

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КАК ИСТОЧНИК КВАНТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. II *)

Р. Годвин

5. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

5.1. Введение

Хотя большинство экспериментов, которые обсуждаются в настоящем обзоре, связаны с исследованием свойств твердого тела, удобнее начать с экспериментов по атомной физике. В самом деле, исторически дело обстояло так, что именно прецизионная атомная спектроскопия привела сначала к возникновению квантовой механики, а затем уже к открытию зонной структуры твердых тел. В далекой УФ области связь, которая существует между свойствами твердых тел и атомов, является даже еще более тесной, чем в области более длинных волн. По мере того, как энергия квантов становится большой по сравнению с энергией связи валентных электронов и достаточной для возбуждения электронов, заполняющих более глубокие атомные уровни, соответствующие длины волн становятся сравнимыми с межатомными расстояниями в твердых телах. В результате при увеличении энергии квантов различие между атомной спектроскопией и спектроскопией твердых тел постепенно ослабевает и в рентгеновской области во многих отношениях вообще перестает быть существенным.

Так как настоящий обзор не преследует цели глубоко вдаваться в классическую и квантовую теорию оптических свойств твердых тел, нижеследующее краткое обсуждение включается только для того, чтобы ввести общепринятые при рассмотрении результатов экспериментов понятия, на языке которых описываются свойства, характеризующие взаимодействие различных веществ с излучением в далекой УФ области. Общему рассмотрению современного состояния вопроса об оптических свойствах твердых тел посвящены обзоры Стерна⁵⁷, Пайнса⁵⁸, Филлипса⁶⁰, Абелеса⁶¹, материалы летних школ в Варенне⁵⁹ и Японии⁶².

Линейное взаимодействие веществ (считающихся для простоты изотропными) с электромагнитным полем полностью описывается волновым вектором и зависящей от частоты диэлектрической постоянной

$$\tilde{\epsilon}(k, \omega) = \epsilon_1(k, \omega) + i\epsilon_2(k, \omega), \quad (16)$$

связанной со смещением \mathbf{D} в приложенном поле соотношением

$$\tilde{\mathbf{D}}(k, \omega) = \tilde{\epsilon}(k, \omega) \tilde{\mathbf{E}}(k, \omega). \quad (17)$$

*) Окончание; главы 1—4 см. в предыдущем выпуске УФН (том 101, вып. 3, июль 1970 г.). (Прим. ред.)

(Значок тильды \sim мы используем для обозначения комплексности величины.) Обычные оптические постоянные n и k связаны с вещественной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частями диэлектрической постоянной следующим образом:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (18)$$

и

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (19)$$

Вещественную и мнимую части комплексной диэлектрической постоянной можно в весьма общем случае выразить в виде⁶³

$$\epsilon_1(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}\right) - \frac{4\pi e^2 N}{m} \sum_j \frac{f_{ij}}{\omega^2 - \omega_{ij}^2} \quad (20)$$

и

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega \tau (\omega^2 + \tau^{-2})} + \frac{2\pi^2 e^2 N}{m} \sum_j \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}} \delta(\omega - \omega_{ij}). \quad (21)$$

Эти соотношения справедливы для длин волн, больших по сравнению с атомными размерами. Первые члены в правых частях выражений (20) и (21) описывают коллективный (внутризонный) эффект электронов, которые рассматриваются как свободные, а вторые — одноэлектронные переходы между зонами с изменением энергии на величину $\hbar\omega_{ij}$.

Плазменная частота ω_p определяется формулой

$$\omega_p = (4\pi N e^2 / m^*)^{1/2}, \quad (22)$$

где N — число электронов в единице объема, которые можно рассматривать как свободные, а m^* — их эффективная масса. Типичная величина энергии $\hbar\omega_p$ порядка 5–30 эв, если валентные электроны считать свободными. Время τ описывает затухание, обусловленное рассеянием электронов на дефектах решетки и фононах. Если оно отсутствует, то $\tau \rightarrow \infty$.

Силы осциллятора для переходов между электронными состояниями i и j в дипольном приближении теории возмущений определяются выражением

$$f_{ij} = (2/\hbar m \omega_{ij}) |(\psi_j | p_x | \psi_i)|^2, \quad (23)$$

где ψ_i , ψ_j и p_x — соответственно волновые функции начального и конечного состояний и составляющая импульса электрона в направлении электрического поля. Дипольный матричный элемент $(\psi_j | p_x | \psi_i)$ определяет правила отбора для переходов между различными уровнями. Обычно он зависит от энергии сравнительно слабо.

Для определения величины $\epsilon_2(\omega)$ существенна плотность состояний. В выделенных по симметрии точках внутри энергетических зон твердых тел величина ϵ_2 обладает характерными свойствами, известными под названием особенностей Ван-Хова⁶⁴.

Соотношения Крамерса — Кронига⁶⁴

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (24)$$

и

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (25)$$

устанавливающие связь между вещественной и мнимой частями диэлектрической постоянной (и аналогичные формулы для других величин, таких

как n и k), основаны на предположениях о линейности и причинности взаимодействия излучения с веществом. Из них вытекают следующие два правила сумм⁶⁵, которые оказываются полезными при анализе электронных процессов в твердых телах, а также для проверки внутренней самосогласованности данных оптических измерений:

$$\int_0^{\infty} \omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega' = \frac{\pi}{2} \frac{4\pi e^2}{m} N_{\text{eff}} \quad (26)$$

и

$$\int_0^{\omega} \omega' \text{Im} \{ [\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{-1} \} d\omega' = \frac{\pi}{2} \frac{4\pi e^2}{m} N_{\text{eff}}, \quad (27)$$

где N_{eff} — эффективное число электронов в единице объема, вносящих вклад в интегралы, по частотам меньшим ω .

Соотношения (20) и (24) служат путеводной нитью к интересным проблемам, которые можно изучать с помощью экспериментов в далекой УФ области. По мере увеличения энергии квантов от 5 эв до 100 эв мы из области переходов, затрагивающих валентные электроны и электроны зоны проводимости (≤ 10 эв), через область характерных частот плазменных колебаний (~ 10 эв) переходим в область возбуждения глубоких атомно-подобных состояний. С ростом энергии фотонов компоненты диэлектрической постоянной стремятся к своим предельным значениям.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = 0.$$

Соответственно этому при очень высоких частотах оптические постоянные принимают вид

$$n = 1 - \delta, \quad \delta \ll 1 \quad \text{и} \quad k \ll 1.$$

Такое асимптотическое поведение влечет за собой ряд интересных следствий для классической оптики. При нормальном падении отражающая способность вещества R_0 определяется выражением

$$R_0 = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]. \quad (28)$$

Когда же реализуются сформулированные выше предельные условия, формула (28) сводится к соотношению

$$R_0 \approx (\delta^2 + k^2)/4 \ll 1.$$

Поскольку в какой-то части далекой УФ области отражающая способность всех веществ становится ничтожно малой, все методы изучения свойств твердых тел при других длинах волн, использующие отражение, часто либо становятся там непригодными вовсе либо нуждаются в серьезном видоизменении^{66, 67}. Обычно подобные измерения с использованием p -поляризованного света более эффективны для определения оптических констант, чем аналогичные измерения, выполненные с неполяризованным или s -светом. Однако если $n \approx 1$ и $k \ll 1$, что не является необычным в области далекой УФ области, то ситуация может оказаться противоположной. В этом случае угол Брюстера ϕ_B , определяемый из условия $n = \tan \phi_B$, паходится вблизи 45° . Из формул отражения и соотношения $R_{s, 45^\circ}^2 = R_{p, 45^\circ}$ следует, что вблизи угла 45° отражающие способности для s - и p -света порядка $(\delta^2 + k^2)$ и $(\delta^2 + k^2)^2$ соответственно. Таким образом, p -свет отражается на большом интервале длин волны во много раз хуже, чем s -свет.

В области плазменной частоты как объемные тела, так и тонкие пленки обладают рядом интересных свойств. На некоторые из них было обращено внимание в связи с экспериментами над алюминием.

Можно было бы ожидать, что, коль скоро в далекой УФ области характерная отражающая способность мала, будет весьма велика прозрачность. Однако это не так. Глубина проникновения излучения в вещество качественно обратно пропорциональна коэффициенту поглощения

$$\mu = 4\pi k/\lambda. \quad (29)$$

Поскольку с хорошей точностью можно считать, что для мягкой рентгеновской части далекого УФ $n \approx 1$, коэффициент поглощения линейно связан с мнимой частью диэлектрической постоянной, т. е.

$$\mu \approx (2\pi\epsilon_2)/\lambda.$$

Хотя в далекой УФ области для многих веществ величина k значительно меньше единицы, глубина проникновения все же остается малой из-за малости длины волны, входящей в знаменатель выражения для коэффициента поглощения. Если $k \sim 0,1$, а длина волны $\lambda \sim 500 \text{ \AA}$, то глубина проникновения оказывается порядка 400 \AA , что очень характерно для далекой УФ области. Максимальные глубины проникновения порядка 10^4 \AA . Подобные толщины достаточны для осуществления эффективных опытов по распространению излучения через тонкие пленки, но недостаточны для того, чтобы сконструировать окна, способные выдерживать заметную разность давлений. Все измерения с тонкими пленками в коротковолновой далекой УФ области, т. е. в области длин волн меньше 250 \AA , по необходимости должны проводиться в вакууме. Некоторые из них будут описаны ниже.

5.1.1. Автоионизация в газах. Первыми экспериментами с использованием синхротронного излучения, принесшими совершенно новые количественные результаты, были эксперименты по изучению автоионизационных уровней инертных газов, выполненные в NBS (США). Краткое описание использовавшейся для этого аппаратуры было дано в п. 4.2.1.

Непрерывный атомный спектр поглощения перекрывается с дискретными состояниями, расположенными сразу же над порогом поглощения. Эти дискретные состояния, которые могут возникать в результате прямого или же многократного возбуждения электронов с более глубоких уровней, распадаются (освобождая электрон) посредством взаимодействия с перекрывающимся с ними непрерывным спектром («автоионизация»). Время жизни такого дискретного автоионизирующего состояния колеблется от 10^{-11} до 10^{-14} сек, что в силу соотношения неопределенности означает, что полуширина линии меньше $0,1 \text{ эв}$.

Энергии ионизации инертных газов соответствуют частотам из далекой УФ области (например, у гелия имеется две энергии ионизации: $24,4 \text{ эв}$ и $54,1 \text{ эв}$). Автоионизационные уровни многочисленны, узки и характеризуются сложными формами линий. Поэтому интенсивное и обладающее непрерывным спектром синхротронное излучение является единственным средством, пригодным для их изучения.

Хотя некоторые предварительные эксперименты по автоионизации уже предпринимались весьма давно, реальное и существенное продвижение в этом направлении было достигнуто лишь в последние годы в результате эффективного сотрудничества теоретиков и экспериментаторов, работавших в NBS ⁶⁸⁻⁷⁰.

Спектральные линии автоионизационных уровней, определенные в экспериментах по фотопоглощению, могут иметь различную форму в зависимости от особенностей взаимодействия дискретных состояний и непрерывного спектра. Формы линий в различных возможных случаях обсуждались Фано ⁷¹. Конфигурационные взаимодействия приводят к тому, что волновые функции состояний Ψ_E , расположенных сразу над низшими порогами ионизации, оказываются причудливыми суперпозициями волновых функций непрерывного спектра ψ_E и дискретного спектра φ :

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'}.$$

Автоионизационные уровни проявляются как асимметричные структуры на фоне непрерывного спектра, поскольку коэффициенты a и b в смеси конфигураций, образующей стационарное состояние энергии E , сильно изменяются, когда энергия проходит через положение автоионизационного уровня. Говоря на языке теории рассеяния, вблизи резонансной энергии происходит большой сдвиг фазы (порядка π) в интерференции волновых функций дискретного и непрерывного спектров. Фано показал, что при взаимодействии одного дискретного уровня с непрерывным спектром форма резонанса определяется соотношением

$$\begin{aligned} (\Psi_E | T | i)^2 / (\psi_E | T | i)^2 = \\ = (q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2), \quad (30) \end{aligned}$$

в котором отношение, стоящее в левой части, представляет собой вероятность дипольного перехода смешанного состояния, деленную на вероятность перехода в чистом непрерывном спектре; ε — приведенная энергия, определяемая формулой

$$\varepsilon = (E - E_\varphi - F) / (\Gamma/2),$$

где $E_\varphi - F$ — энергия дискретного уровня, сдвинутого из-за взаимодействия с непрерывным спектром. Полуширина Γ автоионизационного уровня служит мерой силы конфигурационного взаимодействия. Величина q , характеризующая спектральную форму резонанса, определяется взаимодействием между дискретным и непрерывным спектрами и может быть как положительной, так и отрицательной.

Многочисленность и сложность автоионизационных линий иллюстрируется работой Маддена и Годлинга ⁷², которые на фоне непрерывного спектра фотоионизации гелия в интервале от 165 до 200 Å обнаружили 21 резонанс. Параметризация с помощью формулы (30) формы самого большого из отмеченных ими резонансов на волне 206 Å, соответствующего $2s2p^1P^0$ -состоянию нейтрального гелия, представлена на рис. 12. Количественное исследование столь узких и асимметричных резонансов без спектрометра с высокой разрешающей способностью и интенсивного

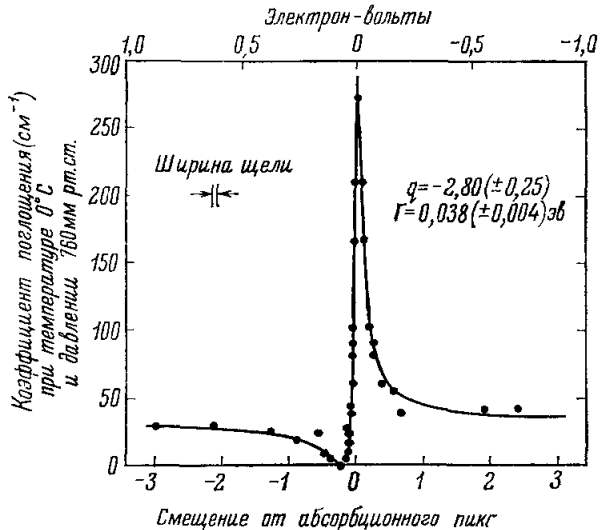


Рис. 12. Резонанс на уровне $2s2p^1P^0$ в нейтральном гелии при длине волны 206 Å.

излучения с непрерывным спектром, подобного синхротронному, было бы совершенно немислимым. Изучение автоионизационных спектров газов и, возможно, паров металлов обещает плодотворные результаты уже в течение ближайшего времени. Группы, работающие на синхротронах в Токио и Глазго, расширили работу, выполненную на ускорителе NBS на длины волн меньше 100 Å. Группа, работающая на висконсинском накопителе, также планирует изучение этих вопросов с помощью синхротронного излучения.

5.1.2. Поглощение мягких рентгеновских лучей. Спектр поглощения рентгеновских лучей, т. е. квантов с энергией более 500 эв, характеризуется острыми пиками поглощения, которые

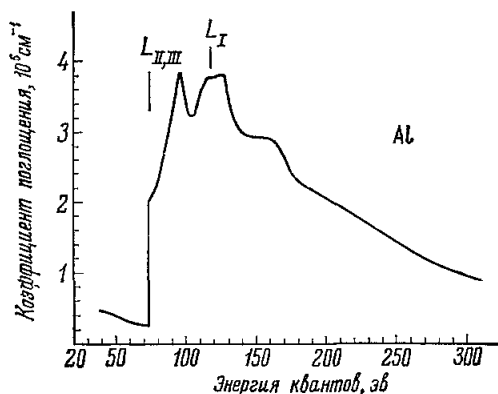


Рис. 13. Спектр поглощения мягких рентгеновских лучей в алюминии.

сопровождаются последующим монотонным падением по мере увеличения энергии. Такое поведение объясняется простой моделью, использующей в качестве начальных волновые функции водородоподобных состояний, а для описания конечных состояний — плоские волны⁷³. В рамках этой модели поглощение характеризуется острыми пиками. Далее при увеличении энергии сечение поглощения пропорционально величине $Z^5/(\hbar\omega)^{7/2}$, где Z — атомный номер, а $\hbar\omega$ — энергия кванта. Это борновское приближение представляется оправ-

данным только для фотонов, энергия которых значительно превышает энергию ионизации, но тем не менее иногда подобное поведение наблюдается и в области мягкого рентгеновского спектра. Рис. 13, заимствованный из работы Ханселя и др.⁷⁴, иллюстрирует эту общую зависимость.

До последнего времени расчеты сечений фотоионизации квантами с энергией, близкой к энергии ионизации, представляли часто академический интерес, поскольку не было соответствующих количественных измерений. В результате усовершенствования обычных источников излучения в далекой УФ области и появления возможностей использования для этих целей синхротронного излучения ситуация изменилась.

Купером и др.⁷⁵⁻⁷⁸ была опубликована серия работ, в которых обсуждались вопросы расчета сечений фотоионизации мягкими рентгеновскими квантами. Недавно Фано и Купер опубликовали обзор⁷⁹, посвященный этому и примыкающим к нему вопросам. Первоначальные вычисления были выполнены применительно к инертным газам, однако их результаты оказались значительно более общими. Они были получены в приближении одноэлектронного дипольного перехода, матричный элемент которого отвечал центральному потенциалу взаимодействия. Эти результаты сильно отличаются от тех, что были получены для жестких рентгеновских лучей. Оказалось, что в этом случае острый пик на пороге ионизации часто отсутствует. Наоборот, вычисления показывают, что у сечения должен существовать широкий максимум при энергии, существенно превышающей порог ионизации. В случае ксенона Купер предсказал существование пика примерно на 40 эв выше порога ионизации $4d$ -электронов, а также, что сечение в максимуме должно примерно на порядок превышать пороговое значение. Измерения, проведенные Эдерером⁸⁰, подтвердили эти

предсказания. Было высказано предположение, что подобное поведение может оказаться характерным для всех сечений, соответствующих переходам электронов из начального $4d$ - в конечное f -состояние.

Результаты, полученные Купером, можно качественно понять, рассматривая одноэлектронный центральный потенциал $V_{nl}(r)$, который характеризуется следующим асимптотическим поведением:

$$V_{nl} = \begin{cases} 2Z/r, & r \rightarrow 0; \\ 2z/r, & r \rightarrow \infty, \end{cases}$$

где n и l — соответственно главное и орбитальное квантовые числа электрона, Z — атомный номер и z — заряд иона. Кроме того, на электрон действует также центробежный потенциал. Таким образом, эффективный потенциал имеет вид

$$\Phi_{nl}(r) = -V(r) + [l(l+1)/r^2].$$

На рис. 14 показан вид этого потенциала для f -электрона ($l = 3$), причем заряд ядра и характер перехода от асимптотического поведения на бесконечности к поведению при стремлении расстояния к нулю выбраны произвольно и не претендуют на описание какого-либо реального объекта. Важная особенность потенциала состоит в существовании эффективного барьера; волновые функции d -состояния локализованы вблизи ядра. Предположим теперь, что d -электрон возбуждается и переходит в f -состояние с энергией, немного превышающей порог ионизации. При этом f -электрон «наталкивается» на барьер. В результате вблизи порога сечение фотоионизации оказывается малым. По мере увеличения энергии, могущей передаваться электрону, вероятность его отрыва возрастает. Поэтому выше порога сечение ионизации растет с энергией. Эти аргументы можно обобщить, так как при фотоионизации угловой момент электрона обычно возрастает на единицу благодаря правилу отбора $\Delta l = 1$ для дипольного перехода. Во многих случаях центробежный барьер препятствует отрыву от атома, возбужденного квантом излучения, низкоэнергетического электрона. Когда энергия значительно превышает порог ионизации, узлы волновой функции могут привести к тому, что сечение снова начнет падать.

Поле кристаллической решетки вносит в эффективный потенциал возмущения, которые малы по сравнению с центробежным барьером, так что эффекты, о которых шла речь выше, проявляются как в экспериментах с газами, так и в экспериментах с кристаллическими твердыми телами. Измерения подтверждают качественные предсказания теории. При переходах d -электронов под действием мягкого рентгеновского излучения острые четко обозначенные линии встречаются редко (если только они есть вообще).

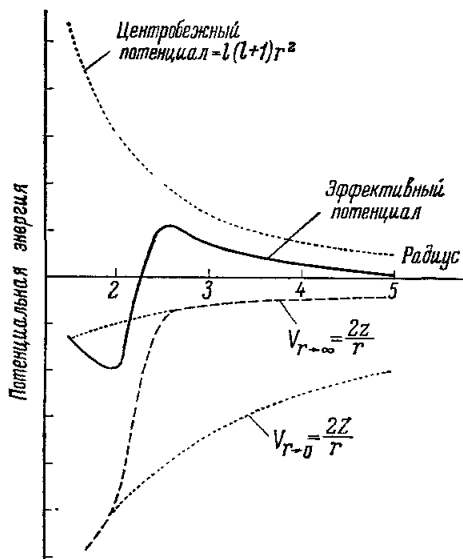


Рис. 14. Эффективный потенциал, действующий на электрон в процессе отрыва от атома.

Эксперименты по изучению поглощения меди, серебра, золота и висмута на длинах волн от 50 до 350 Å, выполненные Ханселем и др.^{81, 82} с помощью спектрометра скользящего падения и синхротронного излучения DESY, как и работы других авторов^{83, 84}, ясно продемонстрировали отсутствие таких линий. При этом благодаря использованию селективных фильтров и контрольных измерений на пленках, толщина которых варьировалась от 50 до 6500 Å, удалось избежать ряда трудностей, присущих работе с синхротронным излучением. Полученные спектры обладают лишь

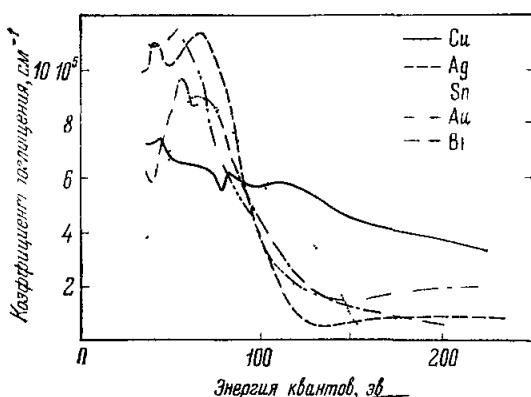


Рис. 15. Коэффициент поглощения мягких рентгеновских лучей; острые пики отсутствуют.

незначительной структурой, или же она отсутствует вообще, и не обнаруживают даже отдаленного сходства с той резкой структурой, которая наблюдается в спектрах поглощения жестких рентгеновских лучей. Поскольку эти измерения покрывают широкий интервал энергий и относятся к элементам из различных частей периодической таблицы, они могут служить указанием на то, что отсутствие подобной структуры типично для далекой УФ области. Коэффициенты поглощения μ , измеренные для меди, серебра, олова, золота и висмута, представлены графиками на рис. 15. Ошибки в их определении порядка 15%. Вблизи порогов ионизации у них нет структуры, которая заслуживала бы внимания. Для отыскания эффективного числа поглощающих электронов n_{eff} , приходящихся на каждый атом в интервале энергий от E_1 до E_2 , Хансель и др. вычислили частные суммы по осцилляторам в соответствии с формулой

$$n_{\text{eff}} = \frac{mc}{\pi e^2 \hbar L} \frac{A}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \mu n dE,$$

где L — число Авогадро, A — атомный вес, ρ — плотность и n — показатель преломления, который полагался равным единице. Это правило сумм, по существу, не что иное, как соотношение (26).

В табл. IV сведены данные об атомных конфигурациях изучавшихся элементов. В рамки заключены те уровни, которые могли возбуждаться в исследованном интервале энергий. В правой части таблицы указаны суммарные числа внутри рамок и величины n_{eff} , вычисленные исходя из измеренных коэффициентов поглощения, при верхнем пределе по энергии около 200 эВ, который существенно выше порога ионизации даже для наиболее глубоких из изученных уровней. Несмотря на несомненную размазанность границ, проинтегрированные силы осцилляторов поразительно близки к тем, которые можно было бы ожидать, за исключением меди. Переходы с d -оболочки в меди, по-видимому, сильно запаздывают, что соответствует теоретическим предсказаниям⁸⁵.

Несколько лет назад бытовало мнение, что для изучения поглощения в области мягкого рентгеновского излучения необходимо располагать источником, который подобно синхротронному излучению, обладал бы непрерывным спектром. Оно было основано на том, что ожидалась резко

Таблица IV

Электронные конфигурации и величины n_{eff}

Рентгеновские лучи:	K		L			M			N				O			P		n_{eff}	
обозначение			I	II, III		I	II, III	IV	I	II, III	IV, V	VI, VII	I	II, III	IV, V	I	II, III	при условии, что полностью исчерпана сила низжайшего и заключенных в рамку осцилляторов	измеренное до 200 эВ (ошибка 15%)
Спектроскопическое обозначение	1s	2s	2p		3s	3p	3d		4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p		
Cu	2	8	2 6 10 1															19	14
Ag	2	8	2	6	10	2 6 10 1												19	20
Sn	2	8	2	6	10	2	6	10					2	2				18	18
Au	2	8	2	6	10	2	6	10	14	2 6 10 1								19	20
Bi	2	8	2	6	10	2	6	10	14	2 6 10			2	3				18	19

выраженная структура. Использование синхротронного излучения помогло выснить, что резкие границы максимумов и структура существуют не всегда. Благодаря большой интенсивности синхротронного излучения ускорителей высоких энергий оно остается тем не менее полезным для изучения поглощения в области мягкого рентгеновского спектра.

5.1.3. Экситоны. Структура богатых абсорбционных спектров галогидов щелочных металлов. Рассмотрим простой изолятор с заполненной валентной и незаполненной зоной проводимости, между которыми имеется энергетическая щель величины E_g . Если пренебречь взаимодействием электронов с дырками, то фотоны, энергия которых меньше E_g , не должны возбуждать переходов между этими зонами. Минимая часть диэлектрической постоянной ϵ_2 ниже E_g равна нулю и монотонно растет с ростом энергии при энергиях больше E_g . Кулоновское притяжение между электронами и дырками сильно изменяет поведение величины ϵ_2 благодаря формированию связанных состояний, известных под названием экситонов. Хотя об экситонах уже многое известно, связанные с ними вопросы еще далеки от полного понимания. Мы приводим перечень появившихся в последнее время монографий и обзоров, посвященных экситонам⁸⁶⁻⁸⁸. Включение в рассматриваемую нами модель изолятора взаимодействия между электронами и дырками сказывается в том, что у ϵ_2 появляется дискретная структура при энергиях E меньше E_g и определяемая соотношением

$$E = E_g - (R_{\text{eff}}/n^2),$$

в котором R_{eff} — эффективная постоянная Ридберга, равная $\mu e^4/2\hbar^2\epsilon^2$, где μ — приведенная масса экситона, а ϵ — статическая диэлектрическая постоянная изолятора; наконец, n — главное квантовое число по аналогии с атомом водорода.

Ситуация, которая имеет место в реальных кристаллах, очень сложна. Если, скажем, учесть в нашей модели вторую валентную зону, то появится

взаимодействие, соответствующее автоионизационным атомным состояниям, обсуждавшимся вкратце в предыдущем разделе. Существенно также спин-орбитальное взаимодействие, как и тепловые эффекты. Теоретическое рассмотрение реальной зонной структуры изоляторов чрезвычайно сложно. Решение вопросов физики экситонов требует целеустремленных и координированных совместных усилий экспериментаторов и теоретиков.

С теоретической точки зрения простейшими изоляторами являются замороженные инертные газы. Сравнительно просты для рассмотрения также галоиды щелочных металлов. У охлажденных до твердого состояния инертных газов величина энергетической щели порядка 9—15 эв, а $R_{\text{eff}} \approx 1 - 2$ эв. Разумеется, постановка экспериментов с твердыми инертными газами связана со значительными экспериментальными трудностями. Необходимо, используя дорогостоящую криогенную технику, не только приготовить соответствующий монокристалл, но и научиться работать в трудной далекой УФ области за максимальной энергией перехода в LiF, равной 11,5 эв. Балдини⁸⁹ удалось осуществить остроумные эксперименты и наблюдать спектры поглощения неона, аргона, криптона и ксенона вплоть до энергий порядка 14 эв. Желательно распространить эти измерения на область больших энергий. Это особенно существенно для неона, спектр которого при энергиях меньше 14 эв не обнаруживает структуры, но в котором ожидается четко выраженная структура при энергии порядка 17 эв. Идеальным источником квантов для такого эксперимента является синхротронное излучение.

У галоидов щелочных металлов энергетическая щель порядка 6—9 эв, а $R_{\text{eff}} \sim 0,5$ эв. Их спектры поглощения в далекой УФ области изучались рядом авторов⁹⁰⁻⁹². Полученные ими спектры оказались сложными и пока их структура еще далека от полного понимания. В совместной работе группы из DESY и Мюнхена изучение оптических свойств щелочных металлов в далекой УФ области было продолжено с использованием синхротронного излучения в качестве источника квантов. Особенно интересные результаты дало изучение галоида цезия, облучавшегося при низких температурах квантами с энергией порядка 15 эв.

В дополнение к перечисленным измерениям недавно были выполнены эксперименты по изучению спектров поглощения галоидов щелочных металлов для мягкого рентгеновского излучения и в средней части рентгеновской области. Эти спектры затрагивают глубокие электронные уровни с хорошо известными энергиями и квантовыми числами, и, казалось бы, можно было ожидать, что в них будет разобратся легче. Расположение глубоких электронных орбит в пространстве таково, что соответствующие зоны в k -пространстве не искривлены и имеют простой вид, так что искривлена только одна зона, участвующая в таком переходе. В этой связи обнаруженная богатая структура соответствующих спектров явилась неожиданностью, в которой пока еще не удалось достаточно хорошо разобраться. Похоже на то, что галоиды щелочных металлов вновь подтвердили свое право на главную роль в исследованиях оптических свойств твердых тел — роль, которая оставалась за ними со времени классических экспериментов Хилша и Рола⁹³.

Ханселем и др.^{94, 95} было измерено поглощение мягких рентгеновских лучей в тонких пленках галоидов щелочных металлов. При этом ими использовалась аппаратура, описанная в п. 4.2.2. При больших энергиях квантов аналогичные измерения были выполнены Сагавой и др.⁹⁶. На рис. 16 и 17 представлены результаты экспериментов группы DESY по измерению спектров поглощения галоидов натрия и лития при комнатных температурах. Сплошными вертикальными черточками отмечены заимствованные у Бердена⁹⁷ положения границ максимумов в соот-

ветствующих атомных спектрах поглощения рентгеновских лучей. Стрелками указаны соответствующие данным Кройцбурга ⁹⁸ положения четких пиков в спектрах энергетических потерь электронов. Необходимо отметить, что разрешение было достаточным, чтобы не сомневаться в том, что детали полученных спектров не обусловлены аппаратурными эффектами.

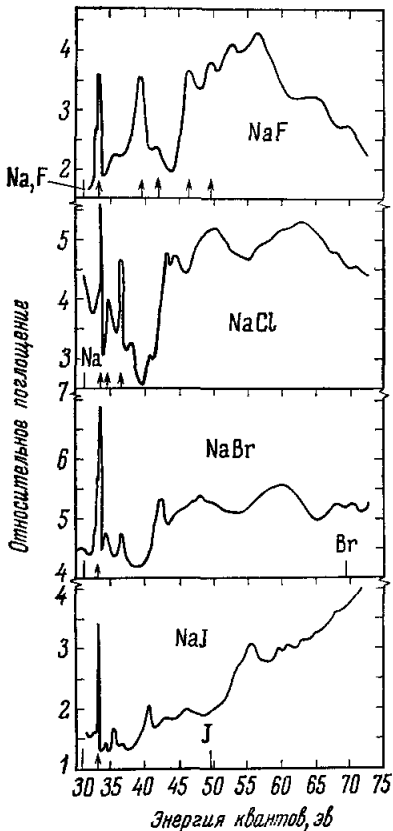


Рис. 16. Спектры поглощения мягких рентгеновских лучей галоидами щелочных металлов.

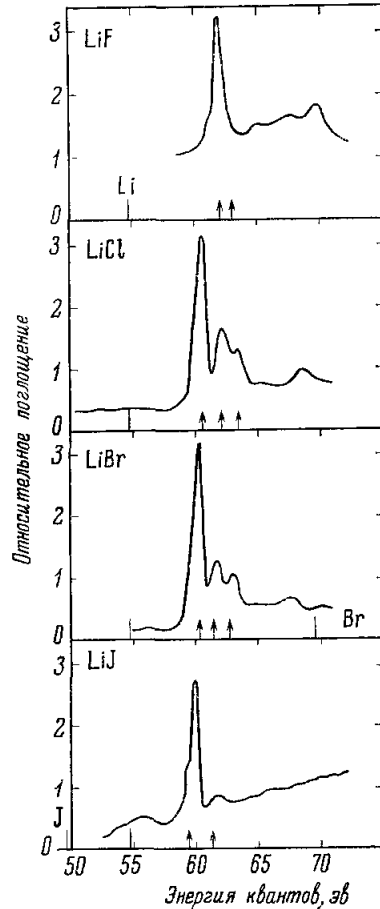


Рис. 17. Спектры поглощения мягких рентгеновских лучей галоидами лития.

Наиболее четко выраженные узкие пики при энергиях, близких к порогам возбуждений атомов, вероятно, обусловлены экситонами. В этих работах не предпринималось попыток объяснить всю богатую структуру спектров. В настоящее время группой DESY проводится эксперимент по аналогичным измерениям для твердых инертных газов. Возможно, что их интерпретация окажется несколько проще.

Можно ожидать, что спектры поглощения галоидов щелочных металлов и замороженных инертных газов в далекой УФ области и в мягком рентгеновском излучении вскоре достигнут такой степени ясности, что этой чрезвычайно интересной теме можно будет посвятить самостоятельный и всесторонний обзор. Наше же краткое обсуждение преследует лишь только одну цель — обратить внимание на то, насколько удобно для этой работы использовать синхротронное излучение.

5.1.4. Плазмоны и оптические свойства алюминиевых пленок в поле излучения, частота которого близка к частоте плазменных колебаний электронного газа⁵⁸. Его общие свойства можно описать, рассматривая заданное поле, создаваемое совокупностью положительных ионов, заполненное свободным электронным газом. Однородное смещение x электронного газа порождает поле $E = 4\pi Nex$ и, следовательно, противодействующую силу величиной $(-NeE)$, где N — плотность свободных электронов. Движение электронного газа описывается уравнением гармонического осциллятора с резонансной «плазменной частотой»

$$\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}, \quad (31)$$

где m и e — масса и заряд электрона.

При рассмотрении ряда вопросов во многих веществах валентные электроны можно рассматривать как свободные, и считать, что они образуют свободный электронный газ. В рамках этого предположения энергия плазменных колебаний определяется формулой

$$\hbar\omega_p(\text{эВ}) = 29(v\rho/A)^{1/2}, \quad (32)$$

где A , ρ и v — соответственно атомный вес, плотность и валентность, характеризующие рассматриваемое вещество. В табл. V приведен ряд

Таблица V

Энергии плазменных колебаний ($\hbar\omega_p$) и соответствующие длины волн (λ_p) в модели свободных электронов (v , ρ и A — соответственно валентность, плотность и атомный вес)

	v	ρ	A	$\hbar\omega_p, \text{эВ}$	$\lambda_p, \text{Å}$	Наблюдаемая величина $\hbar\omega_p, \text{эВ}$ (см. 58, 100)
Be	2	1,85	9,0	19	650	18,9
C	4	2,25	12,0	25	500	20—25
Na	1	0,97	23,0	6	2100	5,8
Mg	2	1,74	24,3	11	1100	10,5
Al	3	2,70	27,0	16	780	15,0
Si	4	2,33	28,1	17	730	16,9
K	1	0,86	39,1	4	2800	3,9
Ge	4	5,32	72,6	16	775	16,0
Ag	1	10,49	107,9	9	1400	3,8
In	3	7,31	114,8	13	950	11,0
Sn	4	7,30	118,7	14	885	13,7
Sb	5	6,62	121,8	15	830	15,3
Te	6	6,24	127,6	16	775	
Pb	4	11,36	207,2	14	885	14,0

численных значений плазменной частоты, вычисленных на основе такой примитивной модели. Длинноволновые пределы полос пропускания фильтров, перечисленных в табл. III, соответствуют в грубом приближении экспериментальным значениям энергий плазменных колебаний. Во всей периодической таблице элементов отношение $\rho/A \sim 0,1$; поэтому, если считать валентные электроны свободными, энергия плазменных колебаний в очень грубом приближении равна $9v^{1/2}$ (эВ). Для простых одновалентных металлов (Li, Na, K, Rb) эта энергия попадает в УФ область. В то же время для многовалентных металлов она оказывается в далекой

УФ области. Одним из элементов, которые наиболее хорошо описываются приближением свободного электронного газа в металле, является алюминий⁹⁹. Энергия его плазменных колебаний в соответствии с моделью свободных электронов должна быть около 16 эв. Соответствующие измерения приводят к значению около 15 эв. (Переходам между зонами соответствуют энергии порядка 1,5 и 73 эв, которые сильно отличаются от энергии плазменных колебаний, и потому эти переходы влияют на нее лишь весьма незначительно.)

Модель, которая нами до сих пор обсуждалась, ограничивает рассмотрение плазмонов только примерами простых металлов и областями энергии, далекими от энергий переходов между зонами. В действительности же плазмоны существуют и в несравненно более общих условиях. Согласно теории Максвелла для объемных тел

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{и} \quad \nabla \mathbf{D} = 0.$$

При $\mathbf{E} \neq 0$ эти соотношения могут выполняться, если только ϵ таково, что его продольная составляющая $\epsilon_l = 0$. Эта особенность соответствует тому, что при $\epsilon_l = 0$ может происходить возбуждение плазмонов. В общем случае частоту плазменных колебаний можно определить из условия $\epsilon = 0$ (или же, на практике, $\epsilon_1 = 0$ и $\epsilon_2 \ll 1$). В случае идеального электронного газа это определение совпадает с соотношением (31). Возмущающее влияние межзонных переходов и учет затухания (неидеальности газа) часто лишают ценности предсказания простой модели свободных электронов. Так, скажем, для серебра, в котором плазмоны изучаются особенно детально, эта модель предсказывает энергию плазменных колебаний порядка 9 эв, в то время как в действительности переходы между зонами сдвигают ее до значения 3,8 эв.

Так как плазмоны представляют собой продольные колебания, для их возбуждения в объемном теле необходимо продольное электрическое поле. Возбуждение плазмонов посредством продольного взаимодействия электронных пучков с веществом подробно обсуждается Резером¹⁰⁰ в одной из первых книг этой серии. Электромагнитное излучение содержит лишь поперечную составляющую электрического поля и потому, взаимодействуя с электронами в объемных кристаллах, не может возбуждать плазменные колебания. В то же время в тонких пленках поверхностные эффекты, связанные с передачей импульса, делают такой механизм возбуждения плазмонов возможным. Обсуждению возбужденных таким образом плазменных резонансов был недавно посвящен обзор Штейнмана¹⁰¹.

Вернемся теперь от общего рассмотрения плазмонов к тому, какое отношение они (и частота плазменных колебаний) имеют к взаимодействию излучения с веществом.

Газ свободных электронов, в котором присутствует слабое затухание, описывается комплексной диэлектрической постоянной

$$\tilde{\epsilon} = [1 - (\omega_p^2/\omega^2)] + i\epsilon_2, \quad \epsilon_2 \ll 1. \quad (33)$$

При частотах, больших частоты плазменных колебаний, комплексный показатель преломления $\tilde{N} = \tilde{\epsilon}^{1/2}$ становится числом вещественным, и, следовательно, газ — прозрачным. В то же время ниже частоты ω_p он является мнимым и газ непрозрачен. Порог пропускания на плазменной частоте у щелочных металлов был обнаружен еще в 1919 г.¹⁰²⁻¹⁰⁴ и лишь недавно у металлов, плазменная частота которых расположена в далекой УФ области. На рис. 18 показано интересное изменение коэффициента отражения алюминия вблизи его плазменной частоты. На нем представлены данные экспериментов¹⁰⁵ по отражению s-света, угол падения которого

Рассмотрим пленку, толщина которой значительно меньше длины волны падающего света, и предположим, что затухание в ней малб. В этом случае плотность энергии в пленке, порождаемая p -светом, однородна, и ее величина сразу же получается из соотношения (36), если положить в нем $\tilde{r} = 0$. Аналогичные вычисления в случае, когда на пленку падает s -свет, приводят к значению

$$U_s = |\tilde{E}_0|^2 / 8\pi. \quad (37)$$

Легко понять, почему величина $\tilde{\epsilon}$ играет доминирующую роль в выражении (36) и вообще отсутствует в выражении (37). В случае s -света нормальная компонента электрического вектора отсутствует, поэтому нет и соответствующего граничного условия для D , из-за которого в (36) и появлялось $\tilde{\epsilon}$.

Вблизи частоты плазменных колебаний, при которой $|\epsilon| = 0$, в выражении для U_p имеется особенность. Поглощаемая на единицу объема мощность p -света вблизи этой частоты такова:

$$dU_p/dt = \epsilon_2 \omega |\tilde{E}|^2 / 8\pi \approx \frac{\omega}{8\pi} |\tilde{E}_0|^2 \sin^2 \vartheta \operatorname{Im} [\epsilon(\omega)]^{-1}. \quad (38)$$

В большинстве оптических экспериментов измеряется именно величина $\operatorname{Im} \epsilon$, в то время как в экспериментах по изучению наклонного падения p -света на тонкую пленку вблизи ее плазменной частоты более непосредственно измеряется величина $\operatorname{Im} \epsilon^{-1}$. При описании результатов соответствующих экспериментов эта величина получила название функции потерь. (В принципе, в экспериментах по изучению электрических потерь измеряется продольная составляющая диэлектрической постоянной, а в оптических экспериментах — ее поперечная составляющая. В пределе длинных волн различие исчезает.) Отметим, что возбуждение плазмонов всегда приводит к появлению пика у функции потерь, но в то же время обратное неверно — пики у этой функции могут быть обусловлены также свойствами мнимой части диэлектрической постоянной, не имеющими отношения к плазмам.

Пик в плотности энергии и поглощаемой тонкой пленкой мощности связан с возбуждением коллективных плазменных колебаний. Это обстоятельство проявляется различным образом. Мы будем предполагать, что $2\pi d/\lambda \equiv \chi \ll 1$, $|\tilde{\epsilon}| \ll 1$ и что угол ϑ достаточно велик для того, чтобы выполнялось приближенное равенство $(\tilde{\epsilon} - \sin^2 \vartheta)^{1/2} \approx \sin \vartheta$. Вблизи частоты плазменных колебаний

$$\epsilon_1 = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) \approx 2(\omega - \omega_p)/\omega_p.$$

Не представляет труда показать, что при этих условиях отражающая способность R , прозрачность T и поглощение A определяются формулами

$$R = (\omega_p^2 \chi^2 \sin^4 \vartheta \cos^{-2} \vartheta) / 4D,$$

$$T = [4(\omega - \omega_p)^2 + \epsilon_2^2 \omega_p^2] / D$$

и

$$A = (\epsilon_2 \omega_p^2 \chi \sin^2 \vartheta \cos^{-1} \vartheta) / D, \quad (39)$$

где

$$D = 4(\omega - \omega_p)^2 + (1/4)\omega_p^2(2\epsilon_2 + \chi \sin^2 \vartheta \cos^{-1} \vartheta).$$

Отражение и поглощение излучения тонкими пленками обнаруживают на плазменной частоте максимум, а прозрачность имеет минимум. Этот минимум впервые был получен при изучении серебра, плазменная частота

которого находится в технически легко доступной длинноволновой части ультрафиолетовой области спектра^{106, 107}. Сасаки и Ижири¹⁰⁸ обнаружили аналогичный минимум у алюминия с помощью источника излучения в далекой УФ области и монохроматора Сия — Намиоки, позволявшего получать частично поляризованный свет. Скибковский и др.¹⁰⁹ с помощью

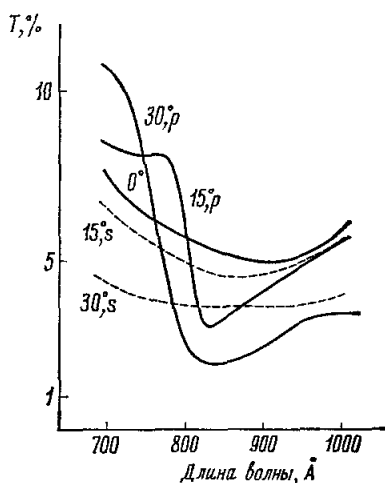


Рис. 20. Данные измерений прозрачности окислившейся алюминиевой пленки толщиной 280 Å.

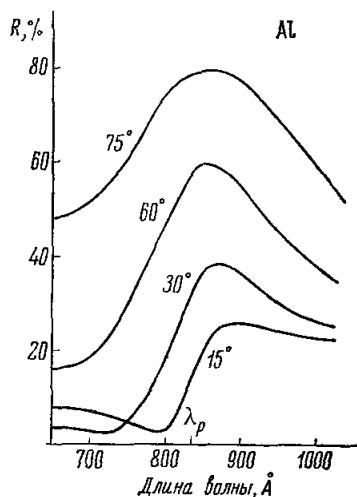


Рис. 21. Данные измерений отражающей способности неокислившейся алюминиевой пленки толщиной около 60 Å для p -света.

более старого варианта системы, описанной в п. 4.2.3, подтвердили существование этого эффекта, причем в качестве источника квантов ими использовалось синхротронное излучение. На рис. 20 представлены графики прозрачности для p -света, которым облучалась находящаяся в воздухе алюминиевая пленка толщиной 280 Å.

Предсказываемый на плазменной частоте пик в отражении p -света¹¹⁰ обнаружить значительно труднее, чем провал в прозрачности. Он расположен на фоне быстро изменяющейся около плазменной частоты отражающей способности и вблизи брюстеровского минимума отражения. Вдобавок к этому эксперименты по изучению отражения очень чувствительны к качеству поверхности. Скибковский и др.¹¹ безуспешно искали этот пик в отражении, облучая алюминиевую пленку, помещенную в воздух. Присутствие окисного слоя смазывало картину. Тем не менее в спектрах отражения очень тонких алюминиевых пленок, напыленных и облучавшихся в сверхвысоком вакууме, ожидаемые максимумы были обнаружены. На рис. 21 показан пик в отражении p -света на длине волны плазменных колебаний от алюминиевой пленки толщиной около 60 Å, обнаруженный путем таких измерений в эксперименте Фейербахера и др.¹¹²

Особенность плотности энергии в тонких пленках на частоте плазменных колебаний также приводит к очень тонкому оптическому эффекту — острому резонансу в рассеянии тонкими пленками p -света на этой частоте^{113, 114}. Если поверхности пленки зеркальны и строго параллельны, то граничные условия таковы, что отраженный свет можно наблюдать только под углом отражения, равным углу падения. С корпускулярной

точки зрения это означает, что при отражении такой пленке не передается импульс, параллельный ее поверхности. По мере огрубления поверхности пленки возникает рассеяние света. Шероховатости рассеивают («излучают») излучение подобно диполью, находящемуся под действием электрических полей в тонкой фольге, которые достигают максимума на плазменной частоте ¹¹⁵. Поэтому плазменный пик обнаруживается в излучении, рассеиваемом тонкими пленками с «несовершенными» поверхностями ¹¹⁶.

5.1.5. Фотоэмиссия. «Векторный» фотоэффект в алюминиевых пленках под действием излучения в далекой ультрафиолетовой области. Фотоэффект представляет собой одну из старейших глав той науки, которая теперь называется физикой твердого тела. Основы квантовой теории этого явления были заложены Эйнштейном еще в 1906 г. в работе, удостоенной впоследствии Нобелевской премии. Несмотря на громадное количество посвященных фотоэмиссии работ, не все еще в этом вопросе ясно ¹¹⁷. В 1931 г. Таммом и Шубиным было обращено внимание на то, что модель свободных электронов, которая столь успешно объясняет многие свойства металлов, не в состоянии дать объяснение фотоэффекту, поскольку в рамках этой модели невозможно удовлетворить закону сохранения импульса. Долгое время считалось, что фотоэмиссия представляет собой «поверхностный» эффект, возникающий только благодаря влиянию поверхностного потенциала, который выступал как третье тело и обеспечивал сохранение импульса. Свойства фототока, получавшиеся на основе рассмотрения различных поверхностных явлений, казалось бы, подтверждали эту точку зрения. И только в последние годы стало ясно, что «объемный» фотоэффект более существен, чем поверхностный, исключая, возможно, область околороговых энергий. При «объемном» фотоэффекте импульс сохраняется за счет взаимодействия с потенциальными полями кристалла.

Ценность многих старых (а также ряда новых) экспериментальных работ по изучению фотоэмиссии весьма ограничена из-за недостаточно высокого вакуума и неконтролируемых поверхностных условий. Первый серьезный эксперимент по изучению фотоэмиссии в далекой УФ области был выполнен в 50-х годах. Вскоре же стало очевидно, что почти для всех веществ фотоэмиссия быстро растет, когда энергия квантов начинает превышать 10 эв. За этот быстрый рост ответствен объемный фотоэффект. Поскольку типичная величина работы выхода для металлов порядка 2—4 эв и в далекой УФ области доминирует объемный фотоэффект, существовало мнение, что здесь поверхностные явления могут быть сравнительно несущественными для работ по изучению фотоэмиссии. Казалось, что данные об энергетическом распределении фотоэлектронов в этой области должны содержать совершенно прямую информацию о зонной структуре электронного спектра. К сожалению, ситуация оказалась не такой простой, как думали. В результате рассеяния выбиваемых электронов непосредственная информация теряется и, прежде чем они вылетят как фотоэлектроны, происходит разброс их по энергии. Таким образом, поверхностные условия остались чрезвычайно существенными и в далекой УФ области. Несмотря на эти трудности, изучение фотоэмиссии в этой области продолжает оставаться многообещающим методом исследования свойств твердых тел и, кроме того, она уже сейчас находит важные приложения. На ней основана работа детекторов излучения в далекой УФ области ¹¹⁸.

Влияние оптических свойств вещества на его фотоэмиссию стало ясно уже давно. «Векторный», или зависящий от поляризации, фотоэффект

лишний раз подчеркивает это обстоятельство¹¹⁹. Для обсуждения векторных эффектов, возникающих в связи с колебаниями оптически возбужденной плазмы, мы предположим, что фотоэмиссия пленки линейно связана с поглощением электромагнитной энергии в веществе. Тогда фототок J на элемент объема вещества определяется выражением

$$J = f \varepsilon_2 \omega |E|^2 / 8\pi, \quad (40)$$

где $|E|^2 / 8\pi$ — плотность электромагнитной энергии в веществе, ω — частота падающего излучения, ε_2 — мнимая часть диэлектрической постоянной и f — фактор, учитывающий долю энергии, которая диссипирует при эмиссии фотоэлектронов. Соотношение (40) выглядит наивно классическим, однако значительный вклад квантовой теории скрыт в коэффициентах ε и f .

Рассмотрим тонкую пленку, облучаемую квантами, частота которых близка к плазменной. Если выполнены условия, при которых оправданы предположения, необходимые для справедливости соотношения (38), то

фототок J_p , возникающий под действием облучения p -светом, вычисляется по формуле

$$J_p = f_p \omega |E_0|^2 \sin^2 \vartheta \operatorname{Im} \varepsilon^{-1} / 8\pi. \quad (41)$$

Отсюда видны резонансные свойства фотоэффекта, индуцированного p -светом вблизи плазменной частоты.

Фотоэмиссия, вызванная поляризованным светом вблизи плазменной частоты, изучалась недавно на алюминиевых пленках, напыленных в сверхвысоком вакууме¹²⁰, с помощью аппаратуры, которая была описана в п. 4.2.3. На рис. 3 представлены графики фототока, полученного от алюминиевой пленки толщиной около 50 Å, нанесенной на стекло. Пленка облучалась p -светом при различных углах падения вблизи длины волны плазменных колебаний. Аналогичные измерения, произведенные с пленкой, помещенной в воздух, привели к разительно отличным результатам из-за присутствия окисного

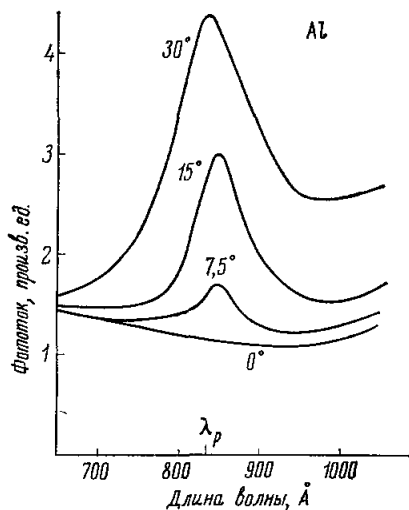


Рис. 22. Фототок, полученный от напыленной алюминиевой пленки толщиной около 50 Å, облученной в условиях высокого вакуума p -светом.

слоя¹²¹. Пик на плазменной частоте, предсказываемый соотношением (41) и имеющийся на рис. 22, исчезает, как только появляется хотя бы тонкий окисный слой. В п. 5.1.6 мы снова встретимся с влиянием поверхностных условий на результаты подобных измерений.

Простая приближенная модель, приводящая к соотношению (41), удовлетворительно описывает качественные свойства векторного фотоэффекта в алюминии. Необходимо подчеркнуть, что та зависимость фототока от энергии падающих квантов, которая здесь обсуждалась, пропадает, если нанести на график выход, обусловленный каждым поглощенным квантом, и если величина f не зависит от поляризации. Обсуждаемое здесь самым непосредственным образом связано с пиком плотности фотонов в пленке, обусловленным присутствием плазмонов, которые возбуждаются падающим p -светом. Анализ этих результатов¹²⁰, основанный на предположении об экспоненциальном характере закона вылета фото-

электронов, указывает на то, что эти электроны выбиваются с глубины порядка 40—50 Å.

Измерения энергетических спектров фотоэлектронов, испускаемых тонкими пленками, приготовленными и облученными в условиях сверхвысокого вакуума, могут дополнить чисто оптические данные о зонной структуре и, кроме того, дать ценную информацию об электрон-электронном взаимодействии, глубине, с которой выбиваются электроны и т. п. Измерения этих спектров, выполненные в различных лабораториях при энергиях ниже предельной энергии перехода в LiF, пока еще не достаточно хорошо взаимосогласованы. Возможно, что основные расхождения связаны с приготовлением поверхностей пленок. Некоторые считают, что единственной причиной является покрытие лабораторных веществ цезиевой пленкой, которое делается с целью уменьшить работу выхода. Проверкой этой гипотезы должны стать измерения в далекой УФ области, выполненные на чрезвычайно тщательно приготовленных образцах с цезиевым покрытием и без него, поскольку кванты из этой области возбуждают электроны достаточно сильно для того, чтобы они были в состоянии вылететь из большинства веществ без искусственного уменьшения необходимой для этого работы выхода. Синхротронное излучение с его высокой интенсивностью и прекрасными вакуумными условиями обещает сыграть важную роль в этих экспериментах.

5.1.6. Физика поверхностных явлений. Физика поверхностных явлений тесно связана с оптическими свойствами, в частности, — с отражением и фотоэмиссией. Сама по себе она также представляет теоретический и практический интерес. Миниатюрные электронные устройства, катализ, окисление и сама жизнь решающим образом зависят от пока еще мало изученных поверхностных эффектов. Благодаря усовершенствованию техники получения сверхвысокого вакуума за последние 15 лет в изучении поверхностей были достигнуты известные успехи. Кинетическая теория показала, что при давлении 10^{-6} тор за время порядка одной секунды о поверхность ударяется столько атомов, сколько необходимо для образования одноатомного слоя. Типичная величина коэффициента прилипания, т. е. вероятности того, что атом, ударившись о поверхность, останется на ней, порядка 0,1. Поэтому для того, чтобы обеспечить чистоту пленки в течение времени, необходимого для проведения эксперимента, требуется вакуум лучше 10^{-9} тор. Так как синхротронное излучение реально является единственным источником излучения в далекой УФ области, работающим в условиях высокого вакуума, оно лучше всего подходит для целей оптических экспериментов, требующих идеально чистых поверхностей.

Оптические измерения всегда чувствительны к поверхностным условиям, но в далекой УФ области влияние, скажем, окисления особенно сильно ¹²¹. Рассмотрим алюминий, взаимодействующий с излучением, длина волны которого близка к плазменной (835 Å). Оптические постоянные алюминия в этой области ¹²³ приблизительно $n = k = 0,2$, так что глубина проникновения, определяемая как единица, деленная на коэффициент поглощения (см. формулу (29)), порядка 350 Å. В то же время те же оптические константы соединения Al_2O_3 в этой области приблизительно равны единице, чему соответствует глубина проникновения порядка 70 Å. Поэтому ясно, что даже незначительные количества окиси решающим образом влияют на оптические измерения, проводимые с алюминием.

Ряд предварительных измерений влияния окисления на свойства алюминиевых пленок, напыленных и изучавшихся в условиях вакуума

порядка $1 \cdot 10^{-9}$ тор, был выполнен с использованием рефлектометра, описанного в п. 4.2.3. Штриховой кривой на рис. 23 показана отражающая способность алюминиевой пленки толщиной около 100 \AA как функция степени окисления при облучении ее p -поляризованным излучением с длиной волны 850 \AA ¹²⁵. Она выражена в единицах, которые только приблизительно соответствуют абсолютным. Изменение отражающей способности по мере окисления можно качественно понять, подставив оптические константы Al и Al_2O_3 соответственно в формулу (28), которой

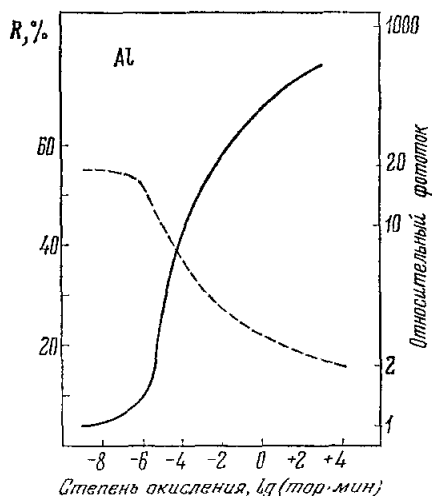


Рис. 23. Влияние окисления на отражательную способность (штриховая кривая) и фотоэмиссию (сплошная кривая) напыленной алюминиевой пленки толщиной около 100 \AA .

определяется отражающая способность объемных тел при нормальном падении на них излучения. Обнаруженное изменение отражающей способности в грубом приближении соответствует разности между ее значениями для объемных образцов Al_2O_3 и Al.

Влияние окисного слоя на фотоэмиссию часто бывает очень сильным. В результате окисления фототок металлической пленки может измениться на несколько порядков. Сплошная кривая на рис. 23 иллюстрирует влияние степени окисления на фототок алюминиевой пленки, напыленной в условиях сверхвысокого вакуума, который возникает под действием падающего на него излучения с длиной волны 900 \AA ¹²⁵. (Заметим, что фотоэмиссия откладывается в логарифмической шкале.) Усиление фотоэмиссии происходит главным образом за счет роста оптического погло-

щения на единицу объема вблизи поверхности пленки (см. также п. 5.1.5). При нормальном падении отношение энергий, поглощаемых единицей объема Al_2O_3 и Al на длине волны порядка 900 \AA ,

$$\epsilon_2(\text{Al}_2\text{O}_3)/\epsilon_2(\text{Al}) = n_0 k_0 / nk \sim 30,$$

что находится в грубом согласии с обнаруженным в результате окисления усилением фототока. (При таких длинах волн, когда чистый металл обладает высокой отражающей способностью, наиболее важное свойство окисления состоит в том, что оно изменяет работу выхода сильнее, чем оптические константы.)

На рис. 23 довольно четко видно «колесо» при окисленности порядка 10^{-6} (тор·мин), которое имеется у обеих кривых. Оно может быть связано со временем образования одноатомного окисного слоя. Если это действительно так, то коэффициент прилипания кислорода к алюминию оказывается порядка $1/60$, что находится в превосходном согласии с результатами экспериментов по изучению дифракции низкоэнергетических электронов¹²⁶.

5.1.7. Измерение оптических констант германия в экспериментах по отражению излучения в далекой ультрафиолетовой области. Прецизионные эксперименты по измерению отражающей способности позволили получить, вероятно, больше информации для количественного понимания

электронных свойств твердых тел, чем любая другая техника. Подобные эксперименты в далекой УФ области весьма трудны. Особенно существенно качество приготовления поверхностей. В результате рассеяния даже небольшие погрешности, которыми можно было бы при больших длинах волн пренебречь, здесь могут привести к серьезным ошибкам. Кроме того, окислы в этой области сильно поглощают излучение, так что даже слой окислов всего лишь в несколько атомов толщиной могут сильно исказить результаты. Трудности в экспериментах по изучению отражения связаны также и с самими оптическими свойствами веществ. Как уже отмечалось в разделе 5.1, показатели преломления и коэффициенты экстинкции всех

веществ стремятся в этой области соответственно к единице и нулю. В результате отражающая способность становится малой и сравнительно нечувствительной к оптическим константам. Однако, вопреки всем этим трудностям, та информация, которую можно получить посредством таких экспериментов, делает их заслуживающими внимания. Синхротронное излучение является для этого идеальным источником квантов. Его высокая интенсив-

ность позволяет производить эксперименты со слабо отражающими веществами. Его поляризация обеспечивает несомненные преимущества в смысле анализа оптических констант, поскольку производные отражающей способности по n и k часто очень различны для излучения, поляризованного в плоскости падения и перпендикулярно к ней.

Первые измерения оптических констант в экспериментах по отражению поляризованного излучения в области 300—550 Å были, вероятно, выполнены Фейербахером и др.¹²⁷, использовавшими для этой цели рефлектометр-монокроматор, который был описан нами выше. Были получены оптические постоянные монокристалла германия по измерению отражения как s -, так и p -поляризованного света при девяти значениях углов в интервале от 15 до 75°. Выбранная для изучения область спектра интересна тем, что в нее попадает начало перехода электронов из $3d$ -зоны в зону проводимости ($M_{4,5}$ -поглощения). На рис. 24 показаны графики отражающей способности при различных углах падения для s - и p -света. Единицы на этих графиках произвольны, но приблизительно соответствуют абсолютным. Даже до какого бы то ни было анализа полученные кривые уже содержат интересную информацию. Во-первых, отражающая способность очень мала. Этого следовало ожидать, поскольку длина волны меньше длины волны плазменных колебаний германия, которая согласно модели свободных электронов равна 775 Å (см. табл. V). Во-вторых, при угле 45° отражающая способность для p -света проходит через минимум, в котором она более чем на порядок уступает отражающей способности s -света. Это означает, что $n \approx 1$, а $k \ll 1$. Структура, которая имеется вблизи 30 эв, обусловлена $M_{4,5}$ -поглощением.

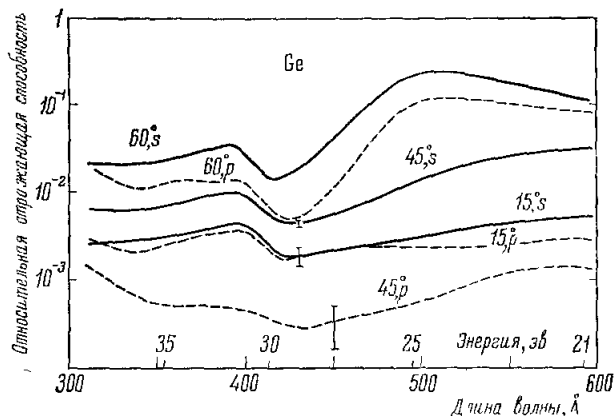


Рис. 24. Относительная отражающая способность германия для s - и p -света в интервале 300—550 Å. Ясно виден четкий брьюстеровский минимум при падении под углом в 45°.

Оптические константы были определены по данным этих измерений с помощью вычислительной машины, для которой была составлена итерационная программа, использующая отношения величин отражающей способности при различных углах. В этом эксперименте производные отражающей способности по n и k были такими, что более надежными оказались измерения отражения s -, чем p -света, и n можно было определить

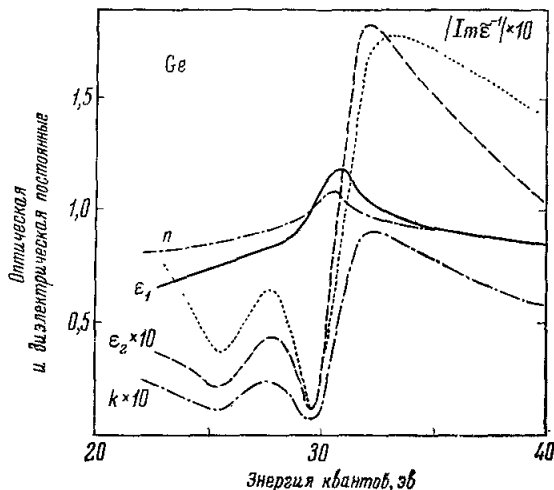


Рис. 25. Оптическая и диэлектрическая постоянные германия в далекой УФ области, полученные путем измерения отражающей способности.

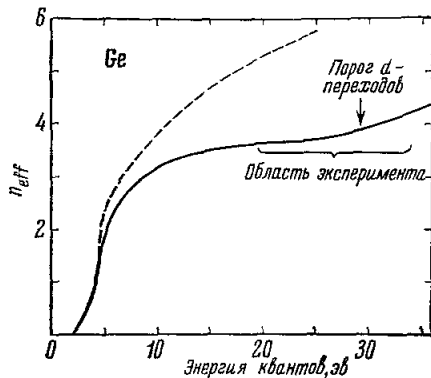


Рис. 26. Эффективное число электронов в германии, полученное на основе оптического правила сумм, в которое подставлялась величина ϵ_2 , найденная из экспериментов по отражению.

намного точнее, чем k . Из результатов измерений вытекает, что ошибка в определении n не может превышать 5%, в то время как k определяется лишь с точностью не менее 50%. Зависимость оптических констант n и k , а также функций ϵ_1 , ϵ_2 и $|\text{Im } \tilde{\epsilon}^{-1}|$ от энергии представлена на рис. 25. Так как $n \approx 1$ и $n \gg k$, выполняется соотношение $\epsilon_1 \approx n^2$ и свойства отражающей способности и функций k , ϵ_2 и $|\text{Im } \tilde{\epsilon}^{-1}|$ тесно скоррелированы.

Хотя результаты этих измерений и представляют несомненный интерес для изучения структуры зон и интерпретации экспериментов по энергетическим потерям электронов, они, вероятно, более всего интересны для оценки интеграла, входящего в левую часть соотношения (26). Проведенное Филипом и Еренрейхом¹²⁸ вычисление эффективного числа электронов n_{eff} , вносящих вклад в интеграл, при энергиях вплоть до начала d -переходов вблизи 30 эВ привело к значению $n_{\text{eff}} \approx 6$ вместо $n_{\text{eff}} \approx 4$, как можно было бы ожидать. Для оценки величины n_{eff} необходимо иметь хорошие данные об ϵ_2 при больших энергиях квантов: экстраполяция результатов из области меньших энергий может оказаться неоправданной. Фейербахер и др. пересмотрели эту оценку величины n_{eff} , используя результаты своих экспериментов и измерения Мартона и Тутса¹²⁹. Результат показан на рис. 26 вместе с результатом Филипа и Еренрейха (штриховая кривая). Оказалось, что вплоть до порога d -переходов $n_{\text{eff}} \lesssim 4$.

5.1.8. Измерение отражающей способности анизотропных кристаллов. Пример графита. Входящий в соотношение (23) матричный элемент перехода между зонами

можно в дипольном приближении записать в виде

$$\int \psi_f r \psi_i dr = (\psi_f, r \psi_i),$$

где r — проекция координаты на направление поляризации электрического поля. Рассмотрим электронные состояния ψ^+ и ψ^- , соответственно четные и нечетные относительно преобразования $z \rightarrow -z$, т. е. $\psi^+(x, y, z) = \psi^+(x, y, -z)$, а $\psi^-(x, y, z) = -\psi^-(x, y, -z)$. Если излучение поляризовано так, что его электрический вектор E направлен вдоль оси z , то

$$(\psi_f^+, z \psi_i^+) = (\psi_f^-, z \psi_i^-) = 0;$$

если же вектор E лежит в плоскости x, y , то

$$(\psi_f^-, x \psi_i^+) = (\psi_f^+, x \psi_i^-) = 0$$

и

$$(\psi_f^-, y \psi_i^+) = (\psi_f^+, y \psi_i^-) = 0.$$

Для переходов под действием излучения, поляризованного вдоль оси z и перпендикулярно к ней, правила отбора весьма различны. Этот пример ¹³⁰ показывает, насколько существенно поляризация может влиять на переходы анизотропных веществ в поле излучения.

В кубической решетке координаты x, y и z неразличимы, и такие кристаллы оптически изотропны. Когда же имеет место анизотропия, зависимость свойств от поляризации излучения выражается в том, что диэлектрическая постоянная становится тензором. Изучение свойств естественных и искусственно создаваемых анизотропных веществ может быть эффективным, если только для этого используется поляризованное излучение ^{131, 132}.

Недавно в экспериментах по пьезо- и электроотражению ¹³³ поляризованного света было выяснено, насколько эффективно создание искусственной анизотропии для изучения критических точек в зонной структуре. Внешние напряжения или поля приводят к сдвигам и расщеплениям абсорбционных пиков. Модулирование внешних полей с помощью переменного тока совместно с высокочувствительным фазовым детектированием позволило в таких дифференциальных измерениях регистрировать относительное изменение отражающей способности $\Delta R/R < 10^{-5}$.

Измерение спектров отражения излучения, различным образом поляризованного относительно направления оптических осей анизотропных кристаллов, служит методом определения эффективных значений оптических констант в различных направлениях. До последнего времени эти измерения были ограничены областью длин волн $\lambda \gtrsim 1100 \text{ \AA}$, ввиду отсутствия поляризаторов в более коротковолновой части спектра. Использование синхротронного излучения, обладающего высокой степенью поляризации, позволяет распространить такие измерения на далекую УФ область.

Графит является сильно анизотропным веществом. Многие из его свойств можно объяснить, считая его двумерным телом. Три из четырех его валентных электронов связаны с ближайшими по слою соседними атомами s -подобными σ -связями, а четвертый связан с ними слабее посредством p -подобной π -связи. Двумерная природа графита делает возможными попытки расчета его зонной структуры, исходя непосредственно из основных принципов теории. Кроме того, изучение σ - и π -связей представляет общий интерес для органической химии ¹³⁴. Энергия π -связей порядка 4 эв, поэтому они широко изучались с помощью обычной УФ

техники. В то же время энергия σ -связи, которая порядка 15 эв, попадает в область далекого УФ, и поэтому из-за экспериментальных трудностей эти связи не изучались.

На рис. 27 представлена вычисленная Бассани и Парравичини¹³⁵ на основе двумерной модели упрощенная схема энергетических уровней для так называемой Q -точки симметрии графита. Переходы $\pi - \pi$ и $\sigma - \sigma$ могут возбуждаться излучением, электрический вектор E которого перпендикулярен к c -оси графита (которая в свою очередь перпендикулярна к плоскостям слоев). Переходы $\pi - \sigma$, вообще говоря, разрешены, но

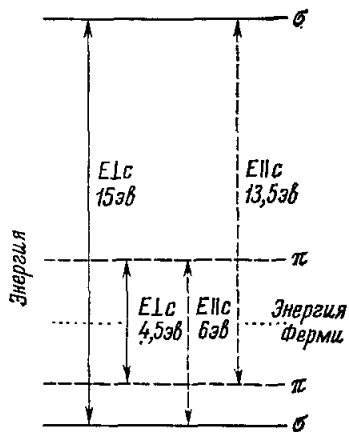


Рис. 27. Упрощенная схема уровней энергии графита для так называемой Q -точки, на которой показаны переходы, способные возбуждаться под действием излучения с вектором E , параллельным (штриховые линии) и перпендикулярным (сплошные линии) c -оси графита.

не могут происходить под действием излучения с вектором E , поляризованным параллельно оси c . (Если бы графит был действительно двумерным, то эти переходы были бы запрещены вообще.) Относительное расположение зон σ - и π -электронов трудно предсказать теоретически.

Поскольку энергия $\sigma - \sigma$ -перехода порядка 15 эв ($\lambda \sim 800 \text{ \AA}$) и почти такова же энергия некоторых $\pi - \sigma$ -переходов, необходимость использования поляризованного излучения для облегчения интерпретации результатов эксперимента делает синхротронное излучение полезным средством исследования свойств графита.

Скибковский и автор настоящего обзора недавно приступили к проведению измерений отражающей способности пиролютического графита *) с помощью устройства, описанного в п. 4.2.3. Поверхность одного из образцов была отполирована параллельно оси c , т. е. перпендикулярно к плоскостям слоев. Измерения, при которых излучение падало почти нормально к поверхности кристалла, располагавшегося так, что его c -ось была сначала перпендикулярна, а затем параллельна плоскости

синхротронной орбиты, позволили получить данные об отражающей способности в случаях, когда вектор E направлен перпендикулярно и параллельно оси c . Предварительные результаты этих измерений представлены на рис. 28. На нем показаны графики отражающей способности для обоих случаев при угле падения около 15° . Здесь не введено никаких поправок на то, что излучение не является полностью поляризованным и не падает абсолютно нормально. Шкала отражающей способности не является абсолютной из-за незнания соотношения между данными об отражающей способности и непосредственно спектром самого излучения в отсутствие образца. Пик вблизи 15 эв для случая, когда вектор E перпендикулярен к оси c , обусловлен $\sigma - \sigma$ -переходом, показанным на рис. 27. Структура же спектра вблизи 13,5 эв для случая, когда вектор E параллелен оси c , обусловлена, вероятно, $\pi - \sigma$ -переходом, который естественно ожидать слабым. Падение отражающей способности при обеих ориентациях кристалла в области энергий, превосходящих примерно 20 эв, связано с плазменными колебаниями.

*) Соответствующие образцы были великодушно предоставлены в наше распоряжение Г. Харбеком и К. Цеппенфельдом.

Оптические свойства графита при длинах волн, больших предельной длины волны LiF, изучались с помощью поляризованного излучения

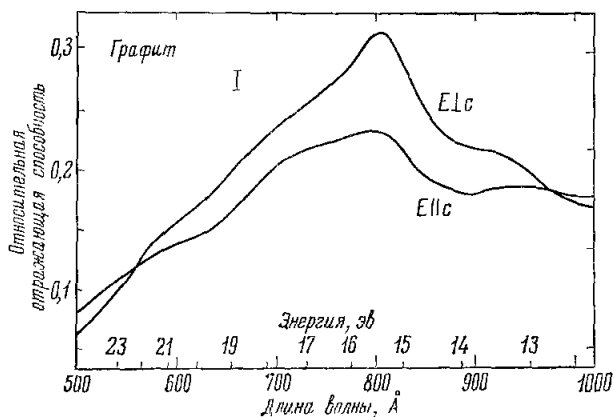


Рис. 28. Отражательная способность кристалла графита, поверхность которого отполирована параллельно его c -оси, для s - и p -света, падающего под углом 15° (предварительные данные).

Гринвэем и Харбеком ¹³⁶, а с помощью неполяризованного — в широкой области энергии Тафтом и Филипом ¹³⁷ и, наконец, путем измерения энергетических потерь электронов — Цеппенфельдом ¹³⁸.

5.2. Синхротронное излучение как стандарт интенсивности

Несмотря на то, что в последнее время были значительно расширены как лабораторные, так и астрофизические исследования, захватывающие УФ и далекую УФ области спектра, методы абсолютной калибровки интенсивности излучения в этих областях остаются пока примитивными. Их описанию посвящены работы ^{139, 140}. Выше примерно 2500 Å удобные стандарты интенсивности получаются путем калибровки вольфрамовых ленточных ламп по излучению черного тела. При более коротких длинах волн не существует подобного рода косвенных, но простых и надежных стандартов интенсивности.

Существуют детекторы, позволяющие проводить абсолютные вакуумные УФ измерения. Наиболее надежными из них, по-видимому, являются фотоионизационные. Сэмсон разработал ионные камеры, которые наполняются инертным газом и обеспечивают хорошую точность измерения в интервале от 250 Å (когда энергия кванта достаточна для многократной ионизации атомов гелия) до 1022 Å (что соответствует потенциалу ионизации ксенона). Между результатами аккуратных измерений с помощью термоэлектрических элементов, служивших абсолютным детектором в области длин волн от 500 до 2000 Å , и с помощью ионизационных камер существует согласие с точностью лучше 3% ¹⁴¹. При длинах волн менее 300 Å в качестве абсолютных детекторов можно использовать счетчики Гейгера ¹⁴². В случаях, когда допустимы ошибки порядка 30% , удобно производить калибровку, используя фотоэмиссию из вольфрама. Более перспективными для этой цели обещают стать золото и анодированный алюминий ¹⁴¹.

Разработано несколько методов измерения абсолютной интенсивности в УФ и далекой УФ областях. Один из них основан на измерении отно-
10 УФН, т. 101, вып. 4.

пления интенсивностей двух спектральных линий, обусловленных переходом с одного и того же возбужденного уровня. Если для обеих линий известны вероятности перехода и, кроме того, известна интенсивность одной из них (выбранной таким образом, чтобы она находилась в удобной области спектра), то можно определить интенсивность другой ¹⁴³. Подобный метод калибровки имеет, однако, весьма ограниченную область применимости.

Спектр излучения дуговых плазменных газовых ламп и тета-пинчей ^{144–147}, работающих при температурах выше 10^4 °К, простирается в далекую УФ область. Если при этом температура плазмы измерена с точностью порядка 2%, то для волн длиннее 1000 \AA абсолютная интенсивность определяется с точностью около 20%.

Для того чтобы достаточно точно описать свойства синхротронного излучения, достаточно знать только лишь геометрические параметры ускорителя, его энергию и число электронов в пучке. Последнее, по-видимому, наиболее трудно определить. Энергия электронов поддается точному измерению и непрерывно контролируется. На DESY энергия электронов известна и постоянна с точностью около 0,5% ¹⁴⁸. При длинах волн, близких к λ_c , синхротронное излучение сильно сфокусировано около плоскости синхротронной орбиты и очень сильно зависит от энергии электронов. В этой связи при калибровке вблизи длины волны λ_c необходимо принимать специальные меры предосторожности. Когда же длины волн велики по сравнению с λ_c , интенсивность излучения зависит от энергии электронов слабо и достаточно однородна в сравнительно большом интервале сферических углов. Представляется удивительным, что, несмотря на весьма ограниченное число надежных методов калибровки при длинах волн менее 2500 \AA , к моменту написания настоящего обзора синхротронное излучение лишь в очень малой степени использовалось в качестве абсолютного стандарта.

Эксперименты по выяснению возможностей использования синхротронного излучения DESY как абсолютного стандарта интенсивности были проведены Лемке и Лэбсом ¹⁴⁹. Они измерили абсолютные интенсивности в интервале длин волн $2200\text{--}5500 \text{ \AA}$. Результаты согласуются с теоретическими предсказаниями с точностью около 10%. Ошибки обусловлены в основном несовершенством имеющихся на DESY контролирующих устройств и спорадическими флуктуациями тока в синхротроне.

Чтобы использовать синхротронное излучение DESY для калибровки интенсивности других источников, предназначенных на роль вторичных стандартов, Питцем ¹⁵⁰ был разработан двойной монохроматор. Этот метод применим для длин волн $\lambda \geq 1200 \text{ \AA}$, но может быть модифицирован так, что станет пригодным и для более коротких волн. Суть его состоит в следующем. Число электронов в пучке определяется путем сравнения интенсивности синхротронного излучения в видимой части спектра с интенсивностью излучения калиброванной вольфрамовой лампы. Далее, основываясь на швингеровской теории, вычисляется интенсивность синхротронного излучения в вакуумной УФ области, которая затем сравнивается с интенсивностью излучения лампы, подлежащей калибровке. Используя двойной монохроматор, сравнения в видимой и вакуумной УФ областях спектра можно производить одновременно, исключая тем самым эффекты, обусловленные быстрыми и нерегулярными флуктуациями синхротронного тока. Абсолютная интенсивность, излучаемая прокалиброванной лампой, определяется соотношением

$$I_{UV}^L = \frac{S_{UV}^L}{S_V^L} \frac{S_V^S}{S_{UV}^S} \frac{I_{UV}^S}{I_V^S} I_V^L,$$

где I_V^L — известная интенсивность вольфрамовой ленточной лампы в видимой части спектра, I_{UV}^S/I_V^S — вычисленное теоретически отношение интенсивностей синхротронного излучения в УФ и видимой частях спектра, а S (с различными индексами) величины измеренных сигналов синхротронного излучения в видимой и УФ частях спектра, стандартной лампы и лампы, подлежащей калибровке. На рис. 29 представлена упрощенная

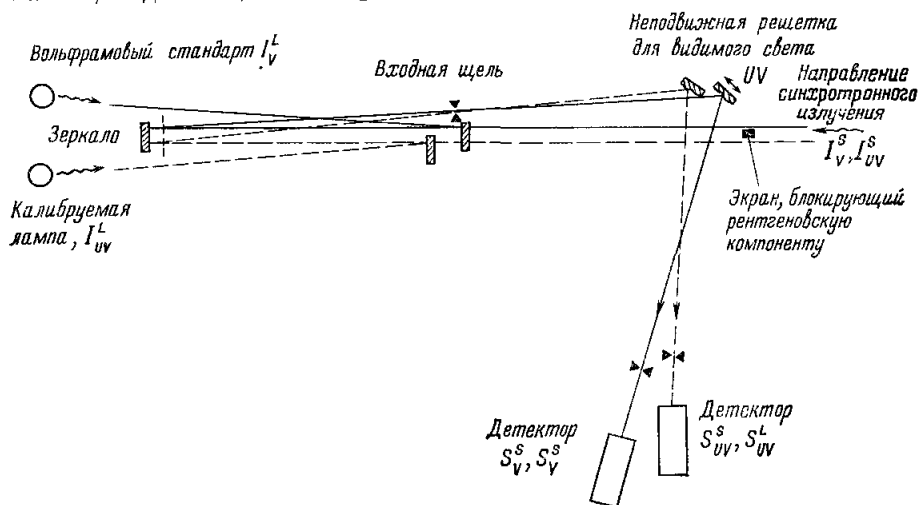


Рис. 29. Двойной монохроматор для калибровки источников ультрафиолетового излучения с помощью синхротронного излучения.

схема установки, предложенной Питцем. Входящие в нее два монохроматора подбирались таким образом, чтобы их характеристики были почти одинаковы и чтобы разность длин оптических путей при измерениях синхротронного излучения и излучения ламп была по возможности минимальной. Дифракционная решетка монохроматора видимого света была неподвижна и выделяла определенную длину волны. Для УФ излучения использовался монохроматор типа Сия — Намиоки. Поляризация и отражающие способности подвижных зеркал были измерены независимо.

Питц использовал эту систему для калибровки непрерывного спектра ртутной и дейтериевой ламп в области длин волн от 1650 до 2700 Å и добился точности около 5%. Коротковолновый предел был продиктован отсутствием подходящих ламп для калибровки, а не возможностями самой калибровочной системы.

Синхротроны и накопители почти несомненно сыграют важную роль как абсолютные стандарты интенсивности в области длин волн от 1 до 2500 Å, поскольку представляется весьма маловероятным, чтобы в ближайшее время для этой части спектра удалось создать какую-либо другую, более удобную и компактную систему.

5.3. Другие эксперименты

Эксперименты, обсуждавшиеся нами выше, большей частью представляют собой очевидное обобщение тех опытов по изучению свойств твердых тел, которые уже были прежде проведены при больших длинах волн с помощью обычных источников излучения. Другой класс экспериментов подобного рода связан с физикой верхних слоев атмосферы. Ввиду сильного поглощения газами излучения в далекой УФ области, спектро-

скопия в этой области существенна для изучения атмосферных явлений^{151, 152}. На рис. 30 представлен полученный Розенбаумом¹⁵³ с помощью монохроматора нормального падения, описанного в п. 4.2.3, предварительный график прозрачности столба воздуха высотой в один метр при давлении 0,08 тор. На нем виден ряд наиболее характерных особенностей поглощения. Обратим внимание на сильное поглощение при длинах волн

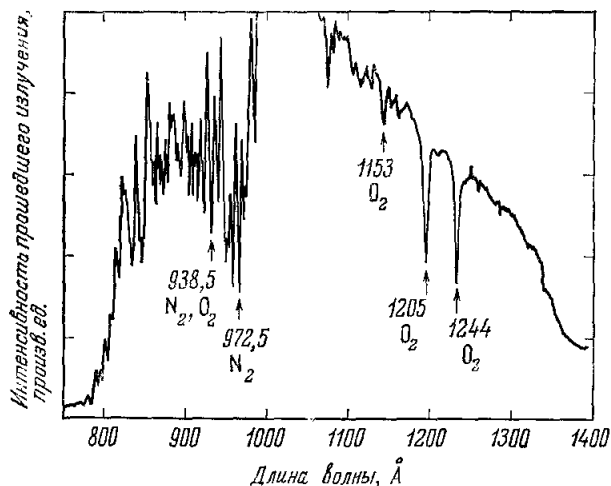


Рис. 30. Предварительный спектр прозрачности столба воздуха высотой в 1 м при давлении 0,08 тор, полученный с помощью монохроматора Скибковского—Штеймана.

менее 800 Å. Кроме того, что он иллюстрирует возможности, которые открывает синхротронное излучение для изучения свойств газов, рис. 30 демонстрирует также необходимость вакуума при работе с изучением в далекой УФ области.

Представляется удивительным, что синхротронное излучение до сих пор не используется в экспериментах с применением рентгеновских кристаллических спектрометров. Вне всякого сомнения, это будет сделано. Искусственные кристаллы расширили область спек-

троскопии на кристаллах вплоть до длин волн порядка 100 Å¹⁵⁴. В то же время прогресс в технологии изготовления дифракционных решеток позволил теперь пользоваться ими вплоть до волн длиной всего лишь в несколько ангстрем¹⁵⁵.

Большие возможности открывает молекулярная спектроскопия и химический анализ с помощью мягких рентгеновских лучей и излучения в далекой УФ области, однако пока еще эта область фактически совершенно не исследована. Синхротронное излучение могло бы с успехом использоваться в работах по изучению химических эффектов в рентгеновской спектроскопии, подобных тем, которые были описаны Фесслером¹⁵⁶ и Зигбаном¹⁵⁷. В настоящее время с его помощью на DESY изучается индуцированная рентгеновскими лучами флуоресценция.

По мере накопления опыта работы с синхротронным излучением и завершения наиболее очевидных и важных простых работ можно будет подумать и о более тонких экспериментах. Некоторые идеи на этот счет циркулируют уже сейчас. Робинсоном¹⁵⁸ обсуждалась качественно конструкция низкоэнергетического электронного синхротрона с устойчивой орбитой, такая, что гармоники основной орбитальной частоты не будут размазываться в непрерывный спектр, как это наблюдается у обычных синхротронов. (В обычных синхротронах этого избегают, чтобы воспрепятствовать возникновению бетатронных и синхротронных колебаний.) Прецизионный контроль частоты мог бы дать возможность сопоставлять эти гармоники с атомными линиями, которые известны с такой степенью точности, что, определив достаточно точно частоты (это позволяет сделать уже современная техника), можно было бы, в принципе, измерить скорость света $c = \omega\lambda/2\pi$ с недостижимой до сих пор точностью.

Перцеллом была рассмотрена возможность использования качания синхротронной орбиты (как обсуждалось в разделе 4.3) для получения интенсивного пучка рентгеновских лучей для нужд микроскопии. Он полагает, что известная доля остроумия могла бы сделать эту идею практически осуществимой. Обсуждению перспектив создания рентгеновского микроскопа посвящен обзор Киркпатрика и Паттэ ¹⁵⁹.

Сам автор рассматривал возможность «накачки» низкоэнергетических ядерных уровней (скажем, уровня энергии железа 14,4 кэв, столь часто эксплуатируемого в работах по эффекту Мёссбауэра) с помощью излучения DESY. Но ядерные уровни настолько узки, что вероятность такого процесса мала, невзирая даже на очень большую интенсивность синхротронного излучения вблизи 10 кэв. Однако сама идея накачки синхротронным излучением этим не закрывается, поскольку открываемая накопительными перспектива увеличения интенсивности, как и какая-либо «хитрость», могла бы сделать такую накачку возможной. Накачка низкоэнергетических ядерных уровней или рентгеновских уровней открыла бы захватывающие возможности. Использование электронного синхротрона в качестве лазера даже уже обсуждалось ¹⁶⁰.

Если с помощью синхротронного излучения удастся осуществить хотя бы только те эксперименты, которые планируются уже сейчас, то в будущем на основе этой техники, несомненно, разовьется целая область спектроскопии, имеющая как теоретическое, так и прикладное значение.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. II

57. F. S t e r n, в сб. Solid State Physics, vol. 15 (F. Seitz and D. Turnbull, Eds), New York, Academic Press, 1963.
58. D. P i n e s, Elementary Excitations in Solids, New York, Benjamin, 1969.
59. The Optical Properties of Solids (J. Tauc, Ed.), Proc. of the Varenna School XXXIV, New York, Academic Press, 1966.
60. J. C. P h i l l i p s, в сб. Solid State Physics, vol. 18 (F. Seitz and D. Turnbull, Eds.), New York, Academic Press, 1966.
61. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys (F. Abelés, Ed.), Amsterdam, North-Holland, 1966.
62. Dynamical Processes in Solid State Optics, 1966, Tokyo Summer Lectures (R. Kubo and H. Kamimura, Eds.), New York, Benjamin, 1967.
63. См. ⁵⁸.
64. См., например, ⁶⁰.
65. См., например, ⁵⁷.
66. S. H u m p h r e y s - O w e n, Proc. Phys. Soc. (Lnd.) **77**, 949 (1961).
67. E. B e l l, Handb. Phys., Bd. 15, Tl. 2a, Berlin—Heidelberg—New York, Springer, 1967.
68. U. F a n o, Science **153**, 522 (1966).
69. См. ³⁰.
70. R. P. M a d d e n, K. C o d l i n g, в сб. Autoionization, Baltimore, Mono Book Corp., 1966.
71. U. F a n o, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
72. R. P. M a d d e n, K. C o d l i n g, Astrophys. J. **141**, 364 (1965).
73. См., например, Л. Ш и ф ф, Квантовая механика, М., ИЛ, 1959.
74. R. H a e n s e l, C. K u n z, T. S a s a k i, B. S o n n t a g, J. Appl. Phys. (будет опубликовано).
75. J. W. C o o p e r, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
76. J. W. C o o p e r, Phys. Rev. Lett. **13**, 762 (1964).
77. S. T. M a n s o n, J. W. C o o p e r, Phys. Rev. **165**, 126 (1968).
78. F. C o m b e t - F a r n o u x, Y. H e n o, Compt. rend. **264B**, 138 (1967).
79. U. F a n o, J. W. C o o p e r, Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968).
80. D. L. E d e r e r, Phys. Rev. Lett. **13**, 760 (1964).
81. R. H a e n s e l, C. K u n z, B. S o n n t a g, Phys. Lett. **25A**, 205 (1967).
82. R. H a e n s e l, C. K u n z, T. S a s a k i, B. S o n n t a g, Appl. Optics **7**, 301 (1968).
83. А. П. Л у к и р с к и й, Т. М. З и м к и н а, Изв. АН СССР, сер. физ. **27**, 817 (1963).

84. P. Taegle, G. Missioni, *Compt. rend.* **262B**, 71 (1966) (эта работа выполнена с использованием синхротронного излучения ускорителя Фраскати).
85. R. Reaglehole, см. ⁶¹, стр. 154.
86. J. C. Phillips, см. ⁵⁹, стр. 155.
87. D. L. Dexter, R. S. Knox, *Excitons*, New York, Interscience Publ. 1965.
88. R. S. Knox, в сб. *Solid State Physics*, Suppl. 5 (F. Seitz and D. Turnbull, Eds.), New York, Academic Press, 1963.
89. G. Baldini, см. ⁵⁹, стр. 185.
90. K. J. Teegarden, G. Baldini, *Phys. Rev.* **155**, 896 (1967).
91. D. M. Roessler, W. C. Walker, *Phys. Rev.* **166**, 599 (1968).
92. G. Baldini, B. Bosacchi, *Phys. Rev.* **166**, 863 (1968).
93. R. Hilsch, R. W. Pohl, *Zs. Phys.* **59**, 812 (1930).
94. R. Haensel, C. Kunz, B. Sonntag, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 262 (1968).
95. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki, B. Sonntag, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1436 (1968).
96. T. Sagawa, Y. Iguchi, M. Sasanuma, T. Nasu, S. Yamaguchi, S. Fujiwara, M. Nakamura, A. Ejiri, T. Masuoka, T. Sasaki, T. Oshio, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2587 (1966).
97. J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78 (1967).
98. M. Kreuzburg, *Zs. Phys.* **196**, 433 (1966).
99. H. Ehrenreich, H. R. Phillip, B. Segall, *Phys. Rev. Rev.* **132**, 1918 (1963).
100. H. Raether, *Springer Tracts Mod. Phys. (Ergeb. Exakt. Naturwiss.)* **38**, 84 (1965).
101. W. Steinmann, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 437 (1968).
102. R. W. Wood, *Phil. Mag.*, July 1919.
103. R. W. Wood, *Phys. Rev.* **44**, 353 (1933).
104. Zener, *Nature* **132**, 968 (1933).
105. M. Skibkowski, B. Feuerbacher, W. Steinmann, R. P. Godwin, *Zs. Phys.* **211**, 329 (1968), а также: M. Skibkowski, Thesis (Universität München, 1967).
106. A. J. McAlister, E. A. Stern, *Phys. Rev.* **132**, 1599 (1963).
107. S. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 266 (1963).
108. T. Sasaki, A. E. Ejiri, см. ⁶¹, стр. 417.
109. См. ¹⁰⁵.
110. R. A. Ferrell, E. A. Stern, *Amer. J. Phys.* **31**, 810 (1962).
111. См. ¹⁰⁵.
112. См. ⁴⁹, а также: B. Feuerbacher, M. Skibowski, R. P. Godwin, *Phys. Lett.* **26A**, 595 (1968).
113. J. Brambring, H. Raether, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 882 (1965).
114. W. Steinmann, J. Hoffmann, K. Stettmaier, *Phys. Lett.* **23**, 234 (1966).
115. E. A. Stern, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 1321 (1967).
116. P. Schreiber, *Zs. Phys.* **211**, 257 (1968).
117. G. L. Weissler, *Handb. Phys.*, Bd. 21, Berlin - Göttingen - Heidelberg, Springer, 1956 (обширная библиография работ, выполненных до 1955 г.).
118. См., например, ⁸¹, гл. 7.
119. H. F. Ives, H. B. Briggs, *J. Opt. Soc. Amer.* **28**, 330 (1938).
120. См. ⁴⁹, а также: B. Feuerbacher, M. Skibowski, W. Steinmann, R. P. Godwin, *J. Opt. Soc. Am.* **58**, 137 (1968); B. Feuerbacher, R. P. Godwin, M. Skibowski, *Plasma Resonance in the Photoelectric Yield of Thin Al Films* (будет опубликовано).
121. M. Skibkowski, B. Feuerbacher, W. Steinmann, R. P. Godwin, *Zs. Phys.* **211**, 342 (1968).
122. См. ⁴⁴.
123. R. W. Ditchburn, G. H. C. Freeman, *Proc. Roy. Soc. (Lnd.)* **A294**, 20 (1966).
124. G. H. C. Freeman, *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 927 (1965).
125. См. ⁴⁹ и ¹²⁰.
126. F. Jona, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2155 (1967).
127. B. Feuerbacher, R. P. Godwin, T. Sasaki, M. Skibkowski, *J. Opt. Soc. Amer.* **58**, 1434 (1968).
128. H. R. Phillip, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
129. L. Marton, J. Toots, *Phys. Rev.* **160**, 602 (1967).
130. См. ⁵⁹, стр. 33.
131. См. ⁵⁹, стр. 90.
132. G. Harbeke, *On the Band Structure of Anisotropic Crystals* (обзор; будет опубликован).

133. См., например, U. Gerhardt, Phys. Rev. **172**, 670 (1968); U. Gerhardt, H. Fritzsche, Plan Piezoreflectance Measurements at the Wisconsin Storage Ring with XUV Synchrotron Light.
134. См., например, F. L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, New York, McGraw-Hill, 1968.
135. F. Bassani, G. P. Parravicini, Nuovo Cimento **50B**, 95 (1967).
136. D. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani, E. Tosatti, Phys. Rev. (в печати).
137. E. A. Taft, H. R. Phillip, Phys. Rev. **138**, A197 (1965).
138. K. Zeppenfeld, Zs. Phys. **211**, 391 (1969).
139. См. ⁸¹, гл. 8.
140. ESRO Symposium on Calibration Methods in UV and X-ray Regions, München, May 27—29, 1968 (ESRO SP-33 (1968)).
141. R. P. Madden, см. ¹⁴⁰.
142. D. L. Ederer, D. H. Tomboulia, Appl. Optics **3**, 1073 (1964).
143. См., например, ¹⁴⁰, R. W. P. McWhirter.
144. G. Boldt, см. ¹⁴⁰.
145. P. Bogen, D. Rusöldt, J. Schüter, см. ¹⁴⁰.
146. R. C. Elton, N. V. Roth, Appl. Optics **6**, 2071 (1967).
147. R. C. Elton, N. V. Roth, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **8**, 393 (1968).
148. Heller, в DESY Internal. Report.
149. D. Demke, D. Labs, Appl. Optics **6**, 1043 (1967).
150. E. Pitz, см. ¹⁴⁰, а также: Thesis (Ruprecht Karl Universität, Heidelberg, 1968).
151. K. Watanabe, Advan. Geophys. **5**, 153 (1958). В области 200—800 Å дальнейшие исследования необходимы даже для таких газов, как кислород и азот.
152. J. A. R. Samson, Advances in Atomic and Molecular Physics (D. Bates, I. Estermann, Eds.), New York, Academic Press, 1966, стр. 177.
153. G. Rosenbaum, Diplomarbeit (Universität München, 1968).
154. B. L. Henke, в сб. X-ray Optics and Microanalysis (R. Gastain et al., Eds.), Paris, Hermann, 1966.
155. L. A. Sayce, A. Franks, Proc. Roy. Soc. (Lnd.), Ser. A, **282**, 353 (1964).
156. A. Faessler, M. Goehring, Naturwiss. **39**, 169 (1952).
157. K. Siegbahn et al., Atomic, Molecular and Solid-state Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Uppsala, Almquist and Wiksells, 1967.
158. K. W. Robinson, Cambridge Electron Accelerator Report CEAL-1032, Cambridge, Mass., 1966.
159. P. Kirkpatrick, H. H. Pattee, Handb. Phys., Bd. 30, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1957.
160. А. А. Соколов, И. М. Тернов, Письма ЖЭТФ **4**, 61/1966.

НЕКОТОРЫЕ ПОСЛЕДНИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ

DESY

1. R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz, P. Schreiber, Experimental Comparison of the Photoabsorption of Solid and Gaseous Xenon near the $N_{4,5}$ Edge (будет опубликовано).
2. E. Pitz, Absolute Calibration of Light Sources in the VUV by Means of the Synchrotron Radiation of DESY, Appl. Opt. **8**, 255 (1969).
3. B. Sonntag, Photoabsorption der Metalle Ti bis Cu für Photoenergien zwischen 40 eV und 300 eV. Dissertation (Universität Hamburg, 1969).
4. B. Sonntag, R. Haensel, C. Kunz, Optical Absorption Measurements of the Transition Metals Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni (будет опубликовано).

Фраскати

1. P. Jaegle, F. Combet-Farnoux, P. Dhez, M. Cremonese, G. Onori, Experimental and Theoretical Study of the Absorption of Ultra-soft X-ray in Pt and Ta, Phys. Lett. **26A**, 364 (1968).

Глазго

1. W. S. Watson, F. J. Morgan, Discrete Structure in the 40—60 Å Region of the Photo-ionization Continua of Argon, Krypton and Xenon (будет опубликовано).

NBS

1. K. Condling, R. P. Madden, D. L. Ederer Resonances in the Photo-ionization Continuum of NeI (20—150 eV), Phys. Rev. **255**, 26 (1967).

2. R. P. M a d d e n, D. L. E d e r e r, K. C o d l i n g, Resonances in the Photoionization Continuum of ArI (20—450 eV), *Phys. Rev.* **177**, 136 (1969).
3. N. S w a n s o n, K. C o d l i n g, Excitation of *K* Shell Electrons in Be by Soft X-rays and 20 keV Electrons, *J. Opt. Soc. Amer.* **58**, 1192 (1968).

Токио

1. M. N a k a m u r a, M. S a s a n u m a, S. S a t o, M. W a t a n a b e, H. Y a m a - s h i t a, Y. I g u c h i, A. E j i r i, S. N a k a i, S. Y a m a g u c h i, T. S a g a - w a, Y. N a k a i, T. O s h i o, Absorption Structure near the $L_{2,3}$ Edge of Argon Gas, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1303 (1968).
 2. Те же авторы, Absorption Structure near the *K* Edge of the Nitrogen Molecule, *Phys. Rev.* **178**, 80 (1969).
-