

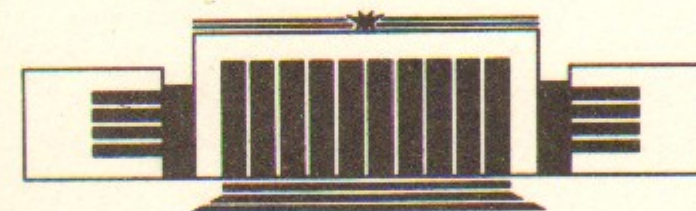


29
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

В.А. Чернов, С.В. Мытниченко, М.А. Шеромов

**АНИЗОТРОПИЯ СЕЧЕНИЯ
РЕНТГЕНОВСКОГО РАМАНОВСКОГО
РАССЕЯНИЯ В ГРАФИТЕ**

ПРЕПРИНТ 89-129



НОВОСИБИРСК

Анизотропия сечения
рентгеновского рамановского рассеяния
в графите

В.А. Чернов, С.В. Мытниченко, М.А. Шеромов

Институт ядерной физики
630090, Новосибирск 90, СССР

АННОТАЦИЯ

Была обнаружена анизотропия дифференциального сечения рентгеновского рамановского рассеяния на высокоупорядоченном пирографите (HOPG). Наиболее сильно этот эффект наблюдается вблизи порога возбуждения рамановского рассеяния. Изменения формы и энергетического положения края рамановской полосы объясняются зависимостью вклада π^* и σ^* вакантных электронных состояний в дифференциальное сечение рассеяния от направления импульса, переданного возбужденному $1s$ -электрону. Таким образом, спектроскопия неупругого рентгеновского рамановского рассеяния дает, подобно поляризационной спектроскопии поглощения, информацию о пространственном распределении электронных вакантных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

Обычно под рамановским рентгеновским рассеянием подразумевается процесс неупругого рассеяния фотонов на атомах, сопровождающийся одновременным переходом основного электрона на незанятые орбитали и в континуум. Это рассеяние неоднократно изучалось с помощью обычной рентгеновской аппаратуры с использованием рентгеновских трубок [1]. Однако, ввиду малости сечения этого процесса, плохого разрешения по энергии, а также наложения комптоновского профиля на рамановскую полосу, детально это явление не было исследовано. Использование синхротронного излучения для исследования этого процесса дает возможность решить эту задачу.

ТЕОРИЯ

Впервые достаточно строгое теоретическое объяснение рамановского рентгеновского рассеяния было предложено Y. Mizuno и Y. Ohmura [2] в 1967 году. Они показали, что рамановское рассеяние наиболее отчетливо будет наблюдаться при выполнении следующих условий:

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_2| a \ll 1, \quad \hbar\omega_1 \gg E_i, \quad (1)$$

где a — средний радиус волновой функции основного электрона; \vec{k}_1

и \vec{k}_2 — волновые векторы падающего и рассеянного фотонов, соответственно; ω_1 — частота падающего рентгеновского излучения; E_i — энергия связи основного электрона.

В этом случае выполняется дипольное приближение, и дифференциальное сечение рамановского рентгеновского рассеяния на остовных электронах пропорционально

$$\sigma(\omega, \theta) \sim \vec{k} T(\omega) \vec{k},$$

$$T(\omega_1 - \omega_2) = \sum_f \langle i | \vec{r} | f \rangle \langle f | \vec{r} | i \rangle \delta(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - E_f + E_i), \quad (2)$$

$$\langle i | \vec{r} | f \rangle = \int \psi_f^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r},$$

где $\sigma(\omega, \theta)$ — сечение рамановского рассеяния фотонов, имеющих частоты $d\omega_2$, в телесный угол $d\Omega$; θ — угол рассеяния, \vec{k} — единичный вектор переданного импульса; E_f — энергия электрона в конечном состоянии; $\psi_i(\vec{r})$ и $\psi_f(\vec{r})$ — волновые функции электрона в начальном и конечном состояниях, соответственно. В матрице T суммирование проводится по вакантным состояниям с волновыми функциями $\psi_f(\vec{r})$ и энергиями E_f .

С другой стороны, сечение фотопоглощения $\sigma_{ph}(\omega, \vec{k})$ в дипольном приближении ($ka \ll 1$) пропорционально выражению

$$\sigma_{ph}(\omega) \sim \omega \vec{e} T(\omega) \vec{e}, \quad (3)$$

где \vec{e} — единичный вектор поляризации падающего фотона; ω и \vec{k} — его частота и волновой вектор, соответственно.

Таким образом, в случае рамановского рассеяния, вектор переданного импульса играет ту же роль, что и вектор поляризации в спектроскопии поглощения. Следует особо отметить, что эта аналогия верна только в случае сильной степени локализации атомных орбиталей [3], т. е. выполнения условия (1). Более того, в общем случае сечения фотопоглощения и рассеяния представляют различные элементы матрицы T .

ТЕХНИКА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью исследования зависимости сечения рамановского рассеяния от направления вектора переданного фотоэлектронного импульса в январе-феврале 1989 года был поставлен эксперимент (рис. 1) с использованием синхротронного излучения накопителя

ВЭПП-3. Для получения первичного монохроматизированного пучка была использована станция рентгеновской дифрактометрии [4] с фокусирующим в горизонтальной плоскости асимметричным кристаллом Si(111). Пучок в точке фокуса на выходе первичного монохроматора имел размеры: 8 мм по вертикали и 1.0 мм по горизонтали. Энергия первичных фотонов была 7.7 кэВ. Вторич-

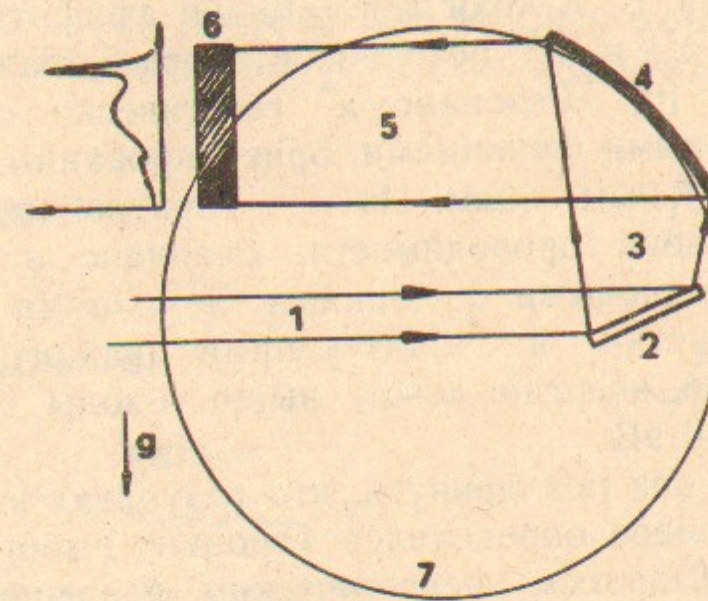


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента: 1 — первичный монохроматизированный пучок; 2 — образец; 3 — рассеянное излучение; 4 — кристалл-анализатор; 5 — регистрируемое излучение; 6 — детектор; 7 — круг Роуленда.

ный спектрометр был построен по схеме Иоганна. В качестве кристалл-анализатора был использован кварц (1340). Спектр неупруго рассеянных фотонов регистрировался с помощью однокоординатного детектора ОД-2 [5]. Диапазон одновременной регистрации спектра неупруго рассеянных фотонов составлял 730 эВ. Угол рассеяния фотонов на образце был равен 90° .

Образцом являлся кусок высокоупорядоченного пирографита, имевший размеры $50 \times 30 \times 2$ мм. Мозаичность не превышала 1° . Погрешность выставления образца по углу была равна 5° .

Высокоупорядоченный пирографит является очень удобным объектом для наблюдения зависимости сечения рамановского рассеяния от направления переданного 1s-электронного импульса. Дело в том, что высокоупорядоченный пирографит (НОРГ) представляет собой мелкокристаллические чешуйки, лежащие параллельно их базовым плоскостям, в то время как взаимная ориентация чешуек в плоскости хаотична. Усредненное таким образом сечение рамановского рассеяния, должно выражаться следующей формулой:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\parallel}(\omega) \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp}(\omega) \sin^2 \alpha, \quad (4)$$

где α — угол между векторами \vec{k} и \vec{c} , \vec{c} — базисный вектор решетки графита, перпендикулярный базовым плоскостям. А $\sigma_{\parallel}(\omega)$ и $\sigma_{\perp}(\omega)$ сечения рамановского рассеяния для параллельной и ортогональной ориентации векторов \vec{k} и \vec{c} , соответственно.

Кроме того, к настоящему времени, электронное строение графита подробнейшим образом изучено как экспериментально, так и теоретически. Спектр S K -края поглощения графита состоит из двух интенсивных π^* и σ^* резонансов формы наложенных на спектр континуума [6]. Резонанс π^* генетически связан с $2p_z$ электронными волновыми функциями, ориентированными перпендикулярно к гексагональным слоям. Из этих электронов формируется полузаполненная π -зона проводимости. Резонанс σ^* генетически связан с $2p_x, 2p_y$ волновыми функциями, лежащими в плоскости гексагональной решетки и образующими вакантную σ -зону. Вакантная σ -зона по энергии лежит выше π -зоны проводимости приблизительно на 10 эВ.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что результат нашего эксперимента в большой мере определялся хорошим выбором образца. Это условие накладывалось энергетическим разрешением нашей установки (6 эВ). Поэтому необходимо было, чтобы интегральная сила осциллятора перехода основного электрона на вакантную орбиталь была сравнима по величине с интегральной силой осцилляторов переходов на участок континуума с шириной 6 эВ. Кроме того, симметрия тензора T в выражении (2) должна иметь вид сильно анизотропного эллипсоида. Высокоупорядоченный пирографит удовлетворяет всем этим условиям.

Условия нашего эксперимента полностью удовлетворяют условиям дипольного приближения (1). Энергия падающих фотонов (7.7 КэВ) много больше энергии связи $1s$ -электронов атомов углерода (286 эВ). Произведение $|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|a$ равно значению 0.5, значение среднего радиуса $1s$ -орбитали углерода было оценено исходя из водородоподобного приближения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан типичный спектр неупруго рассеянных образцом фотонов. Узкая линия с шириной на полувысоте 6 эВ соответствует упруго рассеянным фотонам (пик Рэля). Энергия этого пика, для удобства отсчета разности энергий падающего и

рассеянного фотонов, принята равной нулю. За этим пиком начинается широкая куполообразная кривая с максимумом на 110 эВ, энергия этого максимума хорошо согласуется с рассчитанной по формуле Комптона. На «хвосте» комптоновского профиля отчетливо видна слабая полоса рамановского спектра фотонов, неупруго рассеянных на $1s$ -электронах углерода. Порог возникновения этой полосы находится на энергии 286 эВ, что хорошо согласуется с энергией связи $1s$ -электронов углерода в графите.

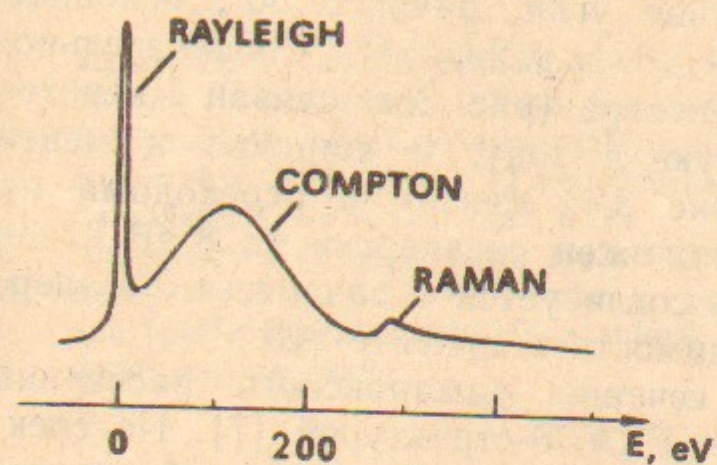


Рис. 2. Общий вид получаемого спектра графита.

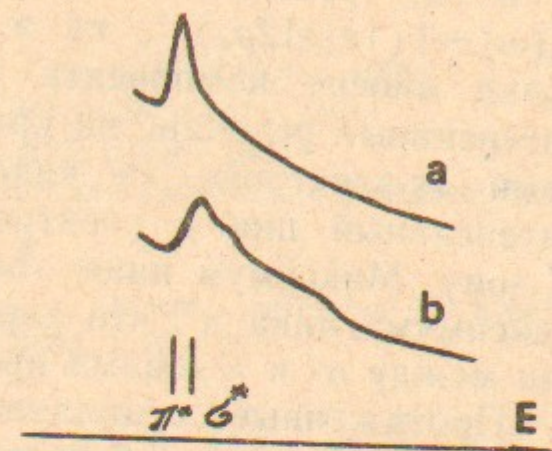


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния при различных углах ориентации образца относительно переданного импульса. Угол между \vec{k} и \vec{c} равен 15° (а), 80° (б).

На рис. 3 показан профиль спектра рамановского рассеяния для двух различных ориентаций образца по отношению к вектору \vec{k} переданного импульса. В первом варианте образец был сориентирован таким образом, что базисный вектор \vec{c} решетки графита, расположенный перпендикулярно гексагональным слоям, составлял угол 15° с вектором \vec{k} переданного импульса (рис. 3,а). Во втором варианте этот угол был равен 80° (рис. 3,б). Спектры приведены без вычитания фона от комптоновского профиля. Кроме того, спектры были сглажены методом сплайновой интерполяции.

Как видно из рис. 3,а, спектр образца с углом между \vec{c} и \vec{k} равным 15° , обнаруживает сильно выделенный резонансный пик в самом начале рамановской полосы. Сразу после пика и далее спектр гладко спадает без каких-либо осцилляций. Спектр образца

с углом между \vec{c} и \vec{k} равным 80° (рис. 3,б), имеет гораздо менее интенсивный пик с большей шириной по сравнению с пиком спектра 3,а. Максимум этого пика смещен относительно максимума спектра 3,а на 8 эВ в область больших энергий. Кроме того, за этим пиком наблюдаются слабые протяженные осцилляции интенсивности рамановской полосы.

Различная форма спектров 3,а и 3,б объясняется разным вкладом вакантных атомных $2p$ -орбиталей в сечение рамановского рассеяния (см. (2) и (4)). Если в случае угла между направлениями \vec{c} и \vec{k} , равного 15° , основной вклад вносит компонента $\sigma_{||}(\omega) \sim |\langle 1s|z|2p_z\rangle|^2$, то в случае угла, равного 80° , основной вклад вносит компонента $\sigma_{\perp} \sim |\langle 1s|x,y|2p_{x,y}\rangle|^2$. Следовательно, интенсивный резонанс на краю спектра (рис. 3,а) связан с переходами $1s$ -электрона на вакантную π^* -зону, а широкий и менее интенсивный пик в спектре (рис. 3,б) связан с переходами на σ^* -зону. Максимум пика σ^* расположен по энергии на 8 эВ выше максимума пика π^* , что хорошо согласуется с разностью по энергии между σ - и π -зонами проводимости в графите (10 эВ).

Протяженные осцилляции сечения рамановского рассеяния видимые в спектре 3,б являются EXAFS-структурой [7]. На спектре 3,а не наблюдается подобной структуры. Это легко объяснить, если учесть что ближайшие расстояния между атомами углерода в плоскости гексагональных слоев намного короче соответствующих расстояний в направлении, перпендикулярном этим слоям (1.42 и 3.35 Å, соответственно). Поэтому период EXAFS-осцилляций, в первом приближении обратно пропорциональный квадрату этих расстояний, в пять раз больше при ориентации вектора переданного импульса вдоль гексагональных слоев по сравнению со случаем перпендикулярной ориентации. С учетом конечности разрешения по энергии в нашем эксперименте (6 эВ), EXAFS-осцилляции видны только на спектре 3,б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью обнаружения анизотропии сечения рамановского рентгеновского рассеяния, был проведен эксперимент по его наблюдению на образце высокоупорядоченного пирографита (HOPG). Эксперимент показал сильные изменения формы рамановской полосы, зависящие от направления вектора переданного

$1s$ -электрону импульса относительно пространственной ориентации вакантных орбиталей. Форма полос рамановского рассеяния, в пределах разрешения по энергии нашего эксперимента, похожа на спектры K -края фотопоглощения. При этом вектор переданного импульса в спектрах рамановского рассеяния играет роль вектора поляризации в спектрах поглощения. Аналогичная ориентационная зависимость наблюдается в EXAFS-области спектра рамановского рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suzuki T., Nagasawa H. J. Phys. Soc. Japan, 1975, v.39, p.1579—1585.
2. Mizuno Y., Ohmura Y. J. Phys. Soc. Japan, 1967, v.22, p.445—449.
3. Kuriyama M. Acta Crystallographica, 1971, v.A27, p.634—647.
4. Попов А.Н. и др. В кн.: 12 Европейский кристаллографический конгресс: Тезисы докладов.—Москва, 1989, с.214.
5. Aultchenko V.M. et al. NIM, 1983, v.208, p.443—444.
6. Rosenberg R.A., Love P.J., Rehn V. Proc. of an Intern. Conference on EXAFS and Near Edge Structure III, Stanford, July, 1984, p.70—72.
7. Будет опубликовано.

В.А. Чернов, С.В. Мытниченко, М.А. Шеромов

**Анизотропия сечения
рентгеновского рамановского рассеяния
в графите**

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

работа поступила 18 сентября 1989 г.
Подписано в печать 25.09. 1989 г. МН 10368
Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 1,1 печ.л., 0,9 уч.-изд.л.
Тираж 260 экз. Бесплатно. Заказ № 129

*Набрано в автоматизированной системе на базе фото-
наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и
отпечатано на ротапинтере Института ядерной физики
СО АН СССР,
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.*