

PO CO FONONOM SYNCHROTRON?

Wojciech Szuszkiewicz

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

e-mail: szusz@ifpan.edu.pl

Streszczenie: Artykuł zawiera skrótowy przegląd metod doświadczalnych stosowanych w badaniach wzbudzeń fononowych w materii skondensowanej. Podano wybrane przykłady danych uzyskanych różnymi metodami. Wymieniono ograniczenia występujące w klasycznych w tej dziedzinie metodach badawczych (odbiciu w dalekiej podczerwieni przy użyciu tradycyjnych źródeł promieniowania, rozpraszaniu ramanowskim w widzialnym obszarze spektralnym, nieelastycznym rozpraszaniu neutronów), wskazano na zalety stosowania promieniowania synchrotronowego.

Studies of phonons with the use of synchrotron radiation: what for?

Abstract: Short review of experimental methods applied for investigations of phonon excitations in condensed matter is given. Few examples of data obtained with the use of classical methods (infrared reflectivity, Raman scattering in the visible spectral range, inelastic neutron scattering) are given, limitations of these methods are discussed. Clear advantages of methods with the use of synchrotron radiation are pointed out.

W dniach od 15 do 20 lipca 2007 r. w Paryżu odbyła się 12-ta Międzynarodowa Konferencja *Phonons 2007* poświęcona wzbudzeniom i rozpraszaniu fononów w fazie skondensowanej. Konferencje takie organizowane są co trzy lata (poprzednia odbyła się w 2004 r. w St. Petersburgu w Rosji, natomiast następna zorganizowana zostanie w Taipei na Tajwanie w 2010 r.). Każda z cyklu wspomnianych konferencji jest najpoważniejszym na świecie, aktualnym przeglądem zarówno nowych wyników, jak i nowych technik eksperymentalnych czy narzędzi teoretycznych związanych z badaniem fononów. Będąc jednym z polskich uczestników konferencji paryskiej chciałbym podzielić się kilkoma refleksjami, jakie nasunęły mi się w jej trakcie.

Na pierwszy rzut oka mogłoby wydawać się, że wszelkie problemy fizyczne związane z fononami są zdecydowanie odległe od zainteresowań badaczy pracujących z promieniowaniem synchrotronowym. Najczęściej użytkownik synchrotronu wykorzystuje albo dyfrakcję, albo spektroskopię rentgenowską stosując promieniowanie o energii od kilku do kilkunastu keV. Specjaliści w zakresie fotoemisji mają do czynienia zazwyczaj z promieniowaniem o energii

około kilkudziesięciu eV. Fonony są wzbudzeniami o energiach zaledwie rzędu kT w temperaturze pokojowej (czyli 25 meV, co odpowiada około 200 cm^{-1})*. W nielicznych przypadkach (np. dla kryształów zbudowanych z lekkich atomów) energie fononów akustycznych mogą osiągać energie większe, przykładowo w diamencie dochodzą do 1130 cm^{-1} czyli mniej więcej 140 meV [3]. Fonony optyczne mają zwykle energie nie mniejsze niż 15 meV, natomiast ich energia maksymalna może być znacznie większa i np. dla diamentu osiąga ponad 160 meV.

Pomimo stosunkowo niskich energii wzbudzeń, jakimi są fonony, aż 18 spośród 345 przyjętych do przedstawienia w trakcie konferencji prac poświęconych było nowym wynikiem uzyskanym wyłącznie przy użyciu promieniowania synchrotronowego, w szeregu dalszych prezentacji powoływano się na dane uprzednio otrzymane metodami wykorzystującymi to promieniowanie. Dwie prace oparte o wyniki badań z wykorzystaniem różnych źródeł promieniowania synchrotronowego miały charakter dłuższych, przeglądowych referatów zaproszonych, co podkreśla wagę wspomnianych metod. Biorąc pod uwagę stały wzrost liczby krajowych użytkowników promieniowania

* Fonony to kwazicząstki, które wprowadza się w celu opisu drgań rdzeni atomowych w fazie skondensowanej o uporządkowanej budowie wewnętrznej (w kryształach). W przypadku uporządkowania długozasięgowego fonony odpowiadają falom (zaburzeniom) rozchodzącym się swobodnie w ośrodku. W zależności od kierunku drgań rdzeni względem kierunku rozchodzenia się fali rozróżniamy fonony podłużne i poprzeczne. Jeśli komórka elementarna kryształu zawiera więcej, niż jeden atom, widmo drgań dzieli się dodatkowo na fonony optyczne i fonony akustyczne (dotyczy to także sytuacji, w której kryształ zbudowany jest z jednego rodzaju atomów, jak np. diament czy krzem). O fononach optycznych mówimy wtedy, gdy w trakcie drgań sąsiednich rdzeni wytwarza się moment dipolowy. Poprzeczne fonony optyczne mogą bezpośrednio oddziaływać z falą elektromagnetyczną padającą na rozważany ośrodek. Z propagacją fononów akustycznych nie jest związane powstawanie momentu dipolowego. Przykładowo propagację dźwięku w kryształach można opisać jako rozchodzenie się podłużnych fononów akustycznych. Energie fononów akustycznych mogą zmieniać się od zera do pewnej wartości maksymalnej, energie fononów optycznych przyjmują zawsze wartości skończone i przeważnie większe niż energie fononów akustycznych. W przypadku

typowych półprzewodników energie fononów akustycznych dochodzą do około 15-20 meV, energie fononów optycznych zawarte są w obszarze od około 25 meV do 40 meV. Zarówno fonony akustyczne jak i fonony optyczne charakteryzują się dyspersją, tzn. energia ich jest funkcją wektora falowego (kwazipędu). W przypadku struktury nieidealnej zawierającej defekty takie jak luki czy domieszki obcych atomów, możliwe jest występowanie tzw. fononów zlokalizowanych. Odpowiadają one drganiom silnie tłumionym, występującym w bezpośrednim otoczeniu defektu. Obserwacja fononów zlokalizowanych wymaga znaczącej koncentracji wspomnianych defektów, w praktyce odpowiadającej przynajmniej 10^{17} cm^{-3} . W ośrodkach o uporządkowaniu bliskozasięgowym (np. w cieczach) mogą rozchodzić się fale sprężyste, które przypominając podłużne fonony akustyczne charakteryzują się dyspersją. W fazie skondensowanej o budowie nieuporządkowanej (ciałach amorficznych) zamiast dyspersyjnych wzbudzeń do opisu rozważanych tu własności stosuje się funkcję gęstości stanów, związaną z prawdopodobieństwem wystąpienia drgań o danej energii. Więcej podstawowych informacji o fononach znaleźć można np. w podręcznikach [1, 2].

synchrotronowego (który w wyniku planowanej budowy synchrotronu w Krakowie może dodatkowo ulec istotnemu przyspieszeniu) w zaistniałej sytuacji warto przypomnieć, jakimi metodami badać można w ciałach stałych wzbudzenia o tak niskich energiach.

Kilka spośród prac prezentowanych w trakcie konferencji *Phonons 2007* przez mieszaną grupę polsko-włoską (polscy współautorzy reprezentowali Uniwersytet Rzeszowski, Uniwersytet Jagielloński i Instytut Fizyki PAN) opartych było o wyniki pomiarów odbicia w obszarze dalekiej podczerwieni. Taka metoda wyznaczania energii fononów w ciałach stałych (przykładowo w kryształach izolatorów bądź półprzewodników) jest stosunkowo dobrze znana w optyce już od kilkudziesięciu lat. Pozwala ona wyznaczyć energie fononów optycznych w centrum pierwszej strefy Brillouina oraz ewentualnych modów wynikających z obecności defektów czy obcych domieszek w sieci krystalicznej, nie pozwala natomiast na obserwację fononów akustycznych czy badanie dyspersji wszelkich modów fononowych. W tradycyjnych spektrometrach dalekiej podczerwieni jako typowe źródło promieniowania ciągłego we wspomnianym obszarze widmowym przeważnie wykorzystuje się rozrzucony do czerwoności pręcik wykonany ze specjalnego materiału ceramicznego (węglika krzemu), tzw. globar, dla którego rozkład widmowy promieniowania dobrze odpowiada rozkładowi promieniowania ciała doskonale czarnego. Jak łatwo można zauważyć (odpowiedni wzór podany został już ponad sto lat temu przez Plancka[†]), natężenie promieniowania emitowanego przez ciało doskonale czarne gwałtownie maleje wraz ze wzrostem długości fali. Ponieważ ze względów technicznych temperatura globara nie może przekraczać $\sim 2000^\circ\text{C}$, więc przy pomiarach odbicia w obszarze energii fononów stosunkowo mało fotonów pada na próbkę. Naturalnie jeszcze mniej spośród nich po odbiciu od powierzchni próbki dociera do detektora, co z jednej strony stawia bardzo wysokie wymagania co do czułości takich detektorów, a z drugiej ze względu na znaczący błąd eksperymentalny pomiaru intensywności przy standardowym czasie pomiaru nieco ogranicza możliwość obserwacji bardzo subtelnych efektów. Innym, często stosowanym źródłem promieniowania w dalekiej podczerwieni (ale już w istotnie ograniczonym zakresie spektralnym, dla długości fali powyżej $100\ \mu\text{m}$) jest wysokociśnieniowa lampa rtęciowa (taka, jaka powszechnie używana jest jako źródło promieniowania w zakresie widmowym ultrafioletu). Niezależnie od rodzaju „tradycyjnego” źródła promieniowania, prowadzenie pomiarów odbicia światła w obszarze dalekiej podczerwieni wymaga próbek o dość dużej powierzchni (w praktyce co najmniej kilku), co istotnie ogranicza stosowalność omawianej metody. W spektrometrze dalekiej podczerwieni wykorzystującym promieniowanie synchrotronowe emitowane w powyższym obszarze widmowym (a taki zastosowała wspomniana grupa pol-

sko-włoska używając jako źródła DAFNE-LIGHT w Laboratori Nazionali di Frascati we Włoszech) intensywność padającej wiązki fotonów jest o rzędy wielkości większa. Można w takich warunkach zarówno badać własności próbek o znacznie mniejszych rozmiarach, jak i dokładnie wyznaczyć energie słabych modów fononowych, trudnych do zaobserwowania metodami tradycyjnymi. Zainteresowani bliżej wspomnianą tematyką znaleźć mogą więcej szczegółów w oryginalnych pracach, np. w [4, 5] i odnośnikach do nich.

Znakomita większość wyników prac otrzymanych z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego, prezentowanych w trakcie konferencji *Phonons 2007*, wykorzystywała metodę nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich (Inelastic X-ray Scattering, IXS). W zależności od tego, czy energia fali padającej odpowiada krąwędzi absorpcji rentgenowskiej dla danego pierwiastka czy też nie rozróżnia się odpowiednio rozpraszanie rezonansowe (w literaturze anglojęzycznej Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS) bądź nierezonansowe (Non-Resonant Inelastic X-ray Scattering, NRIXS). Wspomniana metoda badań oraz jej porównanie z możliwościami alternatywnych pomiarów, takich jak nieelastyczne rozpraszanie neutronów omówione zostaną szczegółowo poniżej.

Zacznijmy od tego, że w optyce oprócz pomiarów odbicia światła w obszarze widmowym dalekiej podczerwieni drugą, klasyczną metodą wyznaczania częstości wybranych modów fononowych jest pomiar rozpraszania ramanowskiego. W pomiarze rozpraszania ramanowskiego badaną próbkę oświetla się monochromatyczną wiązką światła wysyłanego przez laser (np. gazowy bądź półprzewodnikowy). W praktyce stosuje się linie laserowe odpowiadające częstościom w obszarze widmowym od bliskiej podczerwieni poprzez obszar widzialny do bliskiego nadfioletu. W efekcie Ramana[‡] (80-tą rocznicę odkrycia będziemy świętowali w przyszłym roku) na skutek oddziaływania światła laserowego z badanym ośrodkiem w widmie promieniowania rozproszonego pojawiają się nowe częstości, przesunięte względem częstości padającej fali o wartość odpowiadającą energii wzbudzeń (w naszym przypadku fononów) w badanym ośrodku. Istnieją różne mechanizmy prowadzące do pojawienia się rozpraszania ramanowskiego, ale omówienie ich wykracza poza ramy niniejszego artykułu. Szereg szczegółów eksperymentalnych, dotyczących tej metody pomiarowej znaleźć można w pracy [6], a także w rozlicznych monografiach, opracowanych pod kierunkiem światowej klasy eksperta w dziedzinie rozpraszania ramanowskiego w ciałach stałych, Manuela Cardony (np. [7]). Z nowszych pozycji warto polecić monografie [8, 9] w dużej mierze poświęcone rozpraszaniu ramanowskiemu w układach o obniżonej wymiarowości. Z naszego punktu

[†] Max Karl Ernst Ludwig Planck opracował m.in. teorię promieniowania ciała doskonale czarnego. W 1900 r. wykazał on, że absorpcja i emisja promieniowania odbywa się nie w sposób ciągły, lecz skokowo, porcjami nazwanymi kwantami. Wprowadził on do fizyki uniwersalną stałą h , która nosi dziś jego imię. W 1918 r. za zasługi w tworzeniu podstaw teorii kwantów otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

[‡] Zjawisko Ramana polega na rozpraszaniu światła wraz ze zmianą jego częstości. Chandrasekhar Venkata Raman w 1928 r. badając rozpraszanie monochromatycznego światła w powietrzu zauważył w świetle rozproszonym w sąsiedztwie linii widmowej odpowiadającej padającemu promieniowaniu występowanie linii o dłuższej i o krótszej fali. Efekt Ramana zachodzi zarówno w gazach, jak i w cieczach czy ciałach stałych. W 1930 r. za odkrycie zjawiska nazwanego jego imieniem Raman otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

widzenia istotnym jest, że w widmie rozpraszania ramanowskiego pojawiają się zarówno częstotliwości wyższe, jak i niższe od częstotliwości padającego promieniowania, co związane jest odpowiednio z absorpcją i z emisją wybranych wzbudzeń w ośrodku. Rozpraszanie ramanowskie pozwala na obserwację i wyznaczenie częstotliwości fononów optycznych (niekiedy nie tylko w centrum pierwszej strefy Brillouina, ale także na jej brzegu). W pewnych przypadkach udaje się zaobserwować pary modów akustycznych odpowiadających brzegowi strefy, a niekiedy możliwa jest obserwacja kombinacji modów optycznych i akustycznych, a także modów wynikających z obecności defektów sieci krystalicznej. Należy podkreślić, że ze względu na małą wartość pędu fotonu w obszarze widmowym bliska podczerwień – bliski nadfiolet pomiary rozpraszania ramanowskiego wykorzystującego takie promieniowanie nie mogą dostarczyć informacji o dyspersji fononów. W rozpraszaniu ramanowskim obowiązują zasady zachowania całkowitej energii i całkowitego pędu uczestniczących w nim fononów i fotonów. Dla przypomnienia: długości wektorów falowych dla fotonów z podanego obszaru widmowego są zaledwie rzędu 10^5 cm^{-1} , natomiast analogiczna wielkość dla fononów w całej strefie Brillouina zmienia się od zera do 10^8 cm^{-1} . Właśnie dlatego w omawianym pomiarze rozpraszania ramanowskiego obserwuje się wyłącznie fonony bądź pary (czy trójki) fononów o całkowitym pędzie odpowiadającym zmianie wartości wektora falowego rzędu 10^5 cm^{-1} . W porównaniu do całego zakresu możliwych zmian wektora falowego fononu jest to wartość bardzo mała, którą w praktyce przy interpretacji wyników często przyjmuje się za zerową.

Dobrze znaną metodą wyznaczania dyspersji fononów jest nieelastyczne rozpraszanie neutronów (Inelastic Neutron Scattering, INS)[§]. Szczegółowe informacje o tej metodzie znaleźć można np. w monografiach [10, 11] i wspomianej już uprzednio pracy [6]. Pomiedzy nieelastycznym rozpraszaniem neutronów a analogicznym rozpraszaniem promieniowania synchrotronowego występują istotne różnice. Porównując obie techniki eksperymentalne należy zwrócić uwagę na fakt, że prowadzenie badań z wykorzystaniem neutronów wymaga stosowania monokrystalicznych próbek o objętości rzędu setek mm^3 , co nie zawsze jest łatwe lub możliwe do otrzymania. Nie jest to zresztą jedyną wadą metod wykorzystujących rozpraszanie neutronów. W technice takich pomiarów nie stosuje się detektorów „punktowych”. Szerokość szczeliny ograniczającej rozmiar wiązki padającej na próbkę i szczeliny wejściowej detektora (czy jego rozmiar) jest stosunkowo duża i wynosi typowo kilka cm. Dopiero niedawno w niektórych typach

eksperymentów udało się pokonać tę barierę (stosując detektor dwuwymiarowy - układ cienkich drucików pod wysokim napięciem, tworzących siatkę o rozmiarze liniowym „oczka” równym 0.5 cm. Detektory takie nie są jednak aktualnie używane w pomiarach dyspersji fononów).

Przy pomiarach dyfrakcyjnych określających własności strukturalne próbki w celu zwiększenia kątovej zdolności rozdzielczej spektrometru stosuje się parę identycznych kolimatorów (układów długich równoległych płytek odległych od siebie mniej więcej o 1 mm) wymuszających bardzo małą rozbieżność odpowiednio padającej i ugiętej wiązki neutronów. Ponieważ użycie kolimatorów istotnie ogranicza natężenie tych wiązek, więc praktycznie nawet przy bardzo precyzyjnych pomiarach dyfrakcyjnych nie spotyka się kątovej zdolności rozdzielczej lepszej niż 20° . Kolimatorów nie stosuje się podczas pomiarów dyspersji fononów, co ogranicza dokładność otrzymywanych wartości liczbowych. Dodatkową trudnością w prowadzeniu pomiarów neutronowych jest zmniejszanie się wartości przekroju czynnego na rozpraszanie wraz ze wzrostem przekazu energii: przy pomocy neutronów dużo łatwiej jest zmierzyć dyspersję fononów akustycznych, niż fononów optycznych (szczególnie tych o wysokiej energii). Obserwacja fononów optycznych metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów w kryształach zbudowanych z lekkich pierwiastków jest praktycznie niemożliwa ze względu na bardzo wysokie energie tych fononów. Kolejnym problemem do rozwiązania w przypadku neutronowych badań materiałów o własnościach magnetycznych (np. półprzewodnikach magnetycznych) jest silne rozpraszanie neutronów na kolektywnych wzbudzeniach układu spinów (magnonach). Intensywność takiego rozpraszania znacznie przewyższa intensywność rozpraszania na fononach. Badania zarówno struktury, jak i wzbudzeń magnetycznych to oddzielny temat, ale warto podać następujący przykład. Kilka lat temu metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów niżej podpisany wraz z grupą polskich i francuskich współpracowników badał własności magnonów w antyferromagnetycznym półprzewodniku MnTe o strukturze typu blendy cynkowej. Jest to metastabilna faza tego półprzewodnika, dlatego też do pomiarów użyto warstwy o grubości kilku mikrometrów, otrzymanej w Instytucie Fizyki PAN metodą nierównowagową (epitaksją z wiązek molekularnych, tzw. MBE). Pomimo, że oświetlona neutronami powierzchnia próbki użytej do prowadzenia badań wynosiła kilka cm^2 , a jej całkowita objętość była mniejsza od jednego mm^3 , dyspersję poszczególnych gałęzi magnonów wzdłuż kilku wybranych kierunków o wysokiej symetrii w pierwszej strefie Brillouina udało się ze sporą precyzją wyznaczyć [12]. Podana powyżej niezwykle mała objętość badanej próbki to wciąż rekordowe osiągnięcie eksperymentalne w omawianej dziedzinie badań neutronowych. Wprawdzie zbieranie danych doświadczalnych trwało bardzo długo (w sumie kilka miesięcy), ale względny błąd otrzymanej energii danego modu magnonowego w bardzo dużym obszarze zmienności wektora falowego magnonu nie przekraczał 3%, a błąd maksymalny mniejszy był od 7%. W celu określenia dyspersji fononów analogiczną metodą trzeba byłoby użyć próbki o objętości rzędu kilkuset mm^3 ,

[§] Zjawisko dyfrakcji neutronów zarówno przewidziano teoretycznie, jak i zaobserwowano eksperymentalnie w 1936 r. Neutronografię strukturalną stworzył Clifford Glenwood Shull, który jako pierwszy już od końca lat 40-tych ubiegłego stulecia stosował elastyczne rozpraszanie neutronów do badania struktury kryształów. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów do badania dynamiki ciała stałego jako pierwszy zastosował na początku lat 50-tych (a później opracował jego technikę) Bertram Neville Brockhouse. Shull oraz Brockhouse za opracowanie metod badania ciała stałego opartych na rozpraszaniu neutronów otrzymali w 1994 r. nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

co w przypadku technologii MBE jest całkowicie nierealne.

Typowy przykład pomiaru dyspersji fononów w półprzewodniku znaleźć można w innej polsko-francuskiej pracy [13] poświęconej HgSe, której polscy współautorzy reprezentowali Instytut Fizyki Jądrowej PAN oraz Instytut Fizyki PAN. Pomimo, że do badań wykorzystano monokryształy o znacznej objętości (około 250 mm³), a energie fononów były względnie małe (nie przekraczały 45 meV), czas pomiaru każdej z gałęzi fononowych o najwyższych energiach (fononów optycznych) wynosił tydzień przy względnie błędnie eksperymentalnym danej energii fononu zbliżonym do 1% jej wartości.

Nieelastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich odkryto już w 1923 r., ale dopiero zastosowanie lampy rentgenowskiej z wirującą anodą jako źródła promieniowania pozwoliło na praktyczne stosowanie tej metody badań dzięki dużej intensywności wytwarzanej wiązki. Szersze zastosowanie synchrotronów jako źródeł promieniowania we wspomnianym obszarze widmowym nastąpiło w ostatnich trzydziestu latach i w tym właśnie okresie nastąpił burzliwy rozwój techniki pomiarowej wykorzystującej rozpraszanie nieelastyczne w obszarze widmowym odpowiadającym promieniom rentgenowskim. Oczywiście określanie własności modów fononowych stanowi tylko niewielki fragment zastosowań wspomnianej techniki. Ze względu na silne oddziaływanie fali elektromagnetycznej z ładunkami elektrycznymi w ośrodku nieelastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich jest metodą szczególnie przydatną do badania wszelkiego rodzaju wzbudzeń elektronowych. Zainteresowanych badaniem dynamiki elektronów tą właśnie metodą odesłać można do obszernej pracy przeglądowej [14] i podanych w niej odnośników. Nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego w zakresie widmowym odpowiadającym promieniom rentgenowskim umożliwia wyznaczanie dyspersji fononów w całej strefie Brillouina, gdyż długości fal w stosunku do obszaru widzialnego są o kilka rzędów wielkości mniejsze, a zatem długości wektorów falowych w takim samym stopniu są większe. Umożliwia to przekaz pędu pomiędzy fotonem padającym, fotonem rozproszonym i rozważanym fononem w całym zakresie zmienności wektora falowego fononu. Co więcej, przy rozpraszaniu promieniowania synchrotronowego nie występują ograniczenia kinematyczne, limitujące zakres dostępnych zmian energii i wektora falowego (ograniczenia takie istnieją dla nieelastycznego rozpraszania neutronów). W przypadku nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich ze względu na małą średnicę padającej wiązki fotonów i jej duże natężenie, badany obiekt może mieć niewielkie rozmiary (objętość rzędu ułamka mm³). Przykładowo, kilka lat temu międzynarodowej grupie, w której uczestniczyli polscy badacze udało się w ESRF w Grenoble wyznaczyć dyspersję fononów dla ważnego z punktu widzenia zastosowań materiału, jakim jest półprzewodnik GaN [15]. Do badań użyto monokryształów, uzyskanych w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN UNIPRESS. Były to wówczas największe istniejące monokryształy, ich objętość nieco przekraczała jeden mm³. Pomimo małych rozmiarów badanych próbek i stosunkowo wysokich energii fononów (w przypadku poprzecznych fo-

nonów optycznych przewyższających 75 meV, co odpowiada około 700 cm⁻¹) wyznaczono zależności energii szeregu modów fononowych od wektora falowego. Widmo umożliwiające wyznaczenie energii konkretnego modu fononowego dla danego punktu strefy Brillouina rejestrowane było w czasie od 2 do 10 min, względny błąd eksperymentalny wyznaczonej energii modu wynosił około 0.3% jej wartości.

Z punktu widzenia określania dyspersji fononów nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego ma jeszcze inną zaletę. W przypadku rozpraszania neutronów w ośrodkach zawierających jony magnetyczne (bądź charakteryzujących się jakimś stopniem uporządkowania magnetycznego) oddziaływanie spinu neutronu z układem spinów w ośrodku może być równie silne, co oddziaływanie neutronów z nuklidami badanego materiału. Wspominaliśmy już uprzednio, że wyznaczenie dyspersji fononów w półprzewodniku magnetycznym utrudnione jest ze względu na występujące równoległe silne rozpraszanie neutronów na magnonach. W przypadku oddziaływania fali elektromagnetycznej z ośrodkiem o uporządkowaniu magnetycznym rozpraszanie związane z występowaniem magnetyzmu jest o rzędy wielkości mniejsze, niż rozpraszanie na fononach.

Warto wspomnieć, że w ciągu ostatnich dziesięciu lat burzliwie rozwija się rezonansowa odmiana nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich (RIXS), pozwalająca na rozróżnienie poszczególnych rodzajów atomów wchodzących w skład badanego materiału. Właściwe dobranie energii padających fotonów zasadniczo zwiększa wartość przekroju czynnego na rozpraszanie nieelastyczne i pozwala na obserwację nawet bardzo słabych efektów. Przykładowo ma to szczególne znaczenie dla badania zjawisk związanych z oddziaływaniem kwadrupolowym, ale omówienie ich wykracza poza ramy niniejszego komentarza.

Stosowaną niekiedy metodą badania drgań atomów w sieci krystalicznej jest jądrowe nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego. W literaturze angielskiej stosuje się nazwę Nuclear Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation (NIS). Jest to metoda rezonansowa, gdyż długość padających promieni rentgenowskich dobiera się do energii wzbudzenia danego typu nuklidu. W trakcie procesu takiego rozpraszania pobudza się silne drgania wybranych atomów, co pozwala np. badać wartości parametrów opisujących mody zlokalizowane, takie jak ich tłumienie czy zależność ich właściwości od kierunku rozchodzenia się w kryształach. Rozwój źródeł synchrotronowych trzeciej generacji umożliwił w ostatnich latach stosowanie metody NIS do badania własności fononów w cienkich warstwach czy nanostrukturach, mających istotne znaczenie aplikacyjne. Piękny przykład zastosowania omawianej metody znaleźć można w opublikowanej dosłownie kilka tygodni temu pracy [16]. Grupa autorów polskich (reprezentujących Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Akademię Górniczo-Hutniczą oraz Instytut Fizyki Jądrowej PAN) wraz ze współpracownikami z Francji i z Austrii przeprowadziła w ESRF pomiary fononowej gęstości stanów dla warstw o praktycznie jed-

noatomowej grubości, znajdujących się zarówno na samej powierzchni, jak i w pobliżu powierzchni monokrystalicznego Fe(110). W tym celu do otrzymania próbek użyto oprócz izotopu żelaza ^{56}Fe również izotop ^{57}Fe . Jednoatomowa warstwa o grubości zaledwie 2.03 Å zawierająca wyłącznie ^{57}Fe umieszczana była w żądanym położeniu względem powierzchni kolejnych próbek. Do przeprowadzenia pomiarów użyto promieniowania synchrotronowego o energii dobranej rezonansowo do energii wzbudzenia tego izotopu. Otrzymane wyniki pokazały, że atomy tworzące pierwszą warstwę wibrują z częstościami znacznie niższymi, natomiast z amplitudami znacznie wyższymi, niż atomy znajdujące się pod powierzchnią kryształu. Co więcej, drgania drugiej z kolei warstwy atomów niemal nie różnią się od drgań atomów znajdujących się głęboko w objętości próbki. Wyniki wspomnianych badań mają istotne znaczenie dla fizyki nanocząstek, zjawiska katalizy czy innych zjawisk związanych z samą powierzchnią.

Ważną dziedzinę badań wykorzystujących nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego w zakresie widma rentgenowskiego reprezentują prace dotyczące własności elastycznych materiałów istotnych z punktu widzenia geofizyki (np. żelaza, związków krzemu itd.), szczególnie te prowadzone w obszarze wysokich ciśnień i temperatur. Warto także wspomnieć, że nieelastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich pozwala na badanie sposobu rozchodzenia się kolektywnych modów nie tylko w ciałach stałych o uporządkowanej budowie, ale także w cieczach (roztopionych metalach, wodzie, skroplonych gazach, itd.), a także w ośrodkach nieuporządkowanych takich jak szkła. W trakcie konferencji paryskiej zaprezentowano kilka tego typu prac.

W chwili obecnej prowadzone są w kilku ośrodkach synchrotronowych (np. w Hasylab czy w ESRF) prace nad „nanoogniskowaniem” wiązek promieniowania na badanej próbce (problem mikroogniskowania został już rozwiązany i wiązki takie – wprawdzie mające wciąż jeszcze pole przekroju równe ponad 100 mikrometrów kwadratowych – dostępne są dla użytkowników w niektórych centrach synchrotronowych). Postęp w technice pomiarów z użyciem synchrotronu oznacza możliwość badania coraz to mniejszych próbek (nie tylko nanocząstek takich jak np. nanorurki węglowe, ale również obiektów o znaczeniu biologicznym czy medycznym takich jak np. białka). Badania własności strukturalnych tego typu próbek prowadzone są już od dawna w wielu centrach synchrotronowych. W trakcie paryskiej konferencji prezentowano już prace (wprawdzie jeszcze nie oparte o promieniowanie synchrotronowe), których autorzy analizują własności elastyczne wirusów czy rolę fononów w dynamice ładunków elektrycznych w strukturach DNA.

Czego w omawianej dziedzinie badań można spodziewać się w najbliższym czasie? Z jednej strony na pewno wzrośnie rola badań mikrocząstek i nanostruktur mających znaczenie w biologii i medycynie. Wydaje się, że rozszerzenie prowadzonych prac o badanie nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego w zakresie widma rentgenowskiego jest kwestią niedalekiej przyszłości. Z drugiej strony postęp w miniaturyzacji urządzeń z zakresu elektroniki, a może także nowe zastosowania materiałów spintronicznych wymagać będą coraz bardziej wyrafinowanych metod badania własności fononów. Dotyczyć to będzie nie tylko zasygnalizowanej skrótowo metody badania drgań atomów w pobliżu powierzchni, ale

również nowych metod badania transportu ciepła w nanostrukturach (jak wiadomo odprowadzanie ciepła wytwarzanego w czasie pracy układów mikroelektronicznych jest jednym z problemów, których rozwiązanie warunkuje dalszą miniaturyzację w elektronice). Przykłady można mnożyć. Tak czy inaczej jasno widać, jak bardzo fononom potrzebne są dzisiaj synchrotrony...

Literatura

- [1] J. Ginter, *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*, wyd. 2 (PWN, Warszawa 1986).
- [2] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego* (PWN, Warszawa 1999).
- [3] M. Schwoerer-Böhning, A.T. Macrander, D.A. Arms, „Phonon Dispersion of Diamond Measured by Inelastic X-Ray Scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5572.
- [4] B.V. Robouch, A. Kisiel, E.M. Shereghii, „Consideration of the Verleur model of far-infrared spectroscopy of ternary compounds”, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 73204.
- [5] J. Polit, E.M. Shereghii, J. Cebulski, B.V. Robouch, A. Marcelli, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, A. Kisiel, P. Zajdel, E. Burattini, A. Mycielski, „Phonon and vibrational spectra of hydrogenated CdTe”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 013521.
- [6] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego* (WNT, Warszawa 1998).
- [7] *Seria Light Scattering in Solids* (red. M. Cardona), (Springer, Berlin), rozliczne tomy wydawane od początku lat 80-tych.
- [8] T. Ruf, *Phonon Raman Scattering in Semiconductors, Quantum Wells and Superlattices*, w *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 142 (Springer, Berlin 1998).
- [9] *Raman Scattering in Materials Science*, Eds. W.H. Weber, R. Merlin, w: *Springer Series in Materials Science*, vol. 42 (Springer, Berlin 2000).
- [10] *Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*, eds. S.W. Lovesey, T. Springer, w *Topics in Current Physics* (Springer, Berlin 1977).
- [11] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, vol. 1, w: *The International Series of Monographs on Physics*, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [12] B. Hennion, W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, E. Janik, T. Wojtowicz, „Spin-wave measurements on MBE-grown zinc-blende structure MnTe by inelastic neutron scattering”, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 224426.
- [13] J. Łażewski, K. Parliński, W. Szuszkiewicz, B. Hennion, „Lattice dynamics of HgSe: Neutron scattering measurements and ab initio studies”, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 094305.
- [14] W. Schuelke, *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*, w: *Oxford Series on Synchrotron Radiation*, No 7 (2007).
- [15] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D’Astuto, T. Suski, I. Grzegory, M. Leszczynski, „Phonon Dispersion Curves in Wurtzite-Structure GaN Determined by Inelastic X-Ray Scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 906.
- [16] T. Ślęzak, J. Łażewski, S. Stankov, K. Parliński, R. Reitingger, M. Rennhofer, R. Ruffer, B. Sepiol, M. Ślęzak, N. Spiridis, M. Zając, A.I. Chumakov, J. Korecki, „Phonons at the Fe(110) Surface”, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 066103.