

АНИЗОТРОПИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ЭМИССИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА V_2O_5

В. М. Черкашенко, В. Е. Долгих, В. Л. Волков

УДК 546.881 : 539.26

Приводятся результаты исследования анизотропии K -спектров эмиссии и поглощения ванадия в монокристаллах V_2O_5 . Выполнено сопоставление с имеющимися в литературе зонными расчетами электронной структуры пятиоксида ванадия. На основании полученных результатов делается вывод о характере формирования дна зоны проводимости, который коррелирует с известными измерениями анизотропии электропроводности.

Исследование ориентационной зависимости рентгеновских поляризационных спектров монокристаллов позволяет, используя правила отбора по магнитному квантовому числу, получать дополнительную информацию об электронной структуре кристаллов и облегчает идентификацию отдельных элементов тонкой структуры спектров. Получаемая информация чрезвычайно важна для понимания механизма формирования электронной структуры веществ и служит хорошим критерием для теоретических расчетов электронного строения твердых тел.

Результаты исследования анизотропии эмиссионных K - и L -спектров ванадия в монокристалле V_2O_5 были опубликованы нами ранее [1], где была предложена схема формирования $V K\beta'' \beta_5$ -спектров (которые отражают распределение $V 4p$ -состояний в валентной полосе) на основе рассмотрения условий взаимодействия орбиталей атомов первой координационной сферы ванадия. Целью настоящей работы является изучение ориентационной зависимости поляризационных $V K$ -спектров поглощения в монокристалле V_2O_5 , отражающих распределение $V 4p$ -состояний в свободной части полосы проводимости. Измерения проведены на рентгеновском спектрометре с координатным детектором [2] в экспериментальных условиях (аналогичных [1]), которые обеспечивали практически полную поляризацию регистрируемого излучения. Благодаря этому спектры поглощения с вектором поляризации, параллельным X , Y или Z оси монокристалла, отражали соответственно распределение $4p_x$, $4p_y$ или $4p_z$ -состояний ванадия в свободной части полосы проводимости.

Наличие поляризационных спектров эмиссии и поглощения, отражающих распределение $4p_x$, $4p_y$ - и $4p_z$ -состояний в занятой и свободной частях валентной зоны, позволяет теперь рассмотреть их совместно и составить более полное представление о характере формирования электронно-энергетического спектра в пятиокиси ванадия. Результаты исследования $V K\beta'' \beta_5$ -спектров эмиссии и K -спектров поглощения представлены на рис. 1. Соотношение эмиссии и поглощения приведено в произвольном масштабе. Относительный масштаб $K\beta'' \beta_5$ -спектров получен из определенных в эксперименте спектральных относительных интенсивностей $I(K\beta_5)/I(K\beta_1)$ при условии равенства интегральной интенсивности поляризационных спектров внутренней $V K\beta_1$ -линии [1]. Поляризационные спектры поглощения построены в предположении равенства коэффициента поглощения τ в области непрерывного поглощения. При этом ввиду того, что монокристаллы

V_2O_5 имеют форму пластинок, поверхность которых параллельна координатной плоскости XOY, экспериментально были получены спектры поглощения, отражающие распределение только $V 4p_x$ - и $V 4p_y$ -состояний. Спектр, характеризующий распределение $V 4p_z$ -состояний, построен путем вычитания двух последних спектров из K -спектра поглощения поликристаллического образца (рис. 1, 1), поверхностная плотность которого совпадала с поверхностной плотностью монокристаллических поглотителей.

Как видно из полученных данных, ближняя тонкая структура K -края поглощения ванадия в монокристалле пятиоксида ванадия имеет сильную анизотропию распределения $4p_{x,y,z}$ -состояний. Причем интересно отметить, что степень сложности распределения $4p_{x,y,z}$ -состояний в $O2p$ -подобной полосе (эмиссия) и $V 3d$ -подобной полосе (поглощение) совпадает. Например, распределение $4p_y$ -состояний является наиболее протяженным как в заполненной части полосы, так и в свободной.

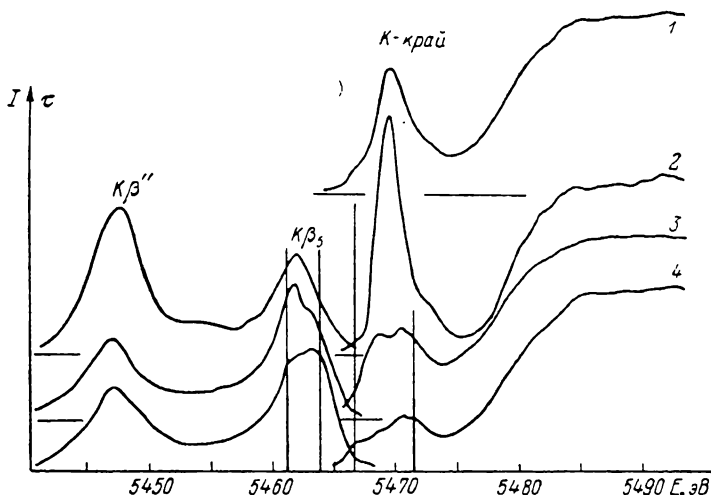


Рис. 1. Рентгеновские поляризационные K -спектры эмиссии и поглощения в V_2O_5 . 1 — K -спектр поглощения поликристалла, 2 — $4p_x$ -состояния, 3 — $4p_y$ -состояния, 4 — $4p_z$ -состояния.

Попытка идентифицировать тонкую структуру спектров поглощения путем рассмотрения только ближайшего окружения атома ванадия (кластера $[VO_5]$) в кристаллической структуре V_2O_5 [3], как это сделано для эмиссионных спектров [1], не имела успеха. Это связано с тем, что полоса проводимости в V_2O_5 описывается в основном $V 3d$ -состояниями, а $4p$ -состояния присутствуют лишь в качестве небольшой примеси, так как собственно $4p$ -состояния расположены значительно выше по энергии. С этой точки зрения условия взаимодействия орбиталей в одиночном кластере $[VO_5]$ (точечная группа C_s) позволяют примешиваться $4p_y$ -состояниям только к двум орбиталям d -типа (d_{xy} и d_{yz}) [1], т. е. в полосе проводимости должно присутствовать два максимума в распределении $4p_y$ -состояний. В то же время в эксперименте можно отметить по крайней мере четыре элемента структуры в распределении $4p_y$ -состояний в свободной части полосы, что особенно четко видно в спектре, исправленном на ширину внутреннего уровня (0.8 эВ) и аппаратное уширение (0.25 эВ) (рис. 2, а). Причиной такого несоответствия является, по-видимому, тот факт, что точечная группа C_s кластера $[VO_5]$ не включает в себя все операции симметрии, характерные для кристалла V_2O_5 . Поэтому мы выбрали другой фрагмент кристаллической решетки, точечная группа которого включала бы все элементы симметрии кристалла V_2O_5 . Таким наименьшим фрагментом оказался двойной кластер $[V_2O_9]$ (рис. 3), в котором помимо плоскости отражения m_y (характерной для одиночного кластера) имеется плоскость

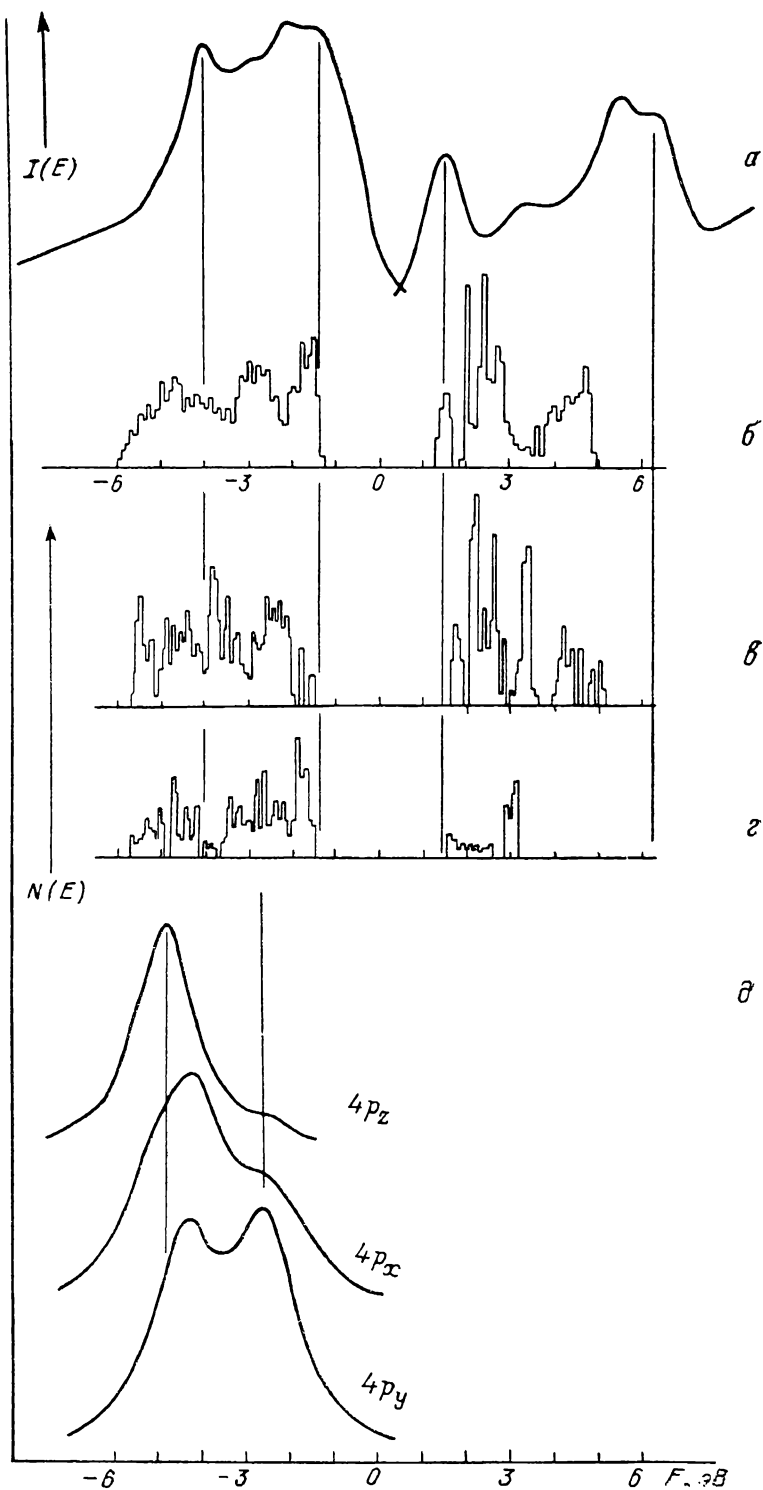


Рис. 2.

α — экспериментальное исправленное распределение V $4p_y$ -состояний в V_2O_5 ; β — полная плотность состояний V_2O_5 из [5]; γ — полная плотность состояний V_2O_5 из [6]; δ — полная плотность состояний V_2O_5 из [7]; ϵ — размытые частичные плотности V $4p_{x,y,z}$ -состояний в V_2O_5 из [7].

скость отражения m_x и ось второго порядка C_2 (группа C_{2v}). Как легко показать, в этом кластере на две групповые $4p_y$ -орбитали, принадлежащие неприводимым представлениям a_2 и b_2 , приходится четыре групповые d_{xy} - и d_{yz} -орбитали, принадлежащие тем же неприводимым представлениям. Таким образом, ожидаемое в полосе проводимости количество орбиталей, имеющих примесь $4p_y$ -состояний, согласуется с числом обнаруженных в эксперименте максимумов $4p_y$ -спектра поглощения.

По-видимому, неудача теоретического описания тонкой структуры эмиссионных спектров монокристалла V_2O_5 кластерными методами [4] также связана с неправильным выбором кластера, моделирующего кристалл. Очевидно, необходимым условием для применения кластерных методов для расчета электронной структуры твердых тел является выбор кластера, обладающего всеми элементами симметрии, которые присущи моделируемому кристаллу.

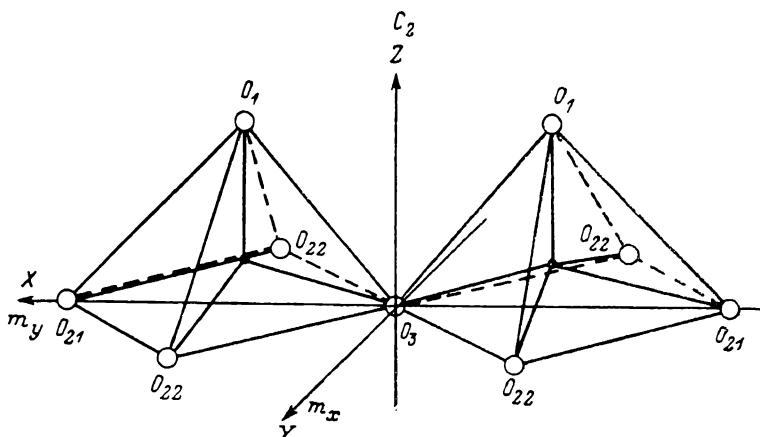


Рис. 3. Геометрия двоянного кластера $[V_2O_6]$ в кристаллической решетке V_2O_5 .

Наряду с кластерными расчетами известно несколько расчетов электронной структуры V_2O_5 в зонном приближении [5-7]. На рис. 2 выполнено сопоставление этих расчетов с экспериментально полученным распределением $4p_y$ -состояний (как наиболее протяженных по энергии) в валентной полосе и полосе проводимости. Совмещение по энергии проведено так, чтобы центр запрещенной зоны в расчетах совпадал со средней точкой между последним максимумом эмиссии и первым максимумом поглощения. Наилучшее согласие наблюдается с расчетом Баллита [5] (рис. 2, б), выполненным неэмпирическим методом по схеме ЛКАО в базе из $2s$ - и $2p$ -волновых функций кислорода и $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -функций ванадия. В частности, имеется хорошее соответствие ширины занятой части полосы и расстояния между последним максимумом валентной полосы и первым максимумом полосы проводимости. Несколько заниженной в расчете оказывается ширина полосы проводимости. В расчете Ламбрехта с сотрудниками [6] (рис. 2, в), который выполнен для одного слоя (кристаллическую решетку V_2O_5 можно представить в виде слоев $(V_2O_5)_n$ [8]) полуэмпирическим методом сильной связи с учетом только $O 2s$ -, $O 2p$ - и $V 3d$ -состояний, ширина запрещенной зоны больше и максимум отщепленной полосы в свободной зоне не совпадает с первым максимумом поглощения. Как и в расчете Баллита, ширина полосы проводимости значительно занижена.

На рис. 2, г приведен более ранний расчет Ламбрехта с сотрудниками [7], в котором учитывались $O 2p$ - $V 3d\pi$ -взаимодействия только для наикратчайшей связи $V-O_1$ (рис. 3), однако в этот расчет включены $4s$ - и $4p$ -функции ванадия и приведены парциальные плотности состояний, что представляет интерес для сравнения с экспериментом. В нижней части рис. 2, д

показаны размытые на ширину внутреннего уровня парциальные плотности $V 4p_{x,y,z}$ -состояний. Как видно из сравнения с рис. 1, наблюдается хорошее согласие в форме распределения парциальных плотностей и соответствующих им поляризационных спектров. Несколько хуже обстоит дело с относительным энергетическим положением парциальных плотностей: так, наиболее локализованными оказались вклады не $4p_y$ -состояний (как в эксперименте), а $4p_z$ -состояний. По-видимому, это явилось следствием пренебрежения π -взаимодействием с остальными атомами кислорода.

Результаты исследования ориентационной зависимости K -спектров поглощения подтверждают вывод Ламбрехта [6] о происхождении отщепленной полосы в зоне проводимости, согласно которому эта полоса связана с $V d_{xy}$ -состояниями, не взаимодействующими с $2p$ -волновыми функциями атома O_3 . Действительно, первый максимум поглощения связан с $4p_y$ -состояниями, а, как показал анализ условий взаимодействия волновых функций в sdвоенном кластере, $4p_y$ -состояния могут подмешиваться только к d_{xy} - и d_{yz} -состояниям в неприводимых представлениях a_2 и b_2 . В состав этих неприводимых представлений входят одни и те же волновые функции атомов кислорода и ванадия, за исключением $2p_y$ -орбитали атома O_3 , которая присутствует только в b_2 . Т. е. одна из групповых d_{xy} -орбиталей (представление a_2) не взаимодействует с орбиталями мостикового кислорода O_3 и поэтому должна располагаться ниже по энергии (так как d -подобная полоса в V_2O_5 имеет антисвязующий характер). Что касается групповых d_{yz} -орбиталей, — они эффективно взаимодействуют с ближайшим атомом кислорода O_1 и должны (как и показано в [6]) иметь более высокую энергию.

Таким образом, в формировании нижней части полосы проводимости в V_2O_5 не участвуют волновые функции мостиковых атомов кислорода O_3 , и, следовательно, проводимость в направлении оси X монокристалла пятиоксида ванадия должна быть ниже проводимости в направлении Y . Действительно, эксперименты по измерению электропроводности в монокристаллах V_2O_5 [8, 9] показывают при комнатной температуре электропроводность в направлении оси X в 5 раз ниже, чем в направлении оси Y .

Авторы выражают благодарность В. И. Анисимову за дискуссию по данной работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Черкашенко В. М., Курмаев Э. З., Долгих В. Е., Волков В. Л. Сб. статей ЛНПО «Буревестник», вып. 25. Л.: Машиностроение, 1981, с. 184—191.
- [2] Долгих В. Е., Черкашенко В. М., Курмаев Э. З., Гоганов Д. А., Овчинников Е. К., Ярмошенко Ю. М., Топоркова Т. П. ПТЭ, 1985, № 1, с. 186—190.
- [3] Bachman H. G., Ahmed F. R., Barnes W. H. Z. Kristallog., 1961, vol. 115, N 1, p. 110—131.
- [4] Freidman S. P., Cherkashenko V. M., Gubanov V. A., Kurmaev E. Z., Volkov V. L. Z. Phys. B—Condensed Matter, 1982, vol. 46, N 1, p. 31—36.
- [5] Bullett D. W. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, vol. 13, N 23, p. L595—599.
- [6] Lambrecht W., Djafari-Rouhani B., Vennik J. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1981, vol. 14, N 32, p. 4785—4795.
- [7] Lambrecht W., Djafari-Rouhani B., Lannoo M., Vennik J. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, vol. 13, p. 2485—2504; Lambrecht W., Djafari-Rouhani B., Lannoo M., Clauws P., Firmans L., Vennik J. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, vol. 13, N 13, p. 2503—2517.
- [8] Волженский Д. С., Пашковский М. В. ФТТ, 1969, т. 11, № 5, с. 1168—1172.
- [9] Haemers J., Baetens E., Vennik J. Phys. St. Sol. (a), 1973, vol. 20, N 1, p. 381—386.