе либо при каждом попадании протона в ядро-мишень образуется несколько нейтронов. Однако эти нейтроны имеют энергию ~ 100 МэВ (мегаэлектронвольт!). Для исследования дифракции или неупругого рассеяния на кристалле, как мы уже видели, оптимальной является дебройлевская длина нейтрона порядка межатомного расстояния, что соответствует энергиям в несколько десятков миллиэлектронвольт — на 9 порядков меньшей энергии! Для этого поток нейтронов от источника направляют в модератор — во многих случаях в качестве модератора используется танк с тяжёлой водой,³ где за счёт столкновений с другими ядрами нейтрон отдаёт избыток энергии и термализуется до равновесных тепловых энергий. Полученные таким образом тепловые нейтроны направляются к установкам. Этот пучок не монохроматичен, в качестве приближения

¹Требования к такому реактору существенно отличаются от требований к энергетическому реактору. Если в реакторах, используемых в производстве энергии, в идеале каждый нейтрон должен участвовать в продолжении цепной реакции, а выделяемая энергия обычно идёт на получение горячего пара, то для опытов по рассеянию нейтронов необходимо выводить из активной зоны как можно более интенсивный пучок нейтронов (а лучше несколько таких пучков для различных установок) и высокая температура активной зоны не нужна. Это требует компактной активной зоны реактора, и тепловая мощность оказывается небольшой. Например, тепловая мощность реактора Института Лауэ-Ланжевена около 60 МВт (тепловая мощность энергетического реактора РБМК-1000 около 3 ГВт), но при этом тяжёлая вода, используемая как замедлитель в этом реакторе, поддерживается при температуре всего 35°C, так что эта мощность просто уходит в окружающую среду.

²По-английски такой источник называется spallation source. Необходимая энергия протона около 1 ГэВ, при каждом попадании в свинцовое ядро-мишень в результате раскалывания ядра образуется ~ 30 нейтронов.

³Материал модератора должен включать лёгкие ядра, так как по законам механики в этом случае потеря энергии при столкновении нейтрона с ядрами будет происходить быстрее. Однако использование модератора с обычной водой неэффективно, так как у протонов достаточно большое сечение захвата нейтронов. Другим относительно лёгким и технологичным материалом является графит. Для получения «холодных» нейтронов в качестве модератора применяется жидкий дейтерий (температура кипения около 20 К).

можно считать, что нейтроны после модератора подчиняются максвелловскому распределению по энергии.

В монохроматоре и анализаторе может использоваться либо брэгговское отражение на высококачественных кристаллах (часто используется пиролитический графит или кремний), либо кинематическая фильтрация нейтронов в системе вращающихся дисков из поглощающего материала с прорезями (при заданной частоте вращения дисков проходят только нейтроны, для которых время пролёта между дисками равно времени, за которое последующий диск повернётся щелью на траекторию движения нейтрона). Кинематическая фильтрация становится возможна, так как скорость движения тепловых нейтронов невысока (составляет около 1 км/с)¹.

Для детектирования нейтронов используют разного типа счётчики. Задача опять оказывается осложнена электронейтральностью нейтрона, поэтому подбирают материал, который захватывает тепловые нейтроны с последующей ядерной реакцией с образованием заряженной частицы. Наиболее эффективными (для эксперимента желательнее детектировать каждый нейтрон) являются газовые счётчики, заполненные гелием-3. При захвате нейтрона происходит реакция $n + {}^3\text{He} \rightarrow {}^3\text{H} + {}^1\text{H} + 0,76 \text{ МэВ}$. Образующиеся энергичные ядра при торможении вызывают ударную ионизацию, производя ~ 10000 ионов и электронов. Прилагая к камере с газом разность потенциалов можно вызвать дрейф этих ионизованных частиц, приводящий к возникновению импульса тока в цепи. Если положительный электрод камеры сделать в виде тонкой нити, то вблизи этой нити напряжённость электрического поля будет высока и ускоренные этим полем электроны приводят к вторичной ударной ионизации, вызывая образование лавины зарядов. Лавинообразование позволяет увеличить чувствительность ещё примерно в 1000 раз, таким образом на каждый нейтрон образуется несколько миллионов заряженных частиц, дающих детектируемый импульс тока.

Подчеркнём, что на всём пути от источника к детектору нейтроны теряются: отсеиваются и поглощаются в различных фильтрующих и

¹При этом скорость движения нейтронов достаточно высока, чтобы на времени прохождения всего пути от источника до детектора (длина которого может составлять 100 метров) не учитывать конечность времени жизни свободного нейтрона (период полураспада около 700 с).

коллимирующих элементах. Плотность потока нейтронов после термализатора в лучших источниках составляет 10^{15} $1/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, плотность потока на образце (после монохроматора) типично составляет 10^8 $1/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, а на детекторе (после рассеяния на образце и отбора на анализаторе) в опытах по неупругому рассеянию наблюдается часто всего несколько отсчётов в секунду.

Наглядным примером применения метода неупругого рассеяния нейтронов является измерение фононного спектра в кристалле инертного газа аргона. Температура плавления аргона при атмосферном давлении около 83 К, аргон кристаллизуется в ГЦК решётку. Кристаллографический базис состоит из одного атома, поэтому есть только акустические фононные моды. Пример фононного спектра в твёрдом аргоне из работы [14] приведён на рис. 13. Экспериментальные данные получены сканированием по энергии рассеянных нейтронов (поворотом анализатора) при заданном векторе передачи импульса (зафиксированном угле поворота пучка). Обратите ещё раз внимание, что в реальных системах различаются скорости звука для акустических мод разной поляризации, и эти скорости звука анизотропны. Спектр фононов в аргоне был описан в модели, учитывающей взаимодействие не только ближайших соседей, но и следующих за ближайшими и следующих за ними атомов.

4.4. **Времяпролётная схема неупругого рассеяния нейтронов**

В заключение опишем кратко постепенно получающий всё большее развитие метод времяпролётной спектроскопии. Развитие этого метода стало возможно в связи с прогрессом вычислительной техники. Его идея заключается в использовании того факта, что нейтроны движутся не слишком быстро — при скорости порядка 1 км/с нейтрон преодолевает свой путь по установке (около 10 метров) за время 10 мсек. Это огромное время для современной электроники.

Метод времяпролётной спектроскопии наиболее естественно реализуется на ускорительных источниках нейтронов.¹ По принципу работы ускорителя протоны, бомбардирующие мишень, формируют короткие

¹Этот метод можно реализовать и на реакторном источнике, если прерывать пучок нейтронов поглощающими заслонками. По этому принципу работает один из инструментов Института Лауэ—Ланжевена. При этом, однако, выбрасывается большая часть потока нейтронов, что делает применение этого метода не всегда выигрышным.

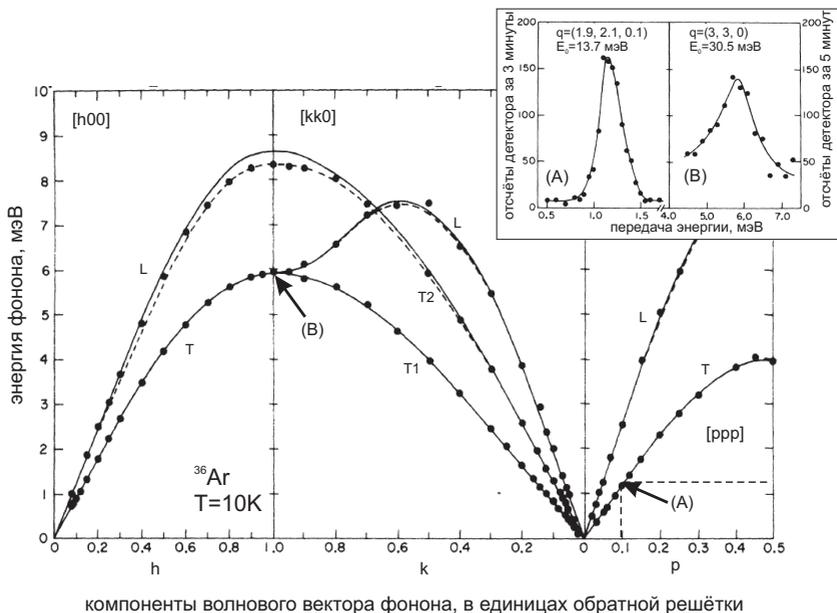


Рис. 13. Восстановленный по результатам эксперимента спектр фононов в кристалле аргона вдоль направлений [100], [110] и [111]. Символы — экспериментальные данные, кривые — модельное описание с учётом взаимодействия ближайших соседей, соседей следующих за ближайшими и следующих (третьих) соседей. Продольные и поперечные моды отмечены буквами L и T (T1 и T2), соответственно. На вставке: пример зависимости интенсивности отсчётов детектора от изменения энергии нейтрона при фиксированном изменении импульса нейтрона. Буквами (A) и (B) отмечены положения соответствующих точек на основном графике. На основе рисунков из статьи [14].

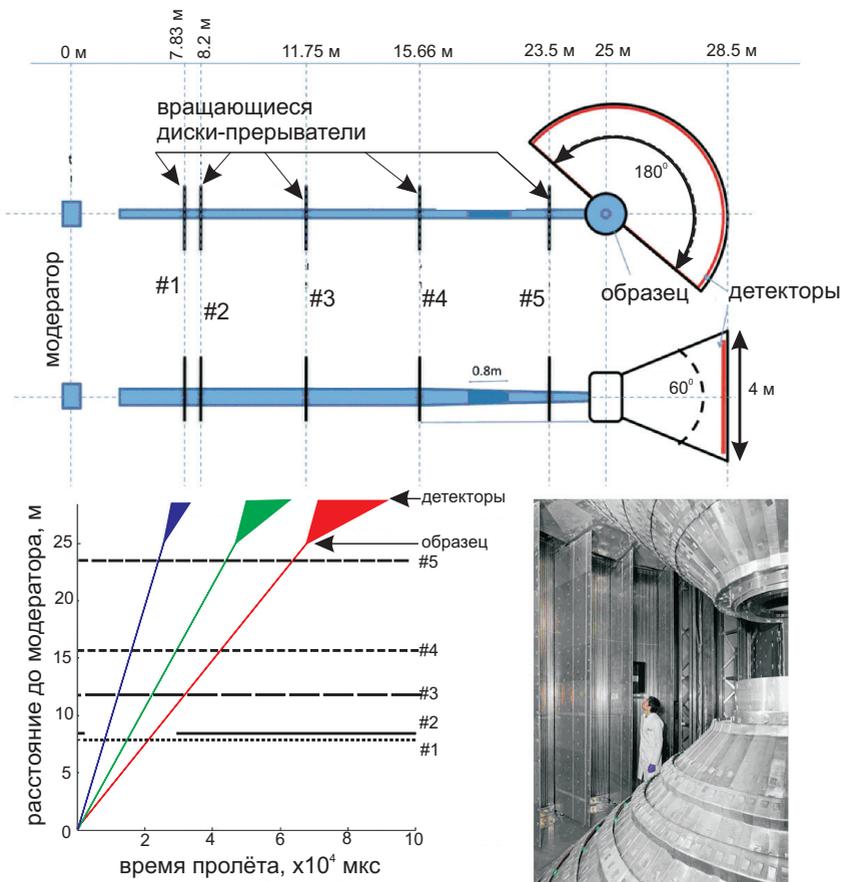


Рис. 14. Сверху: схема расположения прерывателей потока нейтронов и массива детекторов во времяпролётном спектрометре LET центра ISIS (Великобритания). Расстояния отсчитываются от модератора. Слева внизу: «мировые линии» нейтронных импульсов, проходящих через систему прерывателей. Пробелы в пунктирных линиях изображают моменты, когда соответствующий прерыватель открыт. Видно, что из одного пакета нейтронов на входе формируется три импульса монохроматических нейтронов (с энергиями около 5 мэВ, 1,5 мэВ и 0,7 мэВ), падающие на образец в разные моменты времени. Таким образом, рассеяние нейтронов с разными энергиями может наблюдаться в одном эксперименте. Снизу справа: фотография массива детекторов спектрометра LET. На основе рисунков из статьи [15].

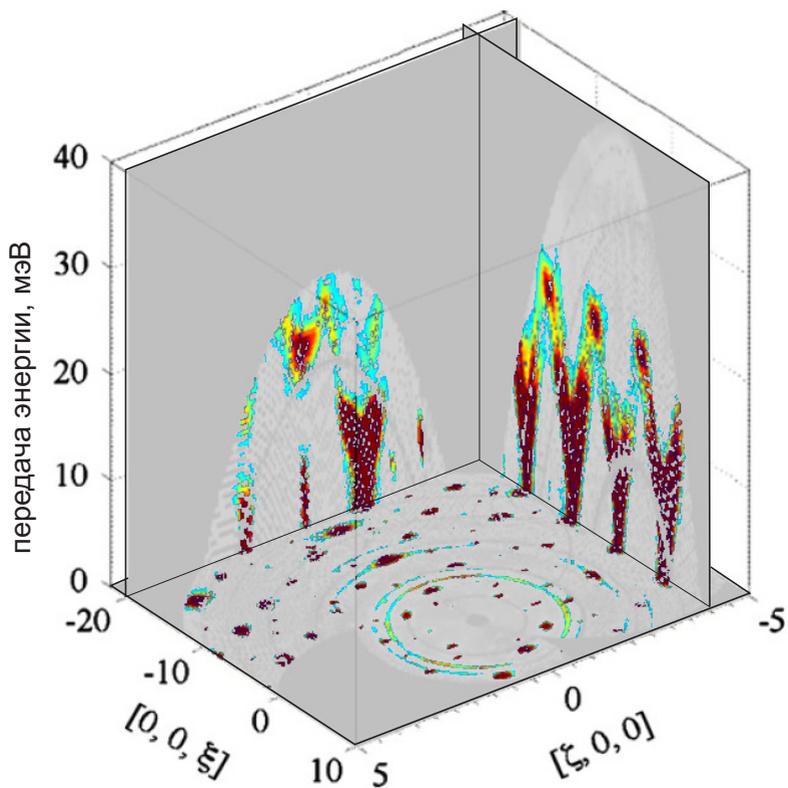


Рис. 15. Пример карты интенсивности рассеяния, полученной на монокристалле кальцита. Серая заливка соответствует фоновому уровню, интенсивность рассеяния нейтронов с данной передачей энергии и импульса показана градацией цвета (в электронной версии пособия красный цвет соответствует максимальной интенсивности). Вертикальные плоскости показывают фрагменты фононного спектра для фононов, распространяющихся в направлениях a^* и c^* , горизонтальный «срез» с нулевой передачей энергии соответствует упругим процессам и содержит картину брэгговских пиков. На основе рисунка из статьи [15].

пакеты. Поэтому и нейтроны рождаются импульсами, длительность импульса составляет около одной микросекунды (данные для источника SNS Национальной лаборатории Оак Ридж, США [13]). Для тепловых нейтронов основная доля длин волн приходится на интервал от 2 до 10 Å, из-за этого размытия по длинам волн и скоростям движения нейтронов на измерительной станции на расстоянии около десяти метров от источника этот импульс «растянется» на несколько десятков микросекунд — интервал времени гораздо больший длительности начального импульса. При этом на станцию сначала придут самые быстрые нейтроны, затем более медленные. То есть, при помощи прерывателя потока нейтронов (поглощающей заслонки, англ. chopper), согласованного с импульсами ускорителя, из этого растянувшегося шнура можно буквально «вырезать» нейтроны, энергия (скорость) и импульс (направление движения) которых точно известны, а также точно известно время прохождения этими нейтронами прерывателя (рисунок 14).

Если теперь установить за образцом массив детекторов и фиксировать время попадания каждого нейтрона, прошедшего через образец, в определённый детектор, то, так как все расстояния в установке известны, по времени попадания в детектор мы можем определить скорость, с которой двигался нейтрон после рассеяния (то есть его энергию), а по положению того детектора, в который нейтрон попал, определить изменение вектора импульса нейтрона. И, следовательно, мы можем вычислить передачу энергии и импульса при рассеянии — именно ту информацию, которая нас интересует.

Подчеркнём, что в этом опыте действительно фиксируется каждый нейтрон (напомним, что типичный поток после монохроматора измеряется миллионами штук в секунду) в течение эксперимента, который может длиться несколько дней.¹ Получающиеся объёмы первичных данных измеряются часто терабайтами и требуют дополнительного статистического анализа. После обработки этих данных можно получить спектр квазичастиц, распространяющихся в образце. Так как в ходе эксперимента автоматически фиксируются и упругие процессы рассеяния, то полученные данные содержат и брэгговскую картину дифракции (см. рисунок 15).

¹Для сравнения, в экспериментах на Большом адронном коллайдере в режиме реального времени обрабатывается 600 миллионов событий в секунду [16], что, видимо, является близким к пределу на данный момент.

Подробное описание нейтронного спектрометра такого типа, установленного в центре ISIS (Великобритания) опубликовано в работе [15]. На рис. 14 показана схема формирования импульса нейтронов и характерные времена и размеры установки, а также «мировые линии» нейтронных импульсов в спектрометре. На рис. 15 приведён пример полученных на времяпролётном спектрометре экспериментальных данных.

Литература

1. Ч. Киттель, Введение в физику твёрдого тела, Москва: Наука, 1978.
2. Neutron scattering lengths and cross sections, Neutron News, 3 (29-37) (1992)
3. Chris Jones website,
<http://minerva.union.edu/jonesc/scientificphotos%202010.htm>
4. Синхротронный источник DIAMOND,
<http://www.diamond.ac.uk/Beamlines/Engineering-and-Environment/I12/applications/diffraction.html>
5. C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances, Physical Review, 83, 333 (1951)
6. G. B. Benedek and K. Fritsch, Brillouin scattering in cubic crystals, Physical Review, 149, 647(1966)
7. Минералогический музей имени А. Е. Фирсмана РАН,
<http://www.fmm.ru/>
8. Сайт Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле, <http://www.esrf.fr>
9. Eberhard Burkel, Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering, Reports on Progress in Physics, 63, 171(2000)
10. Сайт Института Лауэ-Ланжевена (ILL) в Гренобле,
<http://www.ill.eu/>
11. Сайт Института Поля Шерера (PSI) в Виллингене,
<http://www.psi.ch>

12. Сайт центра ISIS в Великобритании <http://www.isis.stfc.ac.uk>
13. Сайт Neutron Sciences, Oak Ridge National Laboratory Homepage, <http://neutrons.ornl.gov>
14. Y. Fujii, N. A. Lurie, R. Pynn, G. Shirane, Inelastic neutron scattering from solid ^{36}Ar , Physical Review B, 10, 3647 (1974)
15. R. I. Bewley, J. W. Taylor, S. M. Bennington, LET, a cold neutron multi-disk chopper spectrometer at ISIS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 637, 128 (2011)
16. Сайт <http://lhc-machine-outreach.web.cern.ch/lhc-machine-outreach/collisions.htm>

Учебное издание

Составители:
Глазков Василий Николаевич

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Редактор *Л. В. Себова*. Корректор *О. П. Котова*.

Подписано в печать 15.06.2015. Формат 60 × 84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,9. Уч.-изд. л. 1,7. Тираж 400 экз. Заказ .

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
Тел. +7(495)408-5822, +7(499)744-6512. E-mail: rio@mail.mipt.ru

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
Тел. +7(495)408-8430. E-mail: polygraph@mipt.ru