

«ЗАПРЕЩЕННЫЕ» ОТРАЖЕНИЯ ПРИ РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ $Y_3Al_5O_{12}$

Э. Х. Мухамеджанов^a, М. В. Ковальчук^{a,c}, М. М. Борисов^a,

Е. Н. Овчинникова^{b*}, А. П. Орешко^b, В. Е. Дмитриенко^c

^a Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^c Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2010 г.

Экспериментально и теоретически исследованы чисто резонансные брэгговские отражения 13, 13, 0 и 14, 0, 0 в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$ при энергиях вблизи K -края поглощения иттрия. Анизотропный тензорный атомный фактор иттрия, соответствующий диполь-дипольным резонансным переходам, зависит от трех независимых изменяющихся с энергией параметров. Показано, что интенсивность отражения 14, 0, 0 зависит от разности параметров $f_1(E) - f_2(E)$, а отражения 13, 13, 0 — от параметра $f_3(E)$, которые обусловлены искажениями волновых функций возбужденных атомов и сильно изменяются при изменении энергии фотонов E . Изучение различных отражений позволило определить разные компоненты тензорного атомного фактора и сравнить их с результатами численных расчетов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Возможности современных источников синхротронного излучения (СИ) дали стимул для развития большого количества резонансных методов, которые активно используются в исследованиях структурных, электронных и магнитных свойств кристаллов [1, 2]. Резонансные методы используются как в поглощении (EXAFS и XANES), так и в рассеянии, например, DAFS (аномальная тонкая структура энергетических спектров в геометрии дифракции) [3], магнитное рассеяние [4], RXS (рентгеновское резонансное рассеяние). С их помощью были обнаружены либо подтверждены новые типы упорядочения в кристаллах, например, зарядовое и орбитальное упорядочения [5, 6], а также изучены более тонкие свойства, такие как тороидальные моменты [7], локальная киральность атомов в центросимметричных кристаллах [8, 9], магнитные квадрупольные моменты и др., которые невозможно ли-

бо очень трудно исследовать с помощью каких-либо других методов [10].

Особое место занимает изучение «запрещенных» (чисто резонансных) брэгговских рефлексов [11–13]. Они запрещены симметрией кристалла при дифракции излучения, энергия которого далека от краев поглощения, но могут стать разрешенными вблизи краев из-за того, что в условиях резонансного взаимодействия амплитуда рассеяния рентгеновского излучения может стать анизотропной. Физическими причинами возникновения этой анизотропии являются расщепление валентных электронных состояний из-за взаимодействия с соседними атомами, спин-орбитальное взаимодействие и т. п. (например, тепловые колебания [14, 15]). Исследование разнообразных запрещенных рефлексов ведется на синхротронном излучении с 80-х годов [16–18]. Поскольку нерезонансный вклад в такие отражения отсутствует, их энергетическая структура отражает искажение электронных уровней в среде, что является ценной физической информацией.

*E-mail: ovtchin@gmail.com

К настоящему времени изучены запрещенные рефлексы в нескольких десятках кристаллов. Их физическая природа разнообразна: магнитные отражения имеют место в веществах со сложной магнитной структурой, рефлексы ATS (Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) наблюдались в немагнитных веществах, где локальная анизотропия резонансного рассеяния СИ возникает из-за асимметрии окружения резонансного атома. Наблюдались также отражения, обусловленные упорядочением орбиталей, диполь-квадрольными, квадруполь-квадрупольными переходами, тепловыми колебаниями и др. (см. обзоры [12, 13] и ссылки в них).

Кристаллы семейства гранатов $Y_3Me_5O_{12}$ (Me — металл) широко используются в лазерной технике. Гранаты на основе железа являются ферритами, магнитные свойства которых имеют широкое практическое применение [19]. Особый интерес представляют ферриты, в которых часть атомов металла или иттрия замещены атомами других элементов. Такое замещение существенно сказывается на магнитных свойствах и на электронной структуре вещества. Резонансная дифракция синхротронного излучения может дать новую информацию о влиянии замещения атомов на электронные свойства кристалла. Особенно перспективным с этой точки зрения является изучение чисто резонансных «запрещенных» отражений, их энергетической и поляризационной структуры. Однако до сих пор запрещенные отражения в кристаллах гранатов не изучались. Интересным примером использования резонансной дифракции является работа [20], где было показано, что в кристаллах галлий-гадолиниевого граната в разрешенных рефлексах происходит радикальное усиление квадруполь-квадрупольного вклада за счет подавления диполь-дипольного вклада из-за эффекта Бормана.

Аналогичные запрещенным отражениям в резонансной дифракции СИ чисто ядерные отражения в железо-иттриевом гранате ранее предполагалось использовать для выделения мессбауэровской линии из широкого белого спектра синхротронного излучения [21]. В парамагнитной фазе энергетические спектры таких отражений представляют собой квадрупольный дублет. Однако, поскольку мессбауэровская линия является очень узкой (около 10^{-9} эВ), при температурах ниже точки Кюри оказываются существенными и квадрупольное, и магнитное расщепления (комбинированное взаимодействие), что проявляется в особенностях энергетических спектров чисто ядерных отражений (см. [22, 23]). Набор запрещенных отражений определяется как симмет-

рией кристалла, его магнитной структурой, так и типом резонансных переходов. В случае рассеяния излучения ядерной подсистемой тип мессбауэровского перехода обычно известен — для распространенного изотопа ^{57}Fe это переход $M1$. В случае резонансного рассеяния рентгеновского излучения электронной подсистемой возможны переходы разной мультипольности, но наибольший вклад дают переходы электрического типа. Самое существенное различие в резонансном рассеянии излучения ядерной и электронной подсистемами состоит в том, что электронные подуровни существенно шире ядерных. Таким образом, эффекты, связанные с расщеплением электронных уровней в кристаллическом или магнитном поле могут проявляться не столь очевидно, как при сверхтонком расщеплении ядерных подуровней. Это существенно затрудняет расшифровку резонансных спектров рентгеновских запрещенных отражений.

В теории взаимодействия рентгеновского излучения с веществом одной из основных характеристик является атомный рассеивающий фактор f . Вдали от краев поглощения он является табличной величиной, пропорциональной числу электронов в атоме. При энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения, он содержит резонансные добавки, которые зависят от химического состава, симметрии, магнитной структуры и других свойств кристалла, т. е. являются характеристикой вещества, а не только атома. Определить абсолютное значение, а иногда и фазу этих добавок позволяет резонансная дифракция синхротронного излучения, см., например, работы [24, 25].

Целью настоящей работы является изучение чисто резонансных отражений и определение отдельных компонент тензорного резонансного фактора в кристалле иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Поскольку край поглощения алюминия является слишком мягким, измерения проводились при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения иттрия. При этих энергиях возможны чисто резонансные рефлексы, обусловленные локальной анизотропией окружения атомов иттрия, которая проявляется в том, что атомный фактор становится тензорной величиной. Измерения разных отражений позволяют определить отдельные компоненты тензорного атомного фактора. Ниже будут приведены результаты экспериментального и теоретического изучения запрещенных отражений и спектров поглощения СИ в монокристалле YAG, а также проведено сравнение численных расчетов с экспериментальными данными.

2. ЧИСТО РЕЗОНАНСНЫЕ ОТРАЖЕНИЯ

Кристаллическая структура граната описывается пространственной группой $Ia\bar{3}d$ [26]. Хотя решетка граната кубическая, симметрия положения атомов металла и иттрия ниже кубической, что позволяет ожидать сильных анизотропных эффектов при дифракции синхротронного излучения. Атомы металла занимают положения $16(a)$ с точечной симметрией $\bar{3}$, а также положения $24(d)$ с точечной симметрией $\bar{4}$, атомы иттрия занимают положение $24(c)$ с точечной симметрией 222 , а атомы кислорода — общее положение $96(h)$ [27].

Атомный тензорный фактор при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения, можно представить в виде [28, 29]

$$f_{jm} = f_{jm}^{dd} + i f_{jmn}^{dqs} (k'_n - k_n) + i f_{jmn}^{dqa} (k'_n + k_n) + f_{jnmp}^{qq} k'_n k_n + \dots, \quad (1)$$

где k и k' — волновые векторы соответственно падающей и рассеянной волн, f_{jm}^{dd} , f_{jmn}^{dq} и f_{jnmp}^{qq} — соответственно диполь-дипольный, диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный мультипольные вклады в резонансный атомный фактор. Наибольшим по величине является диполь-дипольный вклад, который может быть вычислен следующим образом:

$$f_{jk}^{dd} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{ac} p_a \frac{(E_c - E_a)^3 m}{\hbar^3 \omega} \times \frac{\langle a | R_j | c \rangle \langle c | R_k | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma/2}, \quad (2)$$

где E_a и E_c — энергия соответственно основного и возбужденного состояний, j, k, l варьируются по декартовым индексам x, y, z ; p_a — вероятность начального состояния $|a\rangle$, суммирование по c ведется по состояниям с энергиями выше уровня Ферми. В настоящей работе изучалась дифракция синхротронного излучения при энергиях вблизи K -края поглощения иттрия. Край поглощения алюминия ($E_k = 1.56$ кэВ) не исследовался, так как соответствующие энергии находятся за пределами рабочего диапазона станции «Прецизионная рентгеновская оптика» Курчатовского источника синхротронного излучения (5–40 кэВ), на которой выполнялся эксперимент.

Очевидно, что погасания рефлексов, возникающие из-за того что решетка — объемно-центрированная ($h + k + l = 2n + 1$), сохраняются всегда. В работе [30] обсуждалась возможность исследования «запрещенных» отражений вблизи краев поглощения

металла, соответствующих атомам двух кристаллографически неэквивалентных положений. Тензорный атомный фактор иттрия в диполь-дипольном приближении описывается симметричным тензором второго ранга с тремя независимыми компонентами. Тензорные атомные факторы отдельных групп атомов имеют вид

$$\begin{aligned} f_1^Y &= \begin{pmatrix} f_2 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & f_3 \\ 0 & f_3 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_2^Y &= \begin{pmatrix} f_2 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & -f_3 \\ 0 & -f_3 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_3^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & 0 & f_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ f_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_4^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & 0 & -f_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ -f_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}, \\ f_5^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & f_3 & 0 \\ f_3 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}, \\ f_6^Y &= \begin{pmatrix} f_1 & -f_3 & 0 \\ -f_3 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3)$$

где f_1^Y — тензорные факторы атомов $(\frac{1}{8}0\frac{1}{4})$ и $(\frac{7}{8}0\frac{3}{4})$, f_2^Y — тензорные факторы атомов $(\frac{3}{8}0\frac{3}{4})$ и $(\frac{5}{8}0\frac{1}{4})$, f_3^Y — тензорные факторы атомов $(\frac{1}{4}\frac{1}{8}0)$ и $(\frac{3}{4}\frac{7}{8}0)$, f_4^Y — тензорные факторы атомов $(\frac{3}{4}\frac{3}{8}0)$ и $(\frac{1}{4}\frac{5}{8}0)$, f_5^Y — тензорные факторы атомов $(0\frac{1}{4}\frac{1}{8})$ и $(0\frac{3}{4}\frac{7}{8})$, f_6^Y — тензорные факторы атомов $(0\frac{3}{4}\frac{3}{8})$ и $(0\frac{1}{4}\frac{5}{8})$ (тензоры атомов, сдвинутых на вектор $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, одинаковы). Такой вид атомных факторов приводит к тому, что в условиях резонансной дифракции при энергии падающего излучения, близкой к K -краю иттрия могут наблюдаться чисто резонансные отражения различных типов: $(4n + 2, 4n', 4n'')$, $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$, $(2n, 2n, 4n')$, обусловленные резонансным диполь-дипольным вкладом в рассеяние рентгеновского излучения. Все эти отражения разрешены также в диполь-квадрупольном и квадруполь-квадрупольном приближениях, но эти вклады существенно меньше диполь-дипольного. Отражения типа $(4n + 2, 4n' + 2, 4n'' + 2)$ возможны только за счет диполь-квадрупольного вклада в резонансный атомный фактор. В настоящей рабо-

те изучались отражения $14, 0, 0$ (частный случай отражений типа $(4n + 2, 4n', 4n'')$) и $13, 13, 0$ (тип $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$), которые относятся к перечисленным группам запрещенных отражений и разрешены уже в диполь-дипольном приближении. Их структурные факторы имеют вид

$$F_{ij}^{dd}(2n + 1, 2n' + 1, 0) = 8f_3(i - 1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$F_{ij}^{dd}(4n + 2, 0, 0) = 16(f_1 - f_2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Из приведенных выражений следует, что отражения типа $(2n + 1, 2n' + 1, 0)$ зависят только от тензорной компоненты $f_3(E)$, а отражения типа $(4n + 2, 0, 0)$ зависят от разности компонент $f_2(E) - f_1(E)$. Таким образом, изучая разные типы отражений, можно восстановить тензор атомного фактора. Резонансное поглощение вблизи K -края поглощения иттрия пропорционально $\text{Im}[2f_2(E) + f_1(E)]/3$, так что из измерений отражения и поглощения можно, в принципе, определить $f_1(E)$ и $f_2(E)$ отдельно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные спектры рентгеновской флуоресценции и резонансного рассеяния СИ в кристалле YAG были получены на станции «Прецизионная рентгеновская оптика» [31], расположенной на канале 6.6 Курчатовского источника синхротронного излучения. Станция оснащена вакуумным двухкристалльным монохроматором с водяным охлаждением первого кристалла и четырехкружным гониометром, позволяющим реализовать различные дифракционные схемы измерений. Стабильность станции при проведении длительных измерений обеспечивалась динамическими системами удержания пространственного положения пучка СИ в канале вывода (точность около 10 мкм) и взаимного расположения кристаллов-монохроматоров (точность около 0.03"). В качестве кристаллов-монохроматоров использовались пластины кремния с симметричными отражениями 111. Вектор поляризации пучка СИ был параллелен отражающим плоскостям образца (σ -поляризация). Мониторинг интенсивности пучка СИ, падающего

на образец, осуществлялся с помощью ионизационных камер. Для учета уменьшения интенсивности пучка СИ, связанного с естественным убыванием тока в накопительном кольце источника, экспериментальные данные нормировались на показания соответствующей ионизационной камеры. Флуоресцентное излучение из образца регистрировалось с помощью компактного кремниевого детектора X-PIPS с пелтье-охлаждением фирмы «Canberra» (США) с разрешением 180 эВ. Изменение азимутального положения образца осуществлялось путем его вращения вокруг нормали к отражающей плоскости.

Образцами служили кристаллы иттрий-алюминиевого граната с плоскостями (110) и (100), параллельными поверхностями. Для предварительной оценки кристаллического совершенства образцов были измерены кривые качания на основных рефлексах, полуширины которых составили около 10", что свидетельствовало о высоком качестве исследуемых кристаллов.

В эксперименте наблюдались чисто резонансные (запрещенные) рефлексы $13, 13, 0$ и $14, 0, 0$ в кристалле YAG, которые были выбраны из теоретических соображений и удобства наблюдения. Для предварительного определения положения резонансной области измерялась энергетическая зависимость интенсивности флуоресцентного K_α -излучения иттрия при изменении энергии СИ вблизи K -края иттрия ($E_k = 17.6$ кэВ). После установки энергии СИ, примерно соответствующей скачку в области K -края поглощения иттрия, проводился поиск «запрещенного» брэгговского рефлекса. Затем, для получения энергетического спектра соответствующего рефлекса (резонансной кривой) измерялась серия кривых дифракционного отражения при различной энергии СИ в области K -края поглощения иттрия с шагом 1 эВ. Энергетическое разрешение монохроматора составляло 1.5 эВ. Результаты измерений рефлекса $14, 0, 0$, представленные на рис. 1, наглядно демонстрируют его резонансную природу.

Подобные измерения были выполнены при различных азимутальных положениях образца, что позволило исключить возможные искажения резонансных кривых, связанные с многоволновыми рефлексами (эффект Реннинера). Для исключения влияния высокоинтенсивного фонового излучения (YK_α -флуоресценция, комптоновское рассеяние) из каждой экспериментальной кривой вычитался фон и определялась интегральная интенсивность чисто дифракционного рассеяния при данной энергии. Полученные таким образом энергетические спектры за-

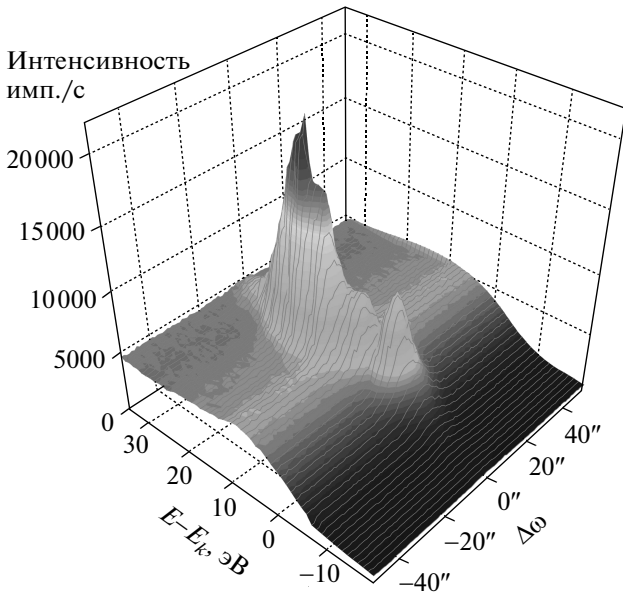


Рис. 1. Запрещенный (чисто резонансный) брэгговский рефлекс 14, 0, 0 в кристалле YAG при энергии СИ в области K-края поглощения иттрия (эксперимент)

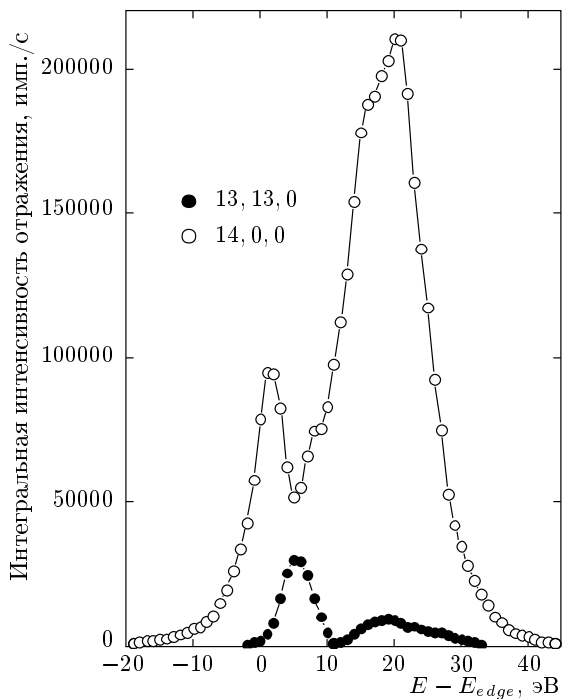


Рис. 2. Экспериментальные энергетические спектры запрещенных рефлексов 14, 0, 0 и 13, 13, 0 в кристалле YAG

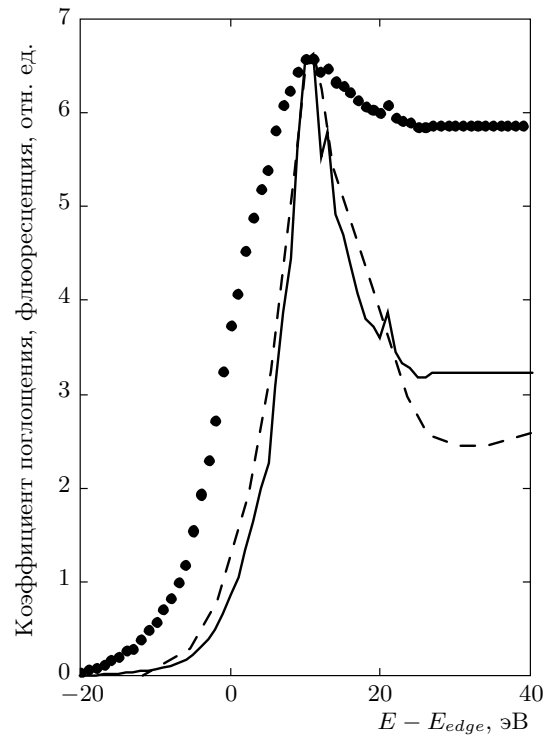


Рис. 3. Экспериментально измеренный нормированный сигнал флуоресценции (•), резонансный коэффициент поглощения иттрия (сплошная линия), рассчитанный из экспериментальных данных с помощью формулы (8); коэффициент поглощения (штриховая линия), полученный с помощью квантовомеханических расчетов (FDMNES)

прещенных рефлексов 14, 0, 0 и 13, 13, 0 (см. рис. 2) были использованы для сопоставления с результатами квантовомеханических расчетов.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ

Кинематическое приближение теории дифракции хорошо применимо в случае запрещенных рефлексов, поскольку в этом случае излучение слабо взаимодействует с кристаллом и нет необходимости учитывать динамические эффекты. Энергетическая зависимость брэгговского рефлекса в кинематическом приближении теории дифракции описывается функцией [32, 33]

$$I(hkl) \sim \frac{|F(hkl)|^2}{\mu(E)}, \quad (6)$$

где $\mu(E)$ — коэффициент поглощения, резко возрастающий вблизи края поглощения, $|F(hkl)|^2$ — квад-

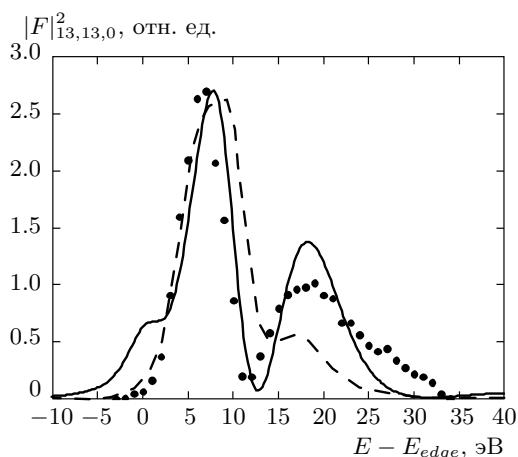


Рис. 4. Экспериментальная и рассчитанные разными методами кривые, описывающие зависимость квадрата модуля структурной амплитуды F отражения 13, 13, 0 от энергии: • — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчет по теории многократного рассеяния; штриховая кривая — расчет с помощью метода конечных разностей (FDM)

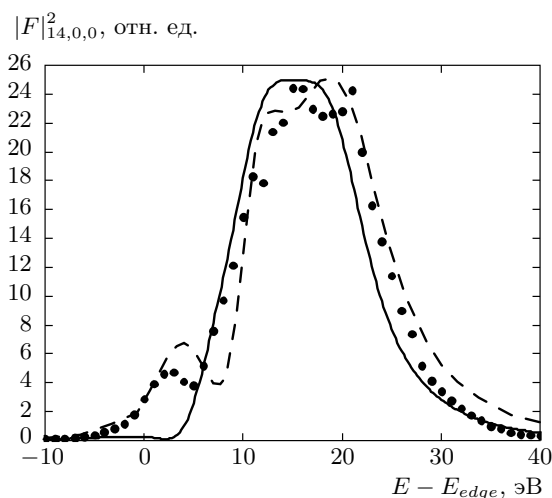


Рис. 5. Экспериментальная и рассчитанные кривые, описывающие зависимость квадрата модуля структурной амплитуды F отражения 14, 0, 0 от энергии: • — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчет по теории многократного рассеяния; штриховая кривая — расчет с помощью метода конечных разностей (FDM)

рат структурного фактора.

Коэффициент поглощения при энергиях излучения, близких к краям поглощения, можно представить в виде

$$\mu(E) = \mu_{nonres} + \mu_{res}(E, \theta, \varphi), \quad (7)$$

где μ_{nonres} — нерезонансный вклад в коэффициент поглощения, который мало меняется в области нескольких десятков эВ вблизи края поглощения, $\mu_{res}(E, \theta, \varphi)$ — резонансный вклад в коэффициент поглощения, связанный с возбуждением $1s$ -электронов. В условиях очень толстого образца и малого угла детектирования флуоресцентного излучения резонансный вклад в коэффициент поглощения может быть представлен в виде [34–37]

$$\mu_{res} = \frac{Y(E)}{1 - Y(E)} \left[\mu_M(E) + \mu(E_f) \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \right], \quad (8)$$

где $\mu_M(E)$ — поглощение, обусловленное всеми атомами, за исключением резонансного, $\mu(E_f)$ — коэффициент поглощения для флуоресцентного излучения, φ — угол выхода излучения, θ — угол падения,

$$Y(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)\varepsilon_f\Omega/4\pi}$$

— нормированная интенсивность флуоресценции, ε_f — коэффициент выхода флуоресцентного излучения в телесный угол Ω .

На рис. 3 приведены экспериментально измеренный сигнал K_α -флуоресценции и соответствующая ему резонансная часть коэффициента поглощения. Из формулы (6) следует, что

$$|F(\mathbf{H})|^2 \sim I(\mathbf{H})\mu(E).$$

Эта величина была вычислена для двух измеренных отражений 13, 13, 0 и 14, 0, 0 и в дальнейшем сравнивалась с результатами квантовомеханических расчетов, полученных с помощью программы FDMNES [38].

Численное моделирование энергетических спектров отражений 13, 13, 0 и 14, 0, 0, было проведено как с использованием теории многократного рассеяния в приближении «muffin-tin»-потенциала [39–41], так и с помощью метода конечных разностей (FDM) [42]. Методика расчетов такова, что программа вычисляет матричные элементы в выражении (2), а затем производит свертку с энергетическим множителем, зависящим от полной ширины возбужденного электронного состояния $\Gamma(E)$. Полагается, что эта ширина является гладкой функцией, растущей с энергией, но ее точная форма подбирается путем сравнения расчетов с экспериментальными данными по методу наименьших квадратов. В программе FDMNES чаще всего используется гладкая функция типа арктангенса

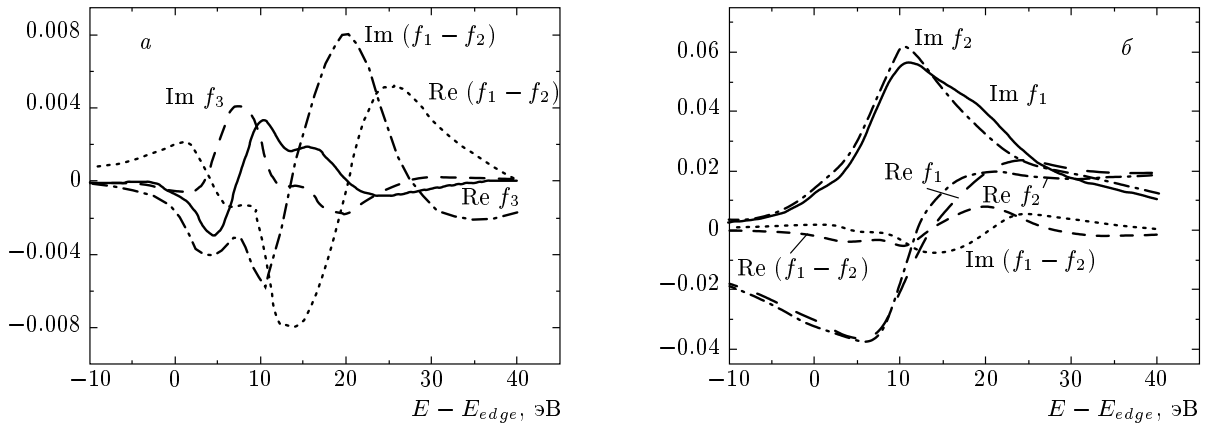


Рис. 6. а) Действительная и мнимая части тензорных компонент f_3 и $f_1 - f_2$ (электрон/атом); б) действительная и мнимая части компонент тензорных атомных факторов f_1, f_2 , а также разности компонент $f_1 - f_2$ (электрон/атом)

$$\Gamma = \Gamma_{hole} + \Gamma_m \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_w} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right], \quad (9)$$

где $e = (E - E_F)/E_{cent}$, Γ_m — максимальная ширина конечного состояния, E_{cent} и E_w — соответственно положение центра кривой и ее характерная ширина, Γ_{hole} — значение ширины при энергии на уровне Ферми E_F (обычно Γ_{hole} совпадает с величиной, характерной для дырки на соответствующем уровне свободного атома). В наших расчетах для итрий-алюминиевого граната использованы следующие параметры, определяющие зависимость $\Gamma(E)$, которые дают наилучшее соответствие с экспериментальным спектром поглощения: $\Gamma_{hole} = 4.0$ эВ, $E_c = 28$ эВ, $E_w = 8$ эВ, $\Gamma_m = 20$ эВ.

Результаты вычислений квадрата модуля структурной амплитуды отражений 13, 13, 0 и 14, 0, 0 приведены на рис. 4 и 5. При этом параметр элементарной ячейки полагался равным $a = 11.985$ Å, а кислород находится в позиции с $x = -0.333$, $y = 0.0515$, $z = 0.14945$. Как вычисления с использованием формализма многократного рассеяния, так и более точные расчеты по методу конечных разностей демонстрируют неплохое соответствие с экспериментальными данными. Неполное совпадение может быть вызвано как неточностями использованной модели (например, параметров кристаллического потенциала), так и тем, что, согласно предварительным данным, образец содержит небольшую (около 4%) примесь тербия. Расчеты показали, что диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный вклады в атомный фактор малы при энергиях, близких к K -краю поглощения иттрия. Поскольку наблюдаемые отражения можно отнести к диполь-дипольным ($E1E1$), спектры запрещенных от-

ражений описывают плотность p -состояний в области энергий порядка 50 эВ.

На рис. 6а показаны рассчитанные с помощью программы FDMNES действительные и мнимые части компонент тензорного атомного фактора, квадрат модуля которых представлен на рис. 4, 5. На рис. 6б изображена энергетическая зависимость компонент тензора f_1 и f_2 , а также их разность, приведенная на рис. 6а. Линейная комбинация $(2f_1'' + f_2'')/2$ — это мнимая часть изотропной части резонансного атомного фактора $(2f_1 + f_2)/2$, которая хорошо описывает коэффициент поглощения, показанный на рис. 3.

Таким образом, измеряя два типа дифракционных отражений в кристалле итрий-алюминиевого граната и коэффициент поглощения, удается определить отдельные компоненты резонансной части атомного тензорного фактора. В действительности измеренный образец содержал около 4% примеси тербия. По имеющимся в литературе данным [43] атомы примеси замещают атомы иттрия. Таким образом, на одну элементарную ячейку приходится примерно один атом тербия. Такая степень замещения очень слабо сказывается на атомном структурном факторе при энергиях вблизи K -края поглощения иттрия, т. е. для отражений, измеренных на крае поглощения иттрия, наличием примеси можно пренебречь. Хотя количество атомов примеси мало, но анизотропия резонансного фактора вблизи L -краев значительно сильнее, чем вблизи K -краев. Поэтому интерес представляет измерение тех же запрещенных отражений при энергиях вблизи L -краев поглощения тербия.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансная дифракция синхротронного излучения в монокристалле иттрий-алюминиевого граната была изучена экспериментально и теоретически. Были экспериментально измерены спектры запрещенных брэгговских отражений 13, 13, 0 и 14, 0, 0 при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения иттрия. Энергетические спектры обоих отражений существенно различны, несмотря на то что они обусловлены резонансным рассеянием синхротронного излучения атомами иттрия. Теоретический анализ показывает, что вклад в интенсивность указанных отражений дают разные компоненты тензорного атомного фактора, которые по-разному зависят от энергии. Таким образом, изучение двух запрещенных отражений и спектра поглощения в сочетании с квантовомеханическими расчетами позволяет определить компоненты тензорного атомного фактора, характеризующие свойства резонансного рассеяния атома в конкретной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-01293, 09-02-12239-офи-м, 10-02-00768).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos et al., *Chem. Rev.* **101**, 1834 (2001).
2. S. W. Lovesey, E. Balcar, K. S. Knight et al., *Phys. Rep.* **411**, 233 (2005).
3. H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3064 (1992).
4. S. W. Lovesey and S. P. Collins, *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Oxford Series on Synchrotron Radiation, Clarendon Press, Oxford (1996).
5. D. J. Huang, H.-J. Lin, J. Okamoto et al. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096401 (2006).
6. Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
7. J. Goulon, A. Rogalev, F. Wilhelm et al., *ЖЭТФ* **124**, 445 (2003).
8. V. E. Dmitrienko and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **57**, 642 (2001).
9. J. Kokubun, A. Watanabe, M. Uehara et al., *Phys. Rev. B* **78**, 115112 (2008).
10. S. DiMatteo, Y. Joly, and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **72**, 144406 (2005).
11. P. Carra and T. Thole, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1509 (1994).
12. В. Е. Дмитриенко, Е. Н. Овчинникова, *Кристаллография* **48**, S59 (2003).
13. V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfel, and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **61**, 481 (2005).
14. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, and K. Ishida, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 885 (1999).
15. V. E. Dmitrienko and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **56**, 340 (2000).
16. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **41**, 365 (1985).
17. D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **42**, 478 (1986).
18. K. D. Finkelstein, Q. Shen, and S. Shastri, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1612 (1992).
19. К. П. Белов, М. А. Зайцева, в сб. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, ИИЛ, Москва (1962), с. 457.
20. R. F. Pettifer, S. P. Collins, and D. Laundry, *Nature* **454**, 196 (2008).
21. E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler et al., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 835 (1983).
22. H. Winkler, R. Eisberg, E. Alp et al., *Z. Fur Physik* **49**, 331 (1985).
23. В. Г. Лабушкин, Е. Н. Овчинникова, Е. В. Смирнов и др., *Кристаллография* **40**, 1 (1995).
24. M. Benfatto and R. Felici, *Phys. Rev. B* **64**, 115410 (2001).
25. Э. Х. Мухамеджанов, М. М. Борисов, А. Н. Морковин и др., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 897 (2007).
26. S. Geller and M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 30 (1957).
27. *International Tables for Crystallography*, Vol. A, ed. by T. Hahn, Kluwer, Dordrecht (1996).
28. M. Blume, in *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, ed. by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fisher, Elsevier, Amsterdam (1994), p. 495.
29. J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
30. А. М. Колчинская, А. Н. Артемьев, В. Е. Дмитриенко и др., *Кристаллография* **51**, 218 (2006).

31. <http://www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php>.
32. Р. Джеймс, *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*, ИИЛ, Москва (1950).
33. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей*, Изд-во МГУ (1978).
34. J. Goulon, C. Goulon-Jinet, R. Cortes et al., J. de Phys. **43**, 539 (1982).
35. P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger et al., Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
36. P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm et al., Phys. Rev. B **60**, 9335 (1999).
37. R. Carbonu, S. Giovannini, G. Antonioli et al., Physica Scripta **T115**, 986 (2005).
38. <http://www-cristallo.grenoble/cnrs/fr/simulation>.
39. C. R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach, Phys. Rev. A **34**, 4682 (1986).
40. A. L. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **62**, 2437 (2000).
41. J. J. Rehr, R. C. Albers, and S. I. Zabinsky, Phys. Rev. Lett. **69**, 3397 (1992).
42. Y. Joly, Phys. Rev. B **63**, 125120 (2001).
43. E. Kh. Mukhamedzhanov, A. V. Maslov, R. M. Ima-
mov et al., J. Appl. Cryst. **24**, 6 (1991).