

Dispersión Inelástica de Radiación X de Sincrotrón en la Materia Condensada: Primeras Mediciones en el LNLS

G. Tirao^{1*}, C. Cusatis² y G. Stutz¹

¹ Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba
² LORXI, Universidade Federal do Paraná, 81531 Curitiba, Brasil
e-mail: german@quechua.fis.uncor.edu

En este trabajo presentamos la construcción y los primeros resultados obtenidos con un espectrómetro de alta resolución destinado a la dispersión inelástica de rayos x con baja transferencia de energía. El mismo fue montado en la estación experimental XRD del LNLS (Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón), en Campinas (Brasil). Las primeras mediciones de prueba fueron realizadas en Be y en LiF. Las mediciones en Be mostraron claramente la dependencia de la energía y de la vida media de plasmones con la magnitud del momento transferido. Bordes de absorción asociados con la excitación de electrones 1s del Be y 1s del Li y 2s del F en LiF pudieron ser observados en los espectros Raman de rayos x.

In this work we present an x-ray spectrometer developed to carry out inelastic scattering experiments with high energy-resolution and the first results obtained. The spectrometer was mounted at the XRD-beamline of the LNLS (National Synchrotron Light Laboratory), at Campinas (Brazil). First test measurements were made on Be and LiF samples. Be measurements show the characteristic dependence of the plasmon-energy and lifetime on the magnitude of the momentum transfer. Absorption edges corresponding to 1s electron excitation in Be and excitation of 1s electrons of Li and 2s electrons of F in a LiF sample could be clearly observed in x-ray Raman spectra.

I. INTRODUCCIÓN

La dispersión inelástica de rayos x, incluyendo tanto el análisis de la energía como el de la dirección de los fotones dispersados, constituye una herramienta poderosa para el estudio de las excitaciones electrónicas en la materia condensada⁽¹⁾. En el régimen de pequeñas transferencias de momento es posible investigar excitaciones electrónicas colectivas (plasmones) e individuales (creación de pares electrón - hueco). Extendiendo el rango de energías transferidas, esta técnica permite también estudiar excitaciones de electrones de coraza débilmente ligados (dispersión Raman no resonante de rayos x). La utilización de las técnicas de dispersión inelástica de rayos x se ha incrementado significativamente en la última década gracias a la construcción de fuentes intensas de radiación de sincrotrón, lo que ha permitido el desarrollo de espectrómetros con alta resolución y con alta relación señal-ruido. En las próximas secciones presentamos la instrumentación desarrollada y las primeras mediciones realizadas con el fin de caracterizar el funcionamiento del espectrómetro.

II. FUNDAMENTOS DE LA DISPERSIÓN INELÁSTICA DE RAYOS X:

El objetivo de un experimento de dispersión inelástica de rayos x es la medición de la sección eficaz doblemente diferencial en función de la energía transferida (ω) y del vector momento transferido (q). En esta cantidad está contenida toda la información sobre la dinámica del sistema dispersor. En el límite de bajas transferencias de energía ($\omega \ll \omega_1$, ω_1 : energía incidente), la magnitud de la transferencia de momento está dada por $q = 2\omega_1/c \sin(\theta/2)$; de modo que distintos valores de q pueden lograrse variando el ángulo de dispersión θ .

Dependiendo de ω y de q se pueden distinguir varios regímenes de dispersión inelástica⁽¹⁾, en cada uno de los cuales la información obtenida acerca del sistema dispersor y los requerimientos experimentales son diferentes. Aquí comentaremos de manera breve sólo aquellos en los que el espectrómetro desarrollado tiene aplicación directa. El régimen de dispersión por excitación de electrones de valencia (colectiva e individual) comprende bajas energías transferidas, comparables con la energía de plasmón (ω_p), y transferencias de momento también pequeñas, de modo que q^{-1} sea del orden de la distancia media entre partículas. En este caso, obtenemos información sobre el comportamiento colectivo del sistema de electrones, y no individual como en el régimen Compton (grandes transferencias de energía y momento). Dentro de este régimen hay dos mecanismos de interacción, dependiendo de la magnitud de q : si $q < q_c$ predomina la excitación colectiva de electrones de valencia (excitación de plasmones), en cambio si $q > q_c$ el mecanismo predominante es la excitación individual de electrones de valencia (creación de pares electrón - hueco). q_c es la magnitud del vector de corte plasmónico, $q_c \approx \omega_p/v_F$, v_F : velocidad de Fermi.

La sección eficaz doblemente diferencial para procesos de dispersión inelástica de fotones, en el límite no relativista y en primer orden de teoría de perturbaciones, está dada por⁽¹⁾:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega_{Th}} \left(\frac{\omega_1 - \omega}{\omega_1} \right) S(q, \omega)$$

donde $(d\sigma/d\Omega)_{Th}$ es la sección eficaz de Thomson y $S(q, \omega)$ es el factor de estructura dinámico, el cual se encuentra relacionado con la función dieléctrica $\epsilon(q, \omega)$ mediante⁽²⁾:

* Becario CONICET

$$S(q, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2 \rho_e} \text{Im}(\epsilon^{-1}(q, \omega))$$

con ρ_e densidad electrónica.

Por lo tanto, información acerca del comportamiento colectivo de los electrones, contenida en $\epsilon(q, \omega)$, es accesible por medio de la medición de la sección eficaz de dispersión inelástica de rayos x.

Finalmente, si la energía transferida es del orden de las energías de ligadura de los electrones atómicos estamos en presencia del régimen de dispersión Raman no resonante de rayos x. La información a la que se accede en este caso es comparable a la que se obtiene con espectroscopia de absorción de rayos x blandos o UV.

III. INSTRUMENTACIÓN

La fig. 1 muestra un esquema del espectrómetro montado en la línea XRD del LNLS para llevar a cabo experimentos de dispersión inelástica de rayos x con alta resolución. La fuente de radiación es un dipolo magnético del anillo de almacenamiento de electrones, que provee un espectro continuo en energías. Éste es monocromatizado utilizando dos cristales de Si(111) en geometría no dispersiva con focalización sagital en su segundo cristal. El haz monocromatizado tiene una energía de alrededor de 6keV y un tamaño de 3mm(H)×0,7mm(V) en la posición de la muestra. El ancho de banda energético de los fotones monocromatizados es controlado por medio de una rendija (S2 en fig. 1) que limita la divergencia angular vertical del haz. La resolución en energía total del espectrómetro se la determinó del FWHM del pico de dispersión elástica, obteniéndose el valor $(0,90 \pm 0,09)$ eV. El análisis en energía de los fotones dispersados se realiza mediante un analizador con focalización esférica⁽³⁾. Éste consta de aproximadamente 7800 cristales romboidales de Si(111) de 0,5mm de espesor, 2mm y 1mm de diagonal mayor y menor respectivamente, dispuestos sobre una superficie esférica de 420mm de radio de curvatura. El diámetro del analizador es de 100mm, con lo cual el máximo ángulo sólido colectado es de 45 msr. Éste puede ser limitado por medio de diafragmas para aumentar la resolución del momento transferido.

Con el fin de lograr alta resolución, el analizador es posicionado en geometría de retrodifracción (89,1°), de esta manera la energía de los fotones analizados es de 5933 eV. El detector utilizado fue un diodo PIN de Si (Amptek XR100). Muestra, analizador y detector fueron ubicados sobre un círculo de Rowland. Un monitor es utilizado para controlar la intensidad del haz primario.

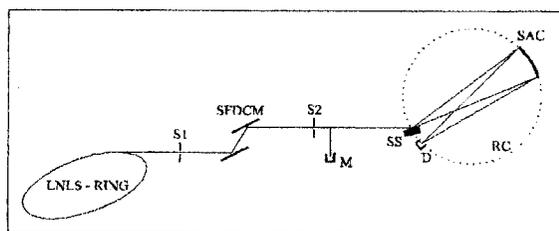


Figura 1: Montaje experimental. SFDCM: Monocromador de doble cristal de Si con focalización sagital. SAC: cristal de Si analizador esférico. S1 y S2: rendijas. M: monitor. SS: muestra dispersora. D: detector. RC: círculo de Rowland.

IV. MEDICIONES

Generalidades

Se realizaron mediciones de dispersión inelástica en muestras de Be y LiF. La geometría utilizada fue de transmisión para pequeñas transferencias de momento y de reflexión para grandes transferencias de momento. Se obtuvieron espectros para ángulos de dispersión entre 4° y 60°, los que corresponden a transferencias de momento entre 0,11 au y 1,1 au. El barrido en energía transferida fue realizado variando la energía del haz incidente y manteniendo fija la energía del haz analizado (5933 eV). Para evitar pérdidas de intensidad por atenuación en aire, la cámara de dispersión fue evacuada a ~ 0,05 mbar.

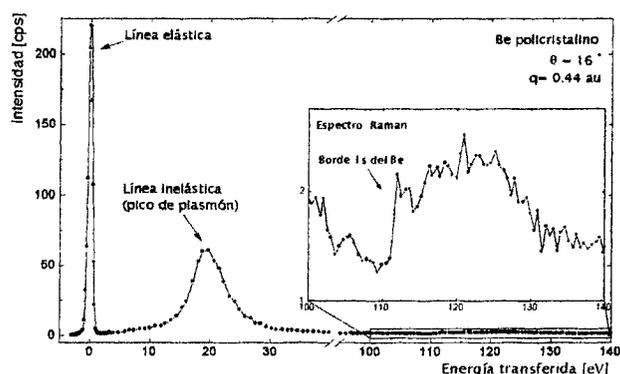


Figura 2. Espectro de pérdida de energía de fotones en Be.

En la fig. 2 se muestra un espectro típico de dispersión inelástica en función de la pérdida de energía de los fotones, para una muestra de Be. Se observan la línea elástica, el pico inelástico correspondiente a excitación de plasmones y, en la región ampliada, el borde de absorción K.

Excitación de plasmones

Se midieron espectros de dispersión inelástica por excitación de plasmones en Be policristalino para distintas magnitudes q de momento transferido, con $q < q_c$. Para Be es $q_c = 0,68$ au. El espectro para $q = 0,44$ au se muestra en la fig. 2. En este régimen ($q < q_c$) el espectro presenta un pico lorentziano centrado en la energía $\omega(q)$ que satisface $\epsilon(q, \omega) = 0$ ⁽²⁾. Las figs. 3 y 4 muestran la dispersión observada de la posición y del ancho del pico plasmónico con la magnitud de q , respectivamente. Con fines comparativos se muestra también en la fig. 3 la relación de dispersión teórica, predicha por el modelo RPA⁽²⁾ ($\omega_p(q) = \omega_p(0) + \alpha q^2$). La energía de plasmón RPA

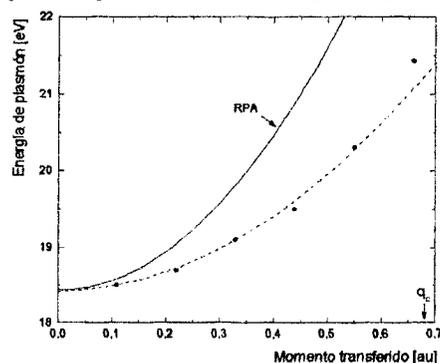


Figura 3. Relación de dispersión de plasmones. • : experimento. — : ajuste a los puntos experimentales. — : relación de dispersión teórica (RPA).

para transferencia de momento nula ($\omega_p(0)$) coincide muy bien con el valor observado, no así la intensidad de la dispersión (parámetro α), la cual es sobrestimada por el simple modelo RPA. En la fig. 4 se observa el comportamiento característico del inverso de la vida media de los plasmones con q , con un aumento significativo cuando $q \rightarrow q_c$, mostrando la atenuación del modo plasmónico debido a la aparición de un nuevo modo de interacción para $q > q_c$.

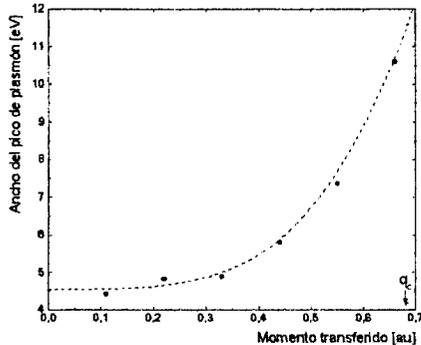


Figura 4. Ancho del pico plasmónico. \bullet : experimento. ---: ajuste a los puntos experimentales.

Excitación de pares electrón-hueco

En el régimen $q > q_c$ la pérdida de energía de los fotones está dominada fundamentalmente por el continuo de excitaciones de pares electrón-hueco, esto da lugar a espectros notablemente más anchos que los picos plasmónicos. En la fig. 5 se muestra el factor de estructura dinámico en Be policristalino para $q=1,09$ au. Los datos experimentales fueron normalizados a una escala absoluta utilizando la regla de la suma para $S(q, \omega)^{(1)}$. En la misma figura se muestra el factor de estructura dinámico calculado a partir de la función dieléctrica de Lindhard en el modelo RPA⁽²⁾. Si bien la forma general de $S(q, \omega)$ es reproducida de manera más o menos aproximada por el modelo RPA, hay apreciables discrepancias, por ejemplo en la posición del máximo. Estas pueden ser reducidas si se incluyen efectos de vida media y corrección de campo local en el modelo RPA⁽⁴⁾.

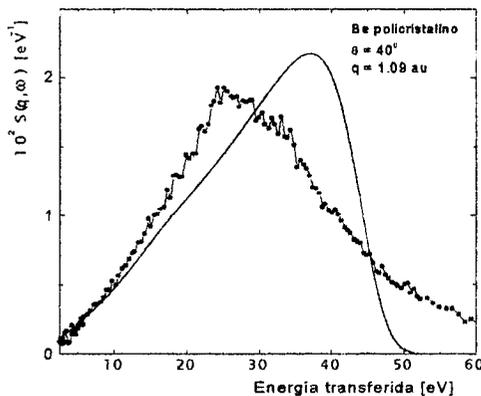


Figura 5. Factor de estructura dinámico en Be policristalino para $q > q_c$. \bullet : experimento. —: modelo teórico RPA⁽²⁾.

Excitación de electrones internos

En la fig. 2 se muestra el espectro de dispersión Raman no resonante de rayos x en Be policristalino, en el cual se puede observar claramente el borde correspondiente a la excitación de electrones 1s (111,5eV). Este

borde de absorción se utilizó para realizar una correcta calibración del espectrómetro en términos de la pérdida de energía de los fotones. A pesar de la baja intensidad y estadística de conteo (comparar con las líneas elástica e inelástica) se observa la estructura fina cercana al borde.

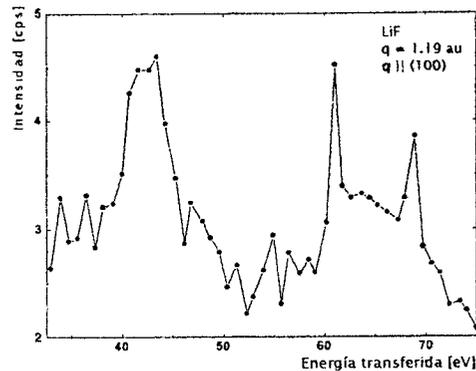


Figura 6. Espectro de dispersión Raman no resonante de rayos x en LiF para $q \parallel (100)$.

En la fig. 6 se muestra el espectro de dispersión Raman de rayos x en LiF para $q \parallel (100)$. El pico en ≈ 61 eV corresponde a la excitación de los electrones 1s del Li, mientras que la estructura observada alrededor de 42 eV está asociada a la excitación de los electrones 2s del F.

V. CONCLUSIONES

Se construyó un espectrómetro de alta resolución para dispersión inelástica de rayos x, y se realizaron las primeras mediciones con el fin de caracterizarlo. La resolución en energía lograda fue suficiente para poder observar distintos mecanismos de pérdida de energía de fotones en el rango de pequeñas transferencias de energía: excitación de plasmones, excitación individual de electrones de valencia y excitación de electrones de coraza en muestras livianas. Se están planeando modificaciones en el montaje experimental para aumentar la tasa de conteo y con ello disminuir la incerteza estadística en las mediciones, a fin de poder observar con mayor claridad la estructura fina de los espectros.

Este espectrómetro abre la posibilidad de estudiar excitaciones electrónicas colectivas e individuales en la materia condensada y excitaciones de electrones de capas atómicas internas en muestras livianas por espectroscopía por dispersión inelástica de rayos x en el LNLS.

Agradecimientos

Trabajo financiado por la Secretaría Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba, el CONICET y el LNLS (Campinas, Brasil).

Referencias

- Schülke, W. En "Handbook on Synchrotron Radiation", Brown, G.S. y Moncton, D.E., Eds., North-Holland, Amsterdam (1991).
- Pines, D. En "Elementary Excitations in Solids", W.A. Benjamin Inc., Nueva York (1964).
- Tirao, G., Cusatis C. y Stutz G. LNLS Activity Report 99, sec 7, 3-4 (2000).
- Schülke, W., Nagasawa, H., Mourikis, S. y Kaprolat, A. Phys. Rev. B, 40, 12215-12228 (1989).