

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ ПОРОГОВЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛНОГО ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Н.П.Бажанова, В.В.Кораблев, Е.Б.Осарков

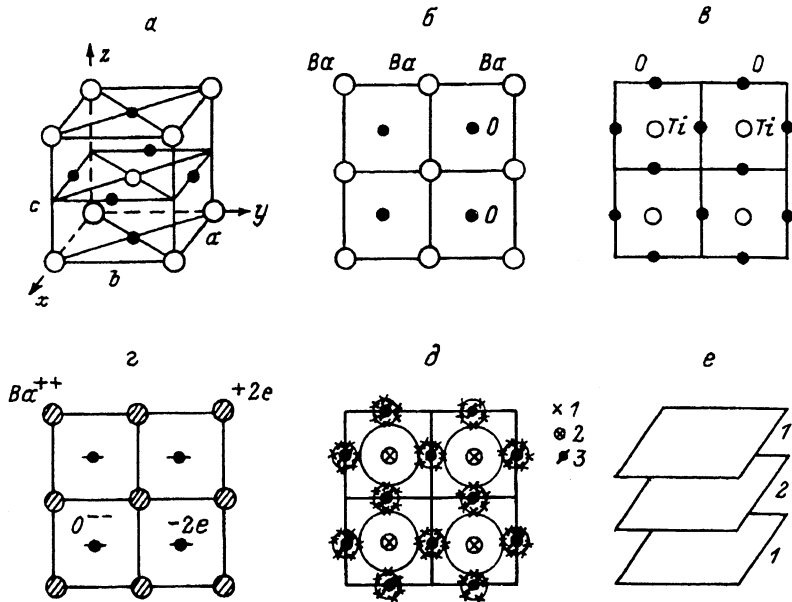
1. Определение природы химической связи между атомами соединения экспериментальным путем актуально для физики твердого тела, особенно для физики и практики тонких пленок, границ раздела. Химическая связь между разнородными атомами соединения, возникающая из-за перераспределения электронного заряда между ними, сопровождается изменением энергий связи E_{iF} остоновых электронов в атомах соединения по сравнению с простым веществом — так называемыми химическими сдвигами E_{iF} (энергия E_{iF} отсчитывается относительно уровня Ферми).

В настоящей работе для определения E_{iF} используется спектроскопия пороговых потенциалов полного выхода вторичных электронов. Она позволяет определять энергии E_{iF} с высокой точностью 0.1 эВ. Техническая реализация метода значительно проще [1], чем в случае рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии или электронной оже-спектроскопии. При плавном изменении энергии первичных электронов E_{pF} всякий раз, когда она становится равной энергии связи каких-либо остоновых электронов, открывается новый канал неупругих взаимодействий, а в спектре $d^2\sigma/dE_{pF}^2 = f(E_{pF})$ (σ — коэффициент полной вторичной электронной эмиссии) наблюдаются узкие пики с полушириной 1.5–3 эВ при $E_{pF_{\text{пор}}} = E_{iF}$.

Объектом исследования служила титанатно-бариевая керамика с добавкой небольшого количества ниобия $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ ат. \% Nb}$. В [2] показано, что ниобий выполняет роль донорной примеси. Титанат бария обладает рядом специфических свойств, а его кристаллическое строение имеет общие черты с материалами, проявляющими высокотемпературную сверхпроводимость [3,4].

2. Измерения выполнены при давлении остаточных газов $(1-3) \times 10^{-9}$ мм рт.ст. Образец перед измерениями подвергался прогреву длительно (~ 20 ч) при $T = 400^\circ\text{C}$ и кратковременно в течение нескольких минут при $T = 600 \div 800^\circ\text{C}$ (суммарное время около 1 ч).

Панорама пороговых пиков, записанная в диапазоне $E_{pF} = 1 \div 1200$ эВ, содержит пики, соответствующие энергиям связи всех остоновых электронов атомов Ba, Ti, Nb, которые приходятся на этот диапазон. Установлено, что в титанате бария энергии связи всех остоновых электронов атомов Ba увеличены на 11.7 эВ по сравнению с энергиями связи металлического бария. Для атомов Ti увеличение ΔE_{iF} меньше, зависит от энергии связи, быстро уменьшается от периферии к центру атома. Это означает, что электронный заряд около атомов Ba в BaTiO_3 и металлическом барии существенно разный, в керамике он значительно меньше. В то же время изменение электронного заряда около атомов Ti керамики по сравнению с металлом меньше и характер изменений другой.



Кристаллическая структура титаната бария и химические связи атомов.

a — элементарная ячейка BaTiO_3 ; *b* — расположение атомов бария и кислорода в плоскостях, проходящих через границы элементарных ячеек, отвечающее соотношению $\text{Ba}:\text{O}$; *c* — расположение атомов титана и кислорода в плоскостях, проходящих через середины элементарных ячеек, отвечающее соотношению $\text{Ti}:\text{O}$; *z* — зарядовое состояние атомов бария, указывающее на ионный тип связи между барием и кислородом в плоскости, перпендикулярной оси z ; *d* — изображение ковалентного типа связи между атомами титана и кислорода в BaTiO_3 , отвечающее соотношению $\text{Ti}:\text{O}$ и малому изменению электронного заряда около атомов Ti в титанате бария по сравнению с металлом. 1 — валентные электроны кислорода и титана, 2 и 3 — атомные остовы титана и кислорода; *e* — строение BaTiO_3 из чередующихся плоскостей состава BaO (1) и TiO_2 (2).

Рассмотрим валентные связи между атомами, образующими BaTiO_3 , используя известное строение элементарной ячейки и полученные данные об изменении электронного заряда около атомов Ba и Ti . Элементарная ячейка BaTiO_3 показана на рисунке, *a*. Известно, что она близка к кубической ($a = b \neq c$, деформация связана с изменением c). Атомы Ba расположены в узлах ячейки, атомы кислорода — в центре граней, атом титана — в центре ячейки. На элементарную ячейку приходится 1 атом бария ($8\text{Ba} \times 1/8 = 1\text{Ba}$), 3 атома кислорода ($6\text{O} \times 1/2 = 3\text{O}$) и 1 атом титана ($1\text{Ti} \times 1 = 1\text{Ti}$), что соответствует формуле BaTiO_3 . Исходя из строения элементарной ячейки, заключаем, что титанат бария состоит из чередующихся плоскостей двух типов. Одни плоскости, совпадающие с границами элементарных ячеек, состоят из атомов бария и кислорода, другие, проходящие через середину ячеек, содержат атомы титана и кислорода. Расположение металлургических и кислородных атомов в плоскостях разного сорта разное (см. рисунок, *b, c*) и соответствует соотношению $\text{Ba}:\text{O}$ (*b*) и $\text{Ti}:\text{O}$ (*c*).

Отмеченное выше значительное (11.7 эВ) увеличение энергии связи остовных электронов для атомов Ba в BaTiO_3 указывает на превращение их в положительные ионы и на ионный тип связи между атомами бария и кислорода (см. рисунок, *z*). Валентные связи атомов насыщены в пределах плоскости в соответствии с формулой BaO .

Меньшее и быстро затухающее изменение энергий связи электронов атомов Ti в $BaTiO_3$ указывает на изменение пространственного распределения электронного заряда около атомов Ti , т.е. на ковалентный тип связи между атомами Ti и O , рис. 1 (д). Валентные связи атомов титана и кислорода могут быть полностью замкнуты в пределах плоскости в соответствии с химической формулой TiO_2 .

Таким образом, в $BaTiO_3$ перераспределение электронного заряда (Ba и O) и обмен электронным зарядом (Ti и O) происходят между разнородными атомами, принадлежащими только одной плоскости. Соответственно связь между атомами одной плоскости существенно сильнее, чем между атомами разных плоскостей. Титанат бария можно представить как совокупность чередующихся плоскостей из атомов Ba и O и Ti и O . Атомы плоскости связаны преимущественно ионной (BaO) или ковалентной (TiO_2) связями. Поскольку при $T < T_c$ увеличивается параметр c , а связи в плоскостях сильнее, чем между плоскостями, то плоскости, содержащие ковалентно связанные атомы Ti и O , должны проходить через центр ячеек, перпендикулярно оси z и параллельно плоскостям, содержащим ионы бария и кислорода.

Итак, спектроскопия пороговых потенциалов полного выхода вторичных электронов позволяет определить энергии связи основных электронов для атомов, входящих в соединение, оценить изменение зарядового состояния атомов при образовании соединения и по нему судить о типе химической связи между разными атомами сложного соединения. Полученные данные показывают, что степень ионности атомов Ba и Ti в $BaTiO_3$ разная; для атомов Ti она меньше; атомы бария с кислородом связаны преимущественно ионной связью, а атомы титана — ковалентной; связь в плоскостях, перпендикулярных оси z , сильнее, чем в плоскостях, перпендикулярных осям x и y . Эти результаты не являются рутинными и представляют интерес для теории сегнетоэлектричества.

Список литературы

- [1] Бажанова Н.П., Осарков Е.Б., Кораблев В.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 286–288.
- [2] Бажанова Н.П., Дашук П.Н., Носаль С.В., Осарков Е.Б. // Труды ЛПИ. 1989. № 429. С. 36–40.
- [3] Кузьмин И.И., Соловьев С.П., Закуркин В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 2. С. 354.
- [4] Solov'ev S.P., Kuzmin I.I., Zakurkin V.V. // Ferroelectrics. 1970. Т. 1. С. 19.

Санкт-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
30 апреля 1993 г.