

На правах рукописи

Антоненко Алексей Алексеевич

**ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕЗОНАНСНОЙ  
ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Москва - 2009

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета  
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Овчинникова Елена Николаевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Манцызов Борис Иванович

доктор физико-математических наук  
Ткаль Валерий Алексеевич

Ведущая организация: Институт кристаллографии РАН  
им. А.В.Шубникова

Защита состоится 16 сентября 2009 г. в 15-30 на заседании Диссертационного  
Совета Д.501.002.01 в Московском Государственном университете по адресу:  
119991, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В.Ломоносова,  
физический факультет, ауд. ЮФА

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан «15» июня 2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д.501.002.01  
кандидат физико-математических наук

Т.В.Лаптинская

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Изучение атомно-кристаллической структуры и ее искажений, магнитной структуры и электронных состояний являются важнейшими задачами физики твердого тела, поскольку эти характеристики определяют основные физические свойства материалов. В последние два десятилетия для исследования структуры и свойств материалов широко применяется синхротронное излучение, обладающее высокой яркостью и поляризацией. На базе синхротронного излучения развились многочисленные экспериментальные методы, самые эффективные из которых используют энергии падающего излучения, близкие к краям поглощения атомов в веществе. Особое место занимает изучение «запрещенных» отражений, в которых нерезонансный вклад подавлен, а их энергетический спектр отражает расщепление валентных электронных состояний из-за взаимодействия с кристаллическим полем, спин-орбитального взаимодействия и других причин. К настоящему времени изучены запрещенные рефлексы в нескольких десятках кристаллов. Во всех случаях «запрещенные» отражения были вызваны какой-либо одним фактором (магнитное упорядочение, локальная анизотропия восприимчивости и др.). Однако, в последнее время появляется все больше исследований, где для возникновения «запрещенных» рефлексов существует две и более причин. В этих случаях интерференция излучения, рассеяние которого связано с разными анизотропными факторами, оказывает существенное влияние на энергетическую и азимутальную зависимости «запрещенного» отражения. Интерпретация экспериментальных данных представляет собой весьма сложную задачу и требует развития теории, адекватно описывающей форму наблюдаемых спектров. Поэтому развитие теоретических представлений о резонансном взаимодействии синхротронного излучения с кристаллами, в которых существует несколько причин, вызывающих существование

«запрещенных» отражений, является весьма актуальным. Вопрос этот еще недостаточно изучен, и является предметом настоящей диссертационной работы.

### **Цель работы:**

Целью настоящей работы являлось изучение «запрещенных» (чисто резонансных) рефлексов, энергетическая и азимутальная зависимости которых обусловлены резонансным рассеянием рентгеновского излучения в присутствии нескольких анизотропных факторов.

В диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. Рассмотреть вопрос об интерференции резонансного и нерезонансного рассеяния рентгеновского излучения. Путем сопоставления теоретических расчетов с предоставленными экспериментальными данными о запрещенном рефлексе 222 в кристалле германия получить значение абсолютной величины и фазы резонансного вклада в атомный фактор.
2. Изучить вопрос о возможности выделения «комбинированного» вклада в резонансный атомный фактор из анализа азимутальной зависимости запрещенных рефлексов. Выделить «комбинированный» вклад в «запрещенный» рефлекс 002 в кристалле  $\text{HoFe}_2$ .
3. Исследовать вопрос об интерференционной структуре энергетической зависимости «запрещенных» отражений в кристаллах, где резонансные атомы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции и рассмотреть возможность разделения вкладов от обеих позиций.
4. Изучить интерференционную структуру «запрещенных» рефлексов типа  $h00$ ,  $h=2n+1$  в кристалле  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . Выполнить численное моделирование энергетических спектров рефлексов 300, 500, 700 и 710. Разделить резонансные вклады, соответствующие двум неэквивалентным позициям железа.

## **Научная новизна**

Основные существенно новые результаты состоят в следующем:

1. Впервые изучен «запрещенный» рефлекс (222 в кристалле Ge), который обусловлен одновременно нерезонансным и резонансными вкладами в структурный фактор.
2. Из сопоставления расчетов с экспериментальными данными определена абсолютная величина и фаза резонансного вклада в структурный фактор отражения 222 в кристалле Ge.
3. Установлено, что асимметрия азимутальной зависимости «запрещенного» рефлекса 002 в  $\text{HoFe}_2$  обусловлена «комбинированным» вкладом в резонансную часть структурной амплитуды.
4. Впервые изучены свойства «запрещенных» отражений, обусловленных резонансными вкладами от атомов неэквивалентных позиций.
5. Показано, что рентгеновское излучение, рассеянное резонансным образом на атомах железа в кристаллографически неэквивалентных положениях ортобората железа интерферирует конструктивно в рефлексах 300 и 500, но интерференция является деструктивной для рефлекса 700. Путем численного моделирования разделены вклады от двух позиций железа в главные пики энергетического спектра.
6. Установлено, что азимутальная зависимость «запрещенных» рефлексов в ортоборате железа меняется с энергией, что является результатом сложной интерференции диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного резонансного рассеяния рентгеновского излучения на кристаллографически неэквивалентных атомах железа.

## **Практическая значимость работы**

Полученные в диссертации результаты дают возможность развития теоретических и экспериментальных методов электронных свойств кристаллов на основе резонансной дифракции синхротронного излучения.

Практически могут быть использованы:

- метод определения абсолютной величины и фазы резонансного вклада в атомный фактор из интерференционной структуры чисто резонансных рефлексов;

- метод разделения вкладов в чисто резонансные рефлексы от различных кристаллографически неэквивалентных позиций.

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, могут быть использованы (и уже используются) в работе станций синхротронного излучения, позволяющих вести работы по резонансной дифракции мессбауэровского и рентгеновского излучения в кристаллах (Курчатовский источник СИ, синхротрон DIAMOND, Англия, синхротрон ESRF, Франция; синхротрон SPRING-8, Япония); при подготовке курсов лекций по синхротронному излучению.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Метод определения абсолютной величины и фазы резонансного вклада в атомный фактор из интерференционной структуры чисто резонансных рефлексов в германии.

2. Вывод о возможности наблюдения «комбинированного» вклада в чисто резонансные рефлексы в магнитных кристаллах из асимметрии азимутальной зависимости рефлекса;

3. Вывод о возможности разделения резонансных вкладов структурную амплитуду, отвечающих кристаллографически неэквивалентным позициям железа в ортоборате железа путем изучения серии чисто резонансных рефлексов типа  $h00$ ,  $h=2n+1$ .

4. Заключение о существовании быстро меняющейся с энергией азимутальной зависимости рефлексов  $h00$ ,  $h=2n+1$  в предкраевой области энергий, возникающей в результате сложной интерференции диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного резонансного рассеяния рентгеновского излучения на кристаллографически неэквивалентных атомах железа.

### **Апробация работы:**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах:

- 23d European Crystallographic Meeting, Leuven, Belgium, August 2006, page s66;
- Fifth International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science. Chicago. Illinois. 2006, page SRMS5-140.
- Первая международная научная школа-семинар ``Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)" (май 2007 г., Великий Новгород, Россия);
- VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов ``РСНЭ-2007" (2007 г., Москва, Россия);
- XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2008).- Osaka, Japan, 23-31 August 2008.

### **Публикации**

Основные результаты работы опубликованы в 8 печатных работах: 3 статья в рецензируемых журналах и 5 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

### **Личный вклад автора**

Автор настоящей работы принимал непосредственное участие в разработке теоретических подходов к решению поставленных задач и обработке экспериментальных данных. Численное моделирование энергетических спектров отражений 222 в Ge, 002 в  $\text{HoFe}_2$ , h00 в  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  выполнено автором лично.

### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков и 1 таблицу, и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 119 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором по теме диссертации. Она состоит из семи частей. В первой изложены основы теории резонансного взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Основной величиной, которая используется для описания рассеяния в рентгеновском диапазоне частот, является атомный фактор. При энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов в исследуемом веществе, этот фактор становится тензорной величиной, резонансным образом зависящей от энергии. В различных теоретических работах конца прошлого и начала настоящего столетий используются различные способы описания тензорного атомного фактора, одним из которых является его феноменологическое описание в виде суммы изотропной, диполь-дипольной, диполь-квадрупольной, квадруполь-квадрупольной и т.д. частей.

Во 2-6 разделах первой главы приводится обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию «запрещенных» отражений, возникающих при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения. Причиной их возникновения являются анизотропные свойства тензорного атомного фактора, обусловленные расщеплением электронных состояний выше уровня Ферми из-за влияния кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия, орбитального упорядочения и других факторов. Наиболее хорошо изученными являются диполь-дипольные отражения, которые являются наиболее сильными и наблюдались в нескольких десятках кристаллов. Однако, если диполь-дипольный вклад в тензорный атомный фактор не снимает погасание брэгговских отражений, они могут появиться благодаря вкладам более высоких порядков в тензорный атомный фактор, а также нескольким анизотропным факторами, тепловыми



колебаниям и другим причинам, которые являются предметом рассмотрения разделов 2-6 главы 1.

В разделе 7 главы 1 приводится обзор методов, применяемых для численного моделирования энергетических спектров «запрещенных» отражений. Рассматриваются особенности некоторых компьютерных программ, применимых для моделирования спектров резонансного поглощения и отражения рентгеновского излучения, обсуждаются их преимущества и недостатки.

**Вторая глава** диссертации посвящена изучению интерференции нерезонансного и резонансного рассеяния рентгеновского излучения при энергиях падающего излучения, близких к К-краю поглощения, на примере отражения 222 в кристалле германия.

Рефлекс 222 в кристалле германия запрещен частными правилами погасаний пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ , но разрешен общими. Поэтому даже в нерезонансной области он является слабо разрешенным вследствие асимметрии электронной атомной плотности и ангармонизма колебаний атомов [1-2]. Нерезонансный структурный фактор рефлекса 222 был ранее неоднократно измерен экспериментально и составляет при комнатной температуре +1.02 электронов на элементарную ячейку, т.е. примерно 0.128 электрона на атом. Однако, как было показано в работах [3-4], структурные факторы брэгговских рефлексов типа  $hkl$ ,  $h+k+l=4n+2$  в кристалле германия могут содержать резонансные вклады: диполь-квадрупольный и индуцированный тепловыми колебаниями диполь-дипольный (термоиндуцированный). Последний обусловлен искажениями тетраэдрической симметрии окружения атомов вследствие тепловых смещений атомов. До настоящего времени отражения 002 и 006 были подробно исследованы несколькими научными группами как при комнатной температуре [5,6], так и в широком температурном интервале [7]. Структурный фактор отражения 222 должен содержать как нерезонансный,

так и резонансный вклады, причем их интерференция должна проявляться в особенностях формы энергетического спектра.

Для понимания физики резонансного рассеяния важно уметь измерять не только абсолютную величину, но и фазу резонансной амплитуды рассеяния; обе они сильно меняются с энергией. Определить их можно из интерференции с уже известным каналом рассеяния, например, нерезонансным.

Эксперимент по наблюдению брэгговских рефлексов 600 и 222 в германии вблизи К-края поглощения при комнатной температуре был выполнен на станции на станции "Прецизионная рентгеновская оптика" (ПРО) группой Э.Х.Мухамеджанова на канале 6.6 Курчатова источника синхротронного излучения (СИ). Измерения рефлекса 600 показали хорошее совпадение с результатами, измеренными ранее [5-7]. Отражение 222 было измерено впервые, и в отличие от рефлекса 006, его энергетический спектр имеет вид провала. Измерения проводились при комнатной температуре.

Структурный фактор рефлекса 222 может быть представлен в виде:

$$I(222) \sim \frac{1}{\mu(E)} [F_0(222) + F_{jk}^{TMl}(E) + F_{jk}^{dq}(E)] \quad (1)$$

где  $F_0(222) = +1.02$  - структурный фактор нерезонансного рассеяния,  $F_{jk}^{TMl}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dd}(222)$  - термоиндуцированный вклад в резонансную часть структурного фактора,  $F_{jk}^{dq}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dq}(222)$  - диполь-квадрупольный вклад. Важно отметить, что при сопоставлении расчетной и экспериментальной кривых для рефлекса 600 существенна только их форма, так как из эксперимента известна лишь относительная величина эффекта. Однако, для интерпретации рефлекса 222 важно знать точное значение действительной и мнимой частей резонансной тензорной амплитуды, поскольку вид кривой определяется совокупностью резонансного и нерезонансного факторов.

Было выполнено компьютерное моделирование энергетического спектра отражения 222 и показано, что удовлетворительное согласие с экспериментальными данными достигается при учете трех вкладов в структурную амплитуду, а именно: нерезонансного, диполь-квадрупольного и термоиндуцированного. Для вычисления термоиндуцированного вклада в отражение 222 моделировались мгновенные атомные конфигурации, учитывающие корреляцию смещений соседних атомов и проводилось вычисление структурной амплитуды с последующим усреднением по конфигурациям. В результате были получены данные, которые вполне адекватно описывают спектр, измеренный экспериментально (см. рис. 1, кривая б). Более того, оказалось, что величины резонансного и нерезонансного вкладов в структурный фактор должны находиться в определенном отношении, что позволило установить абсолютное значение величины резонансного вклада в тензорный атомный фактор при комнатной температуре.

На рис. 2. приведены значения действительной и мнимой частей полного резонансного структурного фактора (кривые 2' и 2''). Для сравнения приведены аналогичные кривые (1' и 1''), описывающие диполь-квадрупольный вклад. Из рисунка видно, что термоиндуцированный и диполь-квадрупольный вклады в структурный фактор почти во всей области спектра приводят к деструктивной интерференции. Это совпадает с выводами, которые получены ранее из анализа спектров рефлекса 600 для разных температур и при разных энергиях. На рис. 2. приведены также рассчитанные действительная и мнимая части полного резонансного вклада в рефлекс 222 при 700K. При расчете использованы результаты измерений температурного роста интенсивности рефлекса 600 [7]. Из рис.2 видно, что величина резонансного вклада растет с температурой и при 700K становится сравнимой с нерезонансным вкладом в рефлекс 222 (прямая 4).

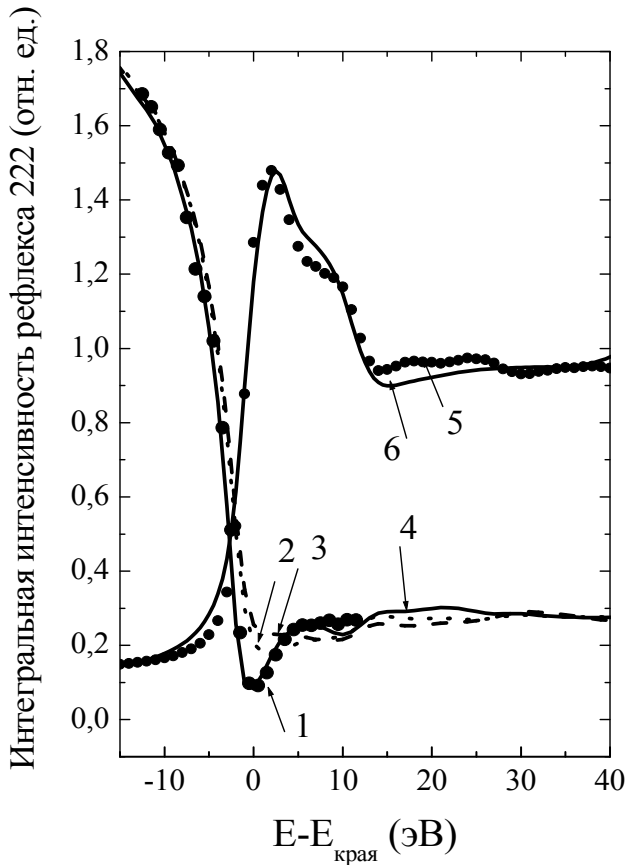


Рис. 1. Кривая 1 – экспериментальная кривая, рефлекс 222. Кривая 2 – расчет с учетом нерезонансной части рассеяния. Кривая 3 – расчет с учетом нерезонансного и диполь-квадрупольного рассеяния. Кривая 4 – учет нерезонансного, диполь-квадрупольного и термоиндуцированного рассеяния. Кривые 5 и 6 – экспериментальный и расчетный спектры поглощения.

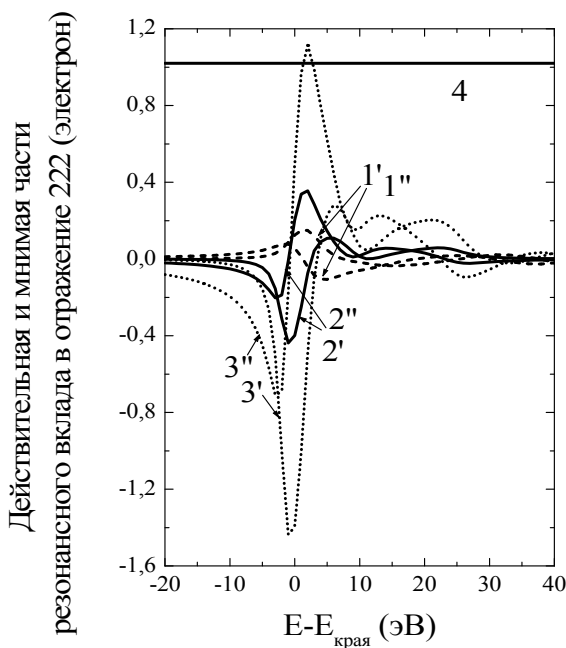


Рис. 2. 1' и 1'' действительная и мнимая части полного резонансного вклада в структурный фактор; 2' и 2'' – действительная и мнимая части диполь-квадрупольного вклада; 3' и 3'' – резонансный вклад при 700К, 4 – нерезонансный структурный фактор рефлекса 222.

Таким образом, анализ влияния интерференции резонансного и нерезонансного рассеяния на энергетический спектр отражения 222 в монокристалле германия позволил определить действительную и мнимую части резонансного структурного фактора и сделать заключение о преобладании термоиндуцированного эффекта при комнатной температуре [8]. Аналогичные измерения при низких температурах позволят в дальнейшем надежно выделить диполь-квадрупольный вклад.

**В главе 3** диссертации рассмотрены особенности резонансной дифракции рентгеновского излучения в ферромагнитном кристалле с некубическим локальным окружением резонансного атома.

К настоящему времени чисто резонансные рефлексy экспериментально обнаружены в достаточно большом числе магнитных [8] и немагнитных структур [9]. Практически во всех случаях какой-либо один из вкладов в резонансный атомный фактор являлся преобладающим.

В работах [10,11] впервые было указано на то, что различные вклады в резонансный атомный фактор не являются аддитивными, в результате чего должен существовать «комбинированный» вклад. Тензорный атомный фактор был представлен в виде [10,11]:

$$f_{res} = f_{mag} + f_{crys} + f_{comb}, \quad (2)$$

где  $f_{mag}$  - чисто магнитный вклад,  $f_{crys}$  - вклад, обусловленный только кристаллическим полем,  $f_{comb}$  – дополнительный (комбинированный) вклад, отвечающий присутствию двух анизотропных факторов одновременно.

Комбинированный вклад, который по порядку малости пропорционален произведению  $f_{crys} f_{mag}$ , достаточно мал по сравнению с другими, поэтому его трудно обнаружить экспериментально. В главе 3 диссертации обсуждается возможность обнаружения этой малой поправки из анализа вида азимутальной зависимости чисто резонансных рефлексов.

Рассмотрение построено на рассмотрении азимутальной зависимости интегральной интенсивности отражения 002 в кристалле  $\text{HoFe}_2$ .

Резонансная дифракция синхротронного излучения в кристалле  $\text{HoFe}_2$  была исследована в работе [12] на синхротроне ESRF группой С.Коллинза. Симметрия кристалла описывается пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ , где атомы железа занимают позицию  $16(d)$  с симметрией  $\bar{3}m$ . В [12] были изучены энергетическая и азимутальная зависимости интенсивности запрещенных отражений типа  $0kl$ ,  $k+l=2n+1$  при энергиях вблизи края поглощения железа. В азимутальной зависимости наблюдалась асимметрия, которая не получила объяснения. Поскольку кристалл является ферромагнитным, то магнитный вклад в резонансный атомный фактор отсутствует. Немагнитный диполь-дипольный вклад в резонансный атомный фактор описывается симметричным тензором второго ранга с одной ненулевой компонентой  $F_{xy}=16ib$ , где  $b$  – феноменологический параметр. Ему отвечает азимутальная зависимость отражения 002 с симметрией 4-го порядка:

$$I(002) \sim b^2 (1 - \cos^2 2\varphi \cos^2 \theta_B) . \quad (3)$$

Такая кривая имеет периодичность  $90^\circ$ , и величина всех пиков должна быть одинаковой. Однако экспериментальная зависимость имеет более низкую симметрию. Это может быть связано с тем, что в факторе (3) не учтены члены, связанные с магнитными свойствами кристалла. В настоящей работе учтена добавка к тензорному атомному фактору, обусловленная комбинированным взаимодействием.

Структурный фактор, соответствующий рефлексу 002, имеет вид:

$$F(002)_{\text{cryst}} = 4i(f_{[111]} + f_{[-1-11]} - f_{[-11-1]} - f_{[1-1-1]}) , \quad (4)$$

где  $f_{[ijk]}$  - атомные факторы атомов, лежащих на соответствующих осях третьего порядка. Поскольку локальная симметрия положения резонансных

атомов железа  $\bar{3}m$ , то для вычисления комбинированного вклада в атомный фактор можно использовать выражения, приведенные в [10]:

$$f_{ij}^{comb+} \sim (n_i m_j + m_i n_j - \frac{2}{3}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})\delta_{ij})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}), \quad (5)$$

$$f_{ij}^{comb-} \sim i e_{ijk} n_k (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}), \quad (6)$$

где  $f_{ij}^{comb+}$  и  $f_{ij}^{comb-}$  - симметричная и антисимметричная части тензора, описывающего комбинированный вклад в атомный фактор,  $e_{ijk}$  - единичный антисимметричный тензор третьего ранга,  $\mathbf{n}$  - направление оси кристаллической локальной анизотропии (оси третьего порядка),  $\mathbf{m}$  - магнитный момент атома. Направлением легкого намагничивания в интерметаллиде  $\text{HoFe}_2$  являются оси  $\langle 100 \rangle$ . Учитывая, что образец мог быть разбит на домены с разными ориентациями оси намагничивания, был рассчитан «комбинированный» резонансный вклад в тензорный структурный фактор с использованием выражений (5) и (6). Он дал следующие результаты:

$$F_{ij}^{comb+}(002) \sim 16ia \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$F_{ij}^{comb-}(002) \sim 16 \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & -d \\ -c & d & 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

где  $a$ ,  $c$ ,  $d$  - феноменологические коэффициенты,  $c$  отвечает доменам с направлением оси намагничивания  $[010]$ ,  $d$  отвечает направлению магнитных моментов вдоль  $[100]$ . В (8) предполагается, что распределение доменов не полностью симметрично, т.е. число доменов с ориентацией оси  $[100]$  не равно числу доменов с ориентацией  $[-100]$ . Симметричная часть «комбинированного» вклада в тензорный структурный фактор (7) не может изменить азимутальную зависимость интенсивности отражения 002 (4), тогда

как антисимметричный тензор (8) может повлиять на вид азимутальной зависимости интенсивности отражения 002. Нами было проведено численное моделирование азимутальной зависимости интегральной интенсивности рефлекса 002 при различных значениях коэффициентов  $a, b, c, d$  и показано, что учет комбинированного вклада ведет к появлению асимметрии пиков в азимутальной зависимости. Результаты математического моделирования азимутальной зависимости интегральной интенсивности отражений 002 в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. 3 и показывают хорошее согласие теории с экспериментом.

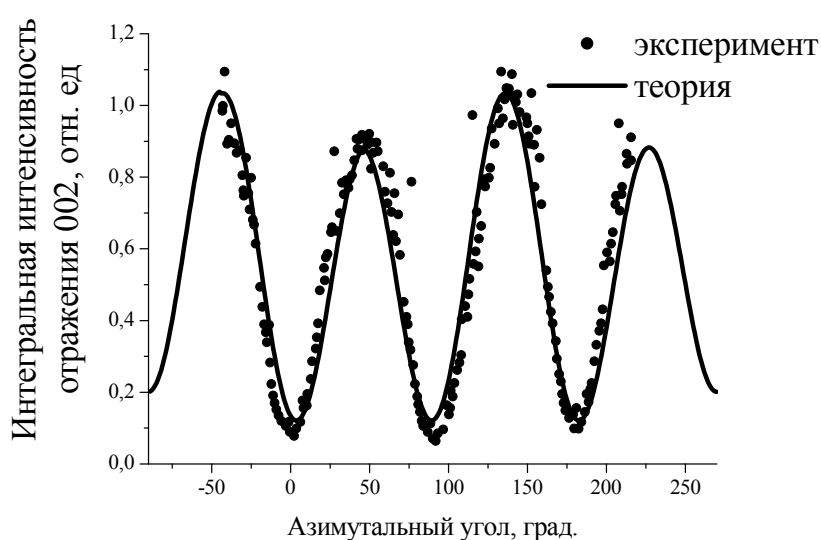


Рис. 3. Смоделированные азимутальные зависимости интегральной интенсивности отражения 002 в сравнении с экспериментальными данными работы [12].

Также было выполнено моделирование энергетического спектра рефлекса 002, которое достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Таким образом, в работе показано, что асимметрия азимутальной зависимости чисто резонансных рефлексов в ферро- и ферримагнитных кристаллах может быть следствием дополнительного «комбинированного» вклада в тензорный атомный фактор.

**Глава 4** диссертации посвящена исследованию резонансной дифракции рентгеновского излучения в ортоборате железа  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . Особенностью



данного кристалла является то, что резонансные атомы железа находятся в двух кристаллографически неэквивалентных положениях, и это существенно влияет на вид энергетических спектров и азимутальную зависимость запрещенных отражений.

Пространственная симметрия ортобората железа  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  описывается пространственной группой  $Pnma$ . [13]. Атомы железа находятся в двух положениях: частном 4(c) с симметрией  $m$  и общем положении 8(d). Ортоборат железа является антиферромагнетиком с температурой Нееля, равной 508К и температурой спиновой переориентации  $T_{SR}=415\text{К}$ .

Резонансный структурный фактор для отражения  $\mathbf{H}=(hkl)$  может быть записан следующим образом:

$$F_{ij}(H) = F_{ij}^{4(c)} + F_{ij}^{8(d)} = \sum_s f_{ij}^{s,p} \exp(iHr_{s,p}) \quad , \quad (9)$$

где  $s=c, d$  нумерует неэквивалентные 4(c) и 8(d) положения железа,  $p$  -номера атомов внутри каждого позиции (для  $s=c$   $p=1 \dots 4$ , для  $s=d$   $p=1 \dots 8$ ). Два вклада  $F_{ij}^{4(c)}$  и  $F_{ij}^{8(d)}$  могут складываться (конструктивная интерференция) или вычитаться (деструктивная интерференция). Поскольку структурные факторы изменяются вместе с индексами рефлексов, соотношение между  $F_{ij}^{4(c)}$  и  $F_{ij}^{8(d)}$  также меняется. Отметим, что знак резонансного фактора меняется при переходе через значение резонансной энергии.

На основе симметричного анализа были получены выражения для диполь-дипольного ( $dd$ ), диполь-квадрупольного ( $dq$ ) и квадруполь-квадрупольного ( $qq$ ) вкладов в структурный фактор запрещенных отражений. Все они описывают рассеяние с поворотом вектора поляризации.

$$F_{\sigma\pi}^{dd}(h=2n+1,0,0) = 8D_{xz} \cos(2\pi hx) \cos\theta \sin\varphi \quad (10)$$

$$F_{\sigma\pi}^{dq}(h=2n+1,0,0) = -2|k|(I_{yyz} - I_{zyy} - I_{xxz} - I_{zxx}) \sin(2\pi hx) \sin 2\theta \sin\varphi \quad (11)$$

$$F_{\sigma\pi}^{qq}(h=2n+1,0,0) = 2|k|^2 \cos(2\pi hx)[Q_1(\theta) \sin\varphi + Q_3(\theta) \sin 3\varphi] \quad , \quad (12)$$

где  $D_{xz}$  - единственная ненулевая компонента тензора второго ранга,

описывающего диполь-дипольное рассеяние,  $I_{ijk}$  –компоненты третьего ранга, отвечающего диполь-квадрупольному рассеянию,  $Q_1(\theta)$  и  $Q_3(\theta)$  –линейные комбинации коэффициентов тензора четвертого ранга, описывающего квадруполь-квадрупольный вклад в резонансный атомный фактор:  $Q_{xxxx}$ ,  $Q_{xyyz}$ ,  $Q_{zzzz}$  и  $Q_{xzyy}$ ,  $\theta$  – угол Брэгга,  $\varphi$  –азимутальный угол,  $k$  –волновой вектор,  $x_d=0,41246$ ,  $x_c=0,12835$ . Таким образом, число независимых параметров, определяющих структурный фактор, достаточно велико (для каждой позиции: 1 для диполь-дипольного, 1 для диполь-квадрупольного вклада и 2 для квадруполь-квадрупольного).

Возможность разделить вклады в интенсивность чисто резонансных отражений типа  $h00$ ,  $h=2n+1$  от двух неэквивалентных позиций железа появляется, когда измерены энергетические спектры нескольких запрещенных рефлексов. В таблице (1) перечислены структурные факторы для отражений  $h00$ ,  $h=2n+1$ . Можно видеть, что диполь-дипольный вклад в рефлекс 300, главным образом, обусловлен рассеянием на атомах  $8(d)$  позиции железа. Диполь-дипольные вклады в отражения 300 и 500 от  $8(d)$  и  $4(c)$  позиций железа имеют различные знаки, в то время как для рефлекса 700 они одного знака, и их величины сравнимы.

Таблица 1. Значения структурных факторов, соответствующих атомам железа в двух неэквивалентных положениях железа, для разных отражений.

$(h, k, l)$	$\cos(2\pi hx_c)$	$\sin(2\pi hx_c)$	$\cos(2\pi hx_d)$	$\sin(2\pi hx_d)$
300	0.0792	0.9968	-0.750	0.661
500	0.924	0.381	-0.628	-0.777
700	0.7591	-0.650	0.803	-0.595

Рефлексы 300, 500 и 700 были измерены на экспериментальной линии XMAS синхротрона ESRF (Франция) группой Ж.-Л.Одо при комнатной температуре. Позднее, энергетические спектры рефлекса 700 были измерены группой С.П.Коллинза при различных азимутальных углах в широком интервале температур от 8К и выше температуры Нееля (550К) на

синхротроне DIAMOND (Англия). Эти измерения показали, что практически не существует температурной зависимости энергетических спектров рефлекса 700. Таким образом, как термоиндуцированный, так и магнитный вклады в амплитуду резонансного рассеяния рентгеновского излучения пренебрежимо малы. Экспериментальные энергетические спектры 300 и 500 рефлексов выглядят схожим образом (конструктивная интерференция), в то время как рефлекс 700 слабый и существенно отличается по форме от двух других.

На синхротронах также были измерены спектры рентгеновской флуоресценции, из которых определен коэффициент поглощения. Спектр резонансного поглощения в ортоборате железа был рассчитан с помощью программы FDMNES [14]. Путем сопоставления результатов расчета и экспериментальных данных по методу наименьших квадратов были подобраны параметры, характеризующие полную ширину возбужденного состояния:  $\Gamma_m = 10 \text{ эВ}$ ,  $E_{cent} = 24 \text{ эВ}$ ,  $E_{large} = 14 \text{ эВ}$ ,  $E_F = -6.5 \text{ эВ}$ ,  $\Gamma_{hole} = 2 \text{ эВ}$ .

В энергетических спектрах всех запрещенных отражений можно четко выделить сильные (основные) пики выше 7120 эВ и слабые пики при энергии ниже 7120 эВ (предкраевая область). Численный расчет различных вкладов в тензорные структурные факторы показал, что основные пики, в основном, обусловлены диполь-дипольными электронными переходами, а предкраевые пики – диполь-квадрупольными и квадруполь-квадрупольными. Однако, численный расчет даже структуры основных пиков затруднен из-за интерференции излучения, рассеянного атомами железа в двух неэквивалентных кристаллографических позициях.

В первую очередь была рассчитана структура основных пиков. Пренебрегая членами высшего порядка в этой области, мы получаем два параметра (по одному каждой позиции), которые определяют энергетический спектр чисто резонансных рефлексов  $h00$ ,  $h=2n+1$ . Поскольку отражение 300 главным образом обеспечивается резонансным рассеянием излучения на

атомах железа в положении  $8(d)$  (см. таблицу (1)), то его структурный фактор может быть описан только одним параметром  $f_{xz}^{8(d)}$  и его наиболее просто сравнить с экспериментальными данными. Полученные результаты сравнивались с экспериментальной величиной  $|F(H)|^2 \sim I(H)\mu(E)$ . Вычисления проводились с использованием формализма многократного рассеяния и потенциала Хедина-Лёндквиста. На рис. 5 показан энергетический спектр рефлекса 300 при  $\varphi = 90^\circ$ , рассчитанный с параметрами, полученными из подгонки спектра поглощения.

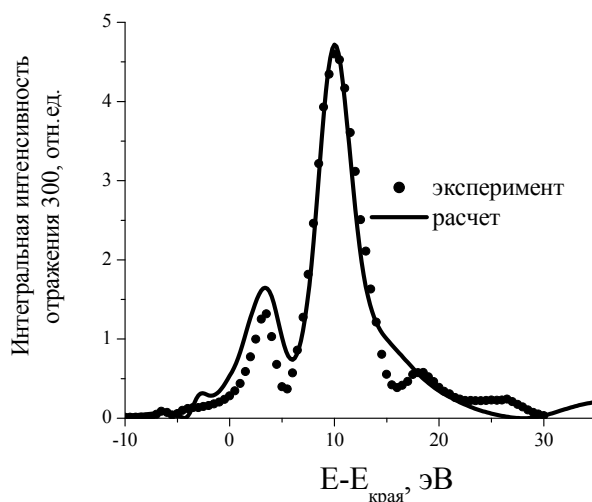


Рис. 5 Расчетный и экспериментальный энергетические спектры отражения 300.

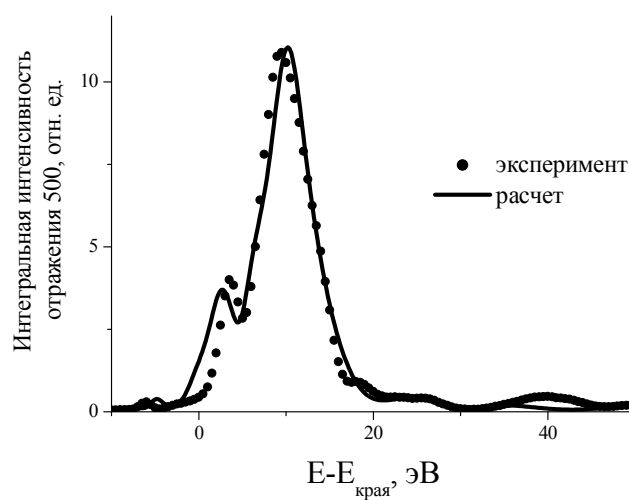


Рис. 6. Экспериментальный и расчетный энергетические спектры отражения 500.

Далее процедура оптимизации была применена для подгонки энергетических спектров всех остальных чисто резонансных рефлексов. Был выполнен расчет интенсивности отражений 300, 500 и 700. Для наилучшего согласия теории и эксперимента было необходимо ввести химический сдвиг края поглощения, соответствующий разным позициям железа. Результаты подгонки энергетических спектров запрещенных рефлексов показаны на рис. (6)-(7).

Из экспериментальных данных следует, что азимутальные зависимости интегральной интенсивности в предкраевой области резко меняются с

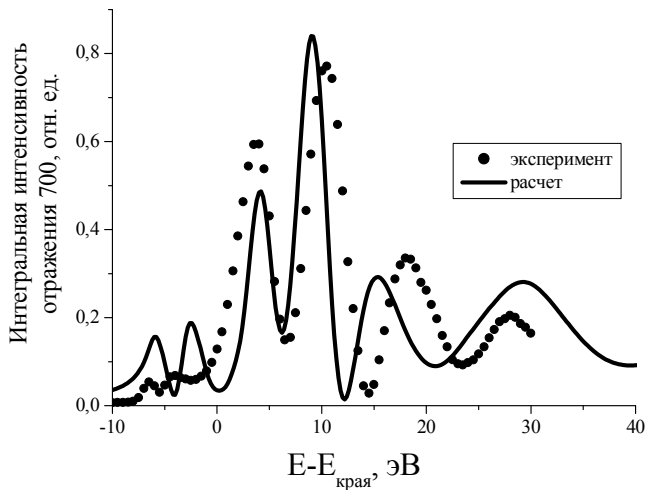


Рис.7.

Экспериментальный и расчетный спектры отражения 700.

энергией, но вблизи и выше края поглощения кривые являются типичными для диполь-дипольного вклада. Форма азимутальной кривой в предкраевой области энергий определяется интерференцией между резонансным рассеянием излучения, которое описывается симметричным диполь-квадрупольным и квадруполь-квадрупольным вкладами в атомный фактор. Используя параметры свертки, определенные из подгонки главных пиков, были рассчитаны азимутальные зависимости интенсивности запрещенных рефлексов при различных энергиях падающего излучения. Было оказано, что быстрое изменение формы азимутальной зависимости интенсивности является результатом интерференции диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного резонансного рассеяния, соответствующего двум позициями железа. На рис. (8)-(11) показаны расчетные азимутальные зависимости для отражения 300 в сравнении с экспериментальными данными для разных значений энергии. На рис. (12) и (13) показаны рассчитанные диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный вклады в структурный фактор отражения 300 при энергиях 7113 эВ и 7115 эВ. Хотя значения этих энергий близки друг к другу, относительное изменение амплитуд обоих вкладов велико, в результате чего азимутальная зависимость интегральной интенсивности отражения быстро меняется с энергией.

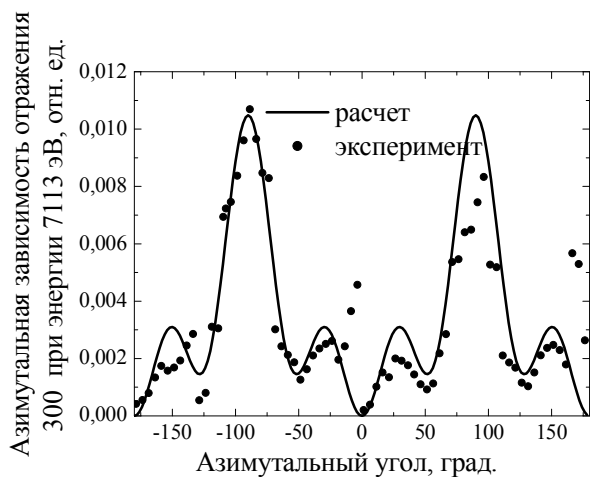


Рис. 8. Азимутальная зависимость интенсивности отражения 300 при энергии 7113 эВ.

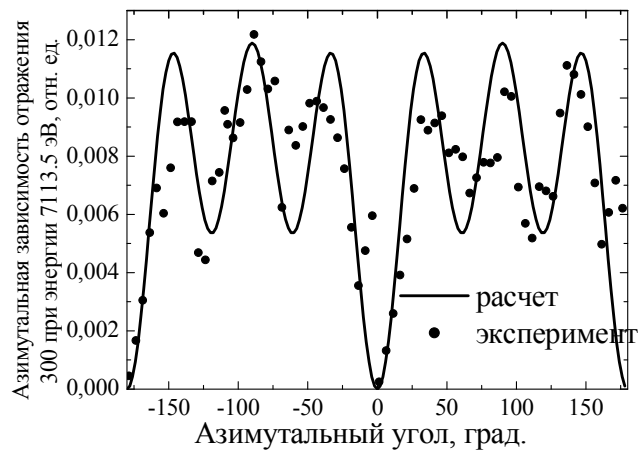


Рис. 9. Азимутальная зависимость отражения интенсивности 300 при энергии 7113,5 эВ.

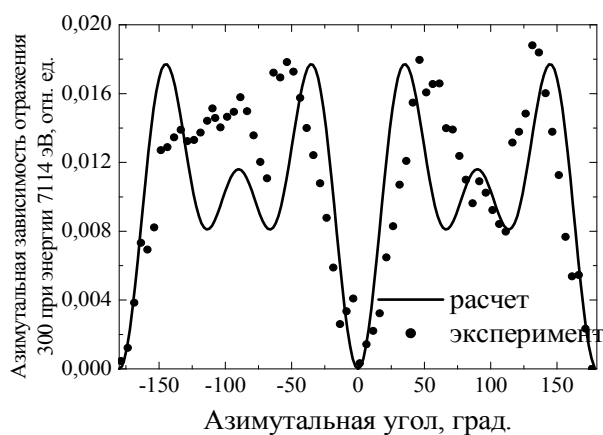


Рис. 10. Азимутальная зависимость интенсивности отражения 300 при энергии 7114 эВ.

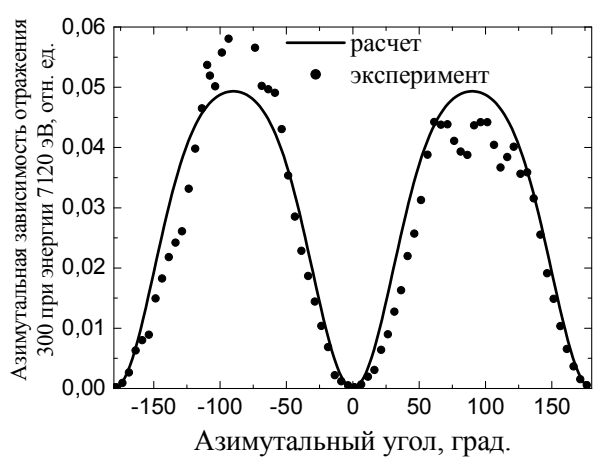


Рис. 11. Азимутальная зависимость интенсивности отражения 300 при энергии 7120 эВ.

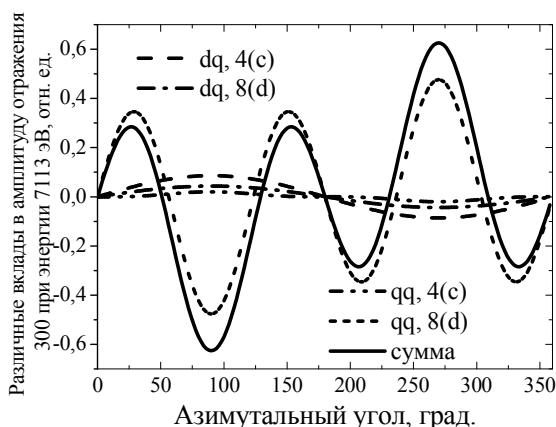


Рис.12. Расчетная азимутальная зависимость амплитуд диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного вкладов в структурный фактор отражения 300 от разных позиций железа при энергии 7113 эВ.

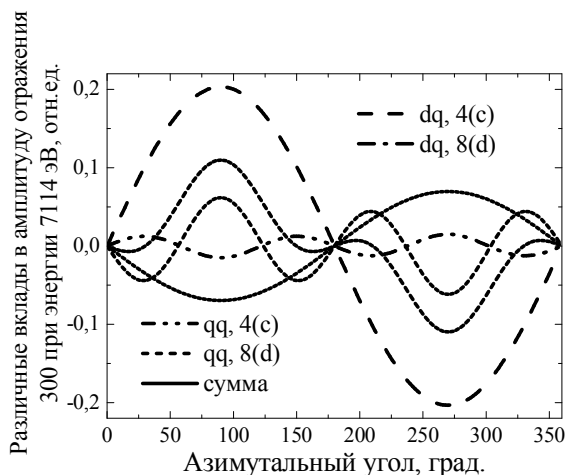


Рис. 13. Расчетная азимутальная зависимость амплитуд диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного вкладов в структурный фактор отражения 300 от разных позиций железа при энергии 7115 эВ.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены свойства «запрещенных» рефлексов, обусловленных интерференцией нерезонансного и резонансного рассеяния рентгеновского излучения.
2. Из сопоставления расчетов с экспериментальными данными определена абсолютная величина и фаза резонансного вклада в структурную амплитуду отражения 222 в кристалле Ge.
3. Установлено, что асимметрия азимутальной зависимости «запрещенного» рефлекса 002 в  $\text{HoFe}_2$  обусловлена «комбинированным» вкладом в резонансную часть структурной амплитуды.
4. Впервые изучены свойства «запрещенных» отражений, обусловленных резонансными вкладами от атомов неэквивалентных позиций.

5. Показано, что излучение, резонансным образом рассеянное атомами двух кристаллографически неэквивалентных положений железа в ортоборате железа, интерферирует конструктивно в рефлексах 300 и 500, но интерференция является деструктивной для рефлекса 700. Путем численного моделирования разделены вклады от двух позиций железа в главные пики.

6. Установлено, что азимутальная зависимость «запрещенных» рефлексов в ортоборате железа меняется с энергией, что является результатом сложной интерференции диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного резонансного рассеяния на атомах железа в двух неэквивалентных положениях.

#### **Список цитированной литературы:**

- [1] *Roberto J.R., Batterman B.W., Keating D.T.* Diffraction studies of the (222) reflection in Ge and Si: Anharmonicity and the bonding electron. *Phys. Rev. B* 1974. V.9, p.2590 – 2599.
- [2] *Tischler J. Z., Batterman B. W.* Determination of magnitude, phase, and temperature dependence of forbidden reflections in silicon and germanium *Phys.Rev. B.* 1984. V. 30, P. 7060 - 7066.
- [3] *Templeton D.H., Templeton L.K.* Tetrahedral anisotropy of x-ray anomalous scattering *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 14850 – 14853
- [4] *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K.* X-ray spectroscopy of thermally distorted electronic states in crystals. *Письма в ЖЭТФ.* 1999. т.69. с.885-889.
- [5] *Kokubun J., Kanazava M., Ishida K., Dmitrienko V.E.* Temperature-induced distortions of electronic states observed via forbidden Bragg reflections in germanium. *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 073203 - 073207.
- [6] *Lee T. L., Felici R., Hirano K., Cowie B., Zegenhagen J., Colella R.* Resonant scattering in germanium. *Phys. Rev.* 2001. B 64, 201316.
- [7] *Kirfel A., Grybos J., Dmitrienko V.E.* Phonon-Electron interaction and Vibration Correlation in Germanium within a Broad Temperature Interval. *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 165202-1 – 165202-7.
- [8] *Gibbs D., Moncton D.E., D’Amico K.L.* Magnetic x-ray scattering studies of the rare-earth metal holmium. *J.Appl.Phys.* 1985. V.57. P.3619 - 3622.
- [9] *Templeton D.H., Templeton L.K.* X-ray Dichroism and Anomalous Scattering of Potassium Tetrachloroplatinate. *Acta Cryst.* 1985. V.A41. P.365 - 371.
- [10] *Blume M.* Magnetic Effects in Anomalous Dispersion. in *Resonant Anomalous X-ray Scattering.* Edited by Materlik G., Sparks C.J., Fisher K. Amsterdam: Elsevier. 1994. P. 495.



- [11] *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E.* Resonant X-ray scattering in the presence of several anisotropic factors. *Acta Cryst.* 2000. V. A 56, p. 2-10.
- [12] *Collins S.P., Laundry D., Stunault A.* Anisotropic resonant diffraction from  $\text{HoFe}_2$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, V.13, P.1891-1905.
- [13] *Мальцев В.И., Найден Е.И., Жиликов С.М., Смолин Р.П., Борисюк Л.М.* Магнитная структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . *Кристаллография*. 1976. т.21. с.113-117.
- [14] <http://www-cristallo.grenoble/cnrs/fr/simulation>

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. *Мухамеджанов, Э.Х.* Абсолютная интенсивность и фаза резонансного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле германии. / *Борисов М.М., Морковин А.Н., Антоненко А.А., Орешко А.П., Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е.* // *Письма в ЖЭТФ*. - 2007. - Т.86. - С.897-901.
2. *Антоненко А.А.* Резонансное рассеяние рентгеновского излучения в магнитных кристаллах с некубической локальной анизотропией / *Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Коллинз С.П.* // «Поверхность». Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2008. - №7. - С.56-60.
3. *Beutier G.* Interplay of inequivalent atomic positions in resonant X-ray diffraction of  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  / *Ovchinnikova E., Collins S.P., Dmitrienko V.E., Lorenzo J.E., Hodeau J.-L., Kirfel A., Joly Y., Antonenko A.A., Sarkisyan V.A., Bombardi A.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009, - V.21-265402.
4. *Dmitrienko V.E.* Symmetry and physical aspects of the near-edge pure resonant reflections. / *Ovchinnikova E.N., Antonenko A.A., Kozlovskaya K.A., Kirfel A., Collins S.P., Cabaret D., Vedrinskii R.V., Kokubun J., Ishida K.*. 23d European Crystallographic Meeting, Leuven, Belgium, August 2006, P. s66.
5. *Sarkisyan V.A.* Study of phonon effects by resonant forbidden reflections. / *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Antonenko A.A., Ishida K., Kokubun J., Kirfel A., Collins S.P., Laundry D., Oreshko A.P., Cabaret D.* // Fifth International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science. Chicago. Illinois. 2006, P. SRMS5-140.

6. *Антоненко А.А.* Резонансное рассеяние рентгеновского излучения в магнитных кристаллах с некубической локальной анизотропией. / *Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Коллинз С.П.* // Школа-семинар “Современные методы анализа дифракционных данных”, Великий Новгород.. 2007. С..43-44 .

7. *Дмитриенко В.Е.* Интерференционные явления в резонансной дифракции синхротронного излучения. / *Антоненко А.А., Овчинникова Е.Н., Орешко А.П., Борисов М.М., Морковин А.Н., Мухамеджанов Э.Х., Бютье Г., Коллинз С.П., Одо Ж.-Л., Лоренцо Э., Кирфель А., Саркисян В.А.* // VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов ``РСНЭ-2007'', с. 385.

8. *Enver Kh.Mukhamedzhanov* Absolute intensity and phase of the resonant X-ray scattering from a germanium crystal./ *Mikhail M.Borisov, Andrey N.Morkovin, Aleksey A.Antonenko, Aleksey P.Oreshko, Elena N.Ovchinnikova, Vladimir E.Dmitrienko* // Proceedings of XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2008).- Osaka, Japan, 23-31 August 2008, P. C574.