

Структура K -края поглощения титана в $Ti_{1-x}Nb_xO_2$

© О.А. Усов, К.Ю. Погребицкий, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Юрьев, Se Ahn Song*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Analytical Engineering Lab., Samsung Advanced Institute of Technology,
P.O.Box 111, Suwon, 440-600, Republic of Korea

E-mail: usov@exd.ioffe.rssi.ru

Тонкая структура K -края рентгеновского поглощения титана была измерена в смешанных диоксидах $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($x = 0-0.1$) со структурой рутила на лабораторном спектрометре с регистрацией полного квантового выхода электронов. Показано, что положение линий тонкой структуры (XANES) находится в хорошем согласии с результатами классических рентгеновских спектров поглощения на прохождении. Обсуждается структура и основные особенности XANES спектров, включая влияние примесей и эффектов многоэлектронных возбуждений. Предполагается, что интенсивность B -пика, характерного для K -края поглощения титана, зависит от концентрации Nb и коррелирует с зарядовым состоянием атомов титана.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) является уникальным методом исследования состава, локальной атомной структуры и электронных свойств вещества в твердом и жидком состояниях [1]. Сечение поглощения вещества при возбуждении рентгеновскими квантами глубоких уровней атома представляет собой скачок ионизации, на который накладывается ряд резонансных пиков, характерных для области вблизи края поглощения (XANES), и серия осцилляций протяженной тонкой структуры (FS), известной под названием EXAFS, которые возникают за счет интерференции между возбужденной на атоме-поглотителе волной фотоэлектрона и частично отраженной волной от соседних атомов. Исследования локальной атомной структуры и электронных свойств оксидов переходных металлов методами спектроскопии рентгеновского поглощения представляют в настоящее время заметный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения благодаря широкому набору необычных электрических, магнитных и оптических свойств, характерных для этих соединений, а также значительным успехам технологии в синтезе материалов различного состава и структуры. Оксиды титана, включая материалы, получаемые на его основе, эффективно используются в промышленности: пигменты, микроэлектроника и СВЧ техника, оптоэлектроника, катализ, электрохимия, биохимия и др. Диоксид титана TiO_2 известен в трех модификациях: рутил, анатаз, брукит [2], а при высоких давлениях: колумбит, бадделит и, возможно, флюорит [3]. Локальная атомная структура оксидов в окрестности атомов переходных металлов обычно состоит из кислородных октаэдров: правильных, как в перовскитах, или деформированных, как в рутиле, которые в зависимости от состава и упаковки октаэдров образуют многочисленные кристаллические структуры. Это разнообразие структур, весьма характерное для оксидов, обусловлено довольно тонким балансом сил, связанных с переносом зарядов лиганда, эффектами узких $3d$ -зон и многоэлектронных $d-d$ -корреляций. Поэтому предполагается, что использование спектроскопии рентгеновского поглощения может оказаться до-

статочно информативным методом в изучении локальной атомной структуры и электронных свойств этих соединений.

1. Эксперимент

Кристаллы чистого и смешанных оксидов титана $Ti_{1-x}Nb_xO_2$, где $x = 0.0, 0.03, 0.07$, были выращены из расплава ($T \sim 2100$ K) соответствующих оксидов марки ОВЧ (99.99%) методом индукционного ВЧ плавления (5.28 MHz, 60 kV) в холодном тигле. В результате направленной кристаллизации расплава, которая регулировалась опусканием тигля из створа индуктора со скоростью не более 15 mm/h, были получены слитки черного цвета диаметром около 80 mm и весом около 1.5 kg. После отжига слитки размалывались в порошок, который использовался для приготовления образцов по стандартной технологии для измерений рентгеновского поглощения [4-6].

Тонкая структура K -края рентгеновского поглощения титана была измерена на лабораторном спектрометре оригинальной конструкции [6] с регистрацией полного квантового выхода электронов (TEY). Спектрометр состоит из двух основных частей: блока монохроматора и вакуумной камеры, содержащей образец и детектор электронов (канальный электронный умножитель). В качестве источника рентгеновского излучения используется острофокусная (6°) рентгеновская трубка с анодом из серебра. Трубка вместе с входной щелью (0.03 mm) поворачивается соосно с кристаллом-монохроматором (Ge(111)), что позволяет сканировать по всему спектру излучения, оставляя монохроматизированный пучок неподвижным. Используя выходную щель величиной 0.02 mm, для K -края поглощения титана было получено разрешение около 3 eV. Шаговый двигатель, обеспечивающий $\theta - 2\theta$ вращение, позволяет сканировать с шагом в 2.5 eV. Образец, находящийся в вакуумной камере при давлении не более 10^{-6} Torr, облучается монохроматизированным рентгеновским пучком под углом 3° к его

поверхности. Полный квантовый выход электронов регистрируется детектором по нормали к поверхности, при этом используется экстракционный потенциал в 100 В.

2. Обсуждение результатов

Зависимость полного квантового выхода электронов от энергии фотонов на К-краю поглощения Ti в смешанных диоксидах титана со структурой рутила $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($x = 0-0.1$) показана на рис. 1, классификация и энергии основных пиков, а также наиболее важные из опубликованных ранее результатов представлены в таблице. Для сравнения на рис. 1 приведены данные по краю поглощения, полученные на синхротроне PLS в Поханге [7]. Результаты предварительного моделирования тонкой структуры с учетом процессов многократного рассеяния фотоэлектронов в окрестности атомов титана (программы типа FEFF [8]) также приведены на рис. 1.

Наблюдается только качественное согласие с экспериментом, что обусловлено недостаточными размерами расчетного кластера и несовершенством использованных модельных представлений. На рис. 2 показана зависимость отношения параметров элементарной ячейки c/a и объема $V = a^2c$ в зависимости от концентрации x примеси для смешанных оксидов $Ti_{1-x}M_xO_2$, где $M = Nb, Sn$ [5]. Анализ известных соединений показывает, что для кристаллов со структурой рутила значения c/a и параметра u , характеризующего положение атомов кислорода, ограничены узким интервалом возможных значений: $c/a \sim 0.5-0.7$ и $u \sim 0.30-0.31$. Длины атомных связей между ближайшими соседями Ti-O (d_1, d_2) и угол Ti-O-Ti (θ) определяются только параметрами a, c и

Положение уровней в окрестности К-края титана для оксидов $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ со структурой рутила

Вещество	Ссылка	Классификация уровней и энергия, eV						
		$3d$	$4s/4p$	$4p$	$5p$	(1)	(2)	(3)
		t_{2g}	e_g	$4t_{1u}$	$5t_{1u}$			
				$3a_{1g}/4t_{1u}$				
				Ti^{3+}				
	[9]	A_1	A_2	B	C_1/C_2	D		
	[12]	A_1	A_3	B	C_1/C_2	D_1		
TiO_2	(4)	-	0.0	-	9.0	15.0/22.5	35.0	
	[8]		0.0	3.0	8.8	13.3/15.5		
	[2]	-2.7	0.0	3.2	9.0	15.0/20.6	32.3	
	[9]	-3.1	0.0	3.0	8.6	15.6		
0.07Nb	[13]		0.0	2.1	8.4	15.8		
	(4)	-	0.0	-	9.0	20.0	35.0	
0.04Nb	[10]	-3.0	0.0	3.0	9.0	18.0/24.0	36.0	

Примечание. Энергия предкраевого пика A_2 [9] определена как 4971.0 eV, однако в работе [2] принято значение 4968.

- (1) — тип атомных орбиталей.
- (2) — совпадающие условные обозначения уровней [2,8-13]
- (3) — расхождение в обозначениях: a_{1g} [9,13], t_{1u} [8].
- (4) — спектр, полученный в данной работе методом полного квантового выхода (TEY).

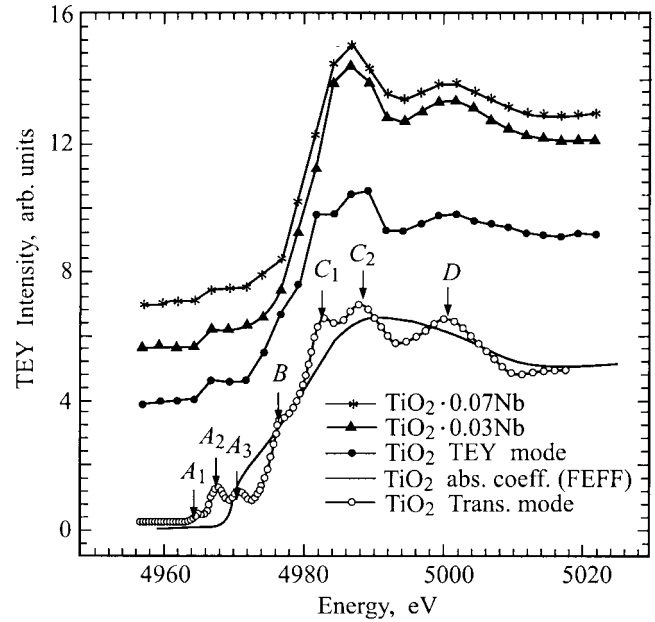


Рис. 1. Структура К-края поглощения титана в смешанных оксидах $Ti_{1-x}Nb_xO_2$.

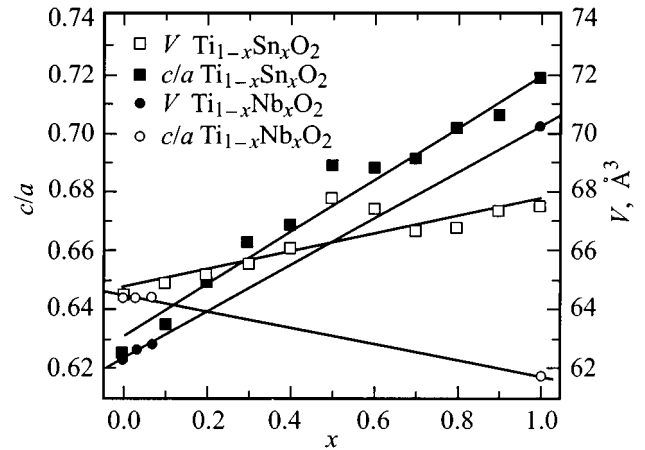


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки V_0 и отношения c/a от состава x в смешанных оксидах $Ti_{1-x}M_xO_2$ ($M = Nb, Sn$).

u . При этом в тетрагональном кристалле кислородный октаэдр теоретически может быть идеальным ($d_1 = d_2$, $2\theta = \pi/2$) при $c/a = 2u = 2 - \sqrt{2} \sim 0.586$. Из рис. 2 видно, что зависимости c/a от концентрации (x) для примесей Nb и Sn ведут себя по-разному, что связано с различным характером локальной деформации октаэдров в окрестности атомов титана: в отличие от $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ кислородный октаэдр в смешанных кристаллах $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ стремится к идеальному. Зависимости, показанные на рис. 3, характерны для структур типа рутила, у которых положение кислорода определяется независимым параметром u . Это позволяет использовать как ло-

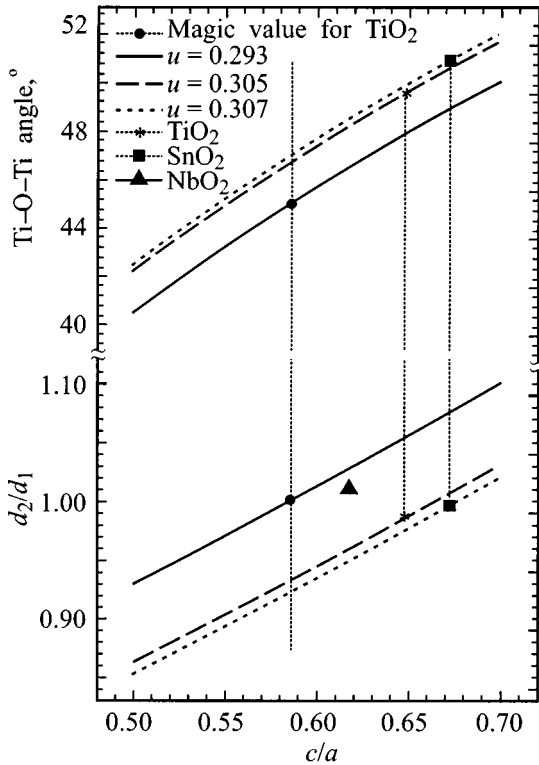


Рис. 3. Зависимость отношения локальных межатомных Ti–O расстояний и Ti–O–Ti углов от c/a при различных значениях параметра u , характерных для структур типа рутила.

кальные XAFS (d_2/d_1), так и дифракционные (c/a , u) экспериментальные данные для уточнения структурных параметров, особенно в тех случаях, когда не удастся получить качественные монокристаллы, необходимые для дифракционных измерений.

Интерпретация ближней FS (XANES), приведенная в таблице, включает формальную классификацию [9–14], а также систематику, основанную на симметрии электронных уровней кластеров TiO_6 . Энергии уровней указаны относительно энергии предкраевого уровня A_2 , наиболее достоверное значение которой 4971.0 eV. Как видно из таблицы, наибольшие расхождения наблюдаются в объяснении пика B , характерного для K -края поглощения титана, известного для многих соединений. В данной работе обнаружено, что интенсивность B -пика зависит от концентрации легирующей примеси Nb, поэтому предполагается, что появление этого пика связано с зарядовым состоянием атомов титана, которое определяется нестехиометрией или дефектами при легировании.

Итак, тонкая структура K -края рентгеновского поглощения титана была измерена в смешанных диоксидах $Ti_{1-x}Nb_xO_2$. Локальная атомная структура в окрестности атомов титана, определенная из анализа FS, находится в удовлетворительном согласии с результатами рентгенодифракционных данных (XRD). Обсуждаются корреляции между структурными параметрами, определенными

из XRD и EXAFS экспериментов, а также возможности их совместного использования. Показано, что интенсивность B -пика в окрестности K -края титана для смешанных оксидов зависит от концентрации примесных атомов.

Работа была поддержана Samsung Electronic Co., Ltd. (Suwon, Korea), контракт SEC/PTI-95-01.

Список литературы

- [1] X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Ed. by D.C. Koningsberger and R. Prins. Wiley, N. Y. (1988).
- [2] B. Poumellec, J.P. Marucco, B. Touzelin. Phys. Rev. **B35**, 5, 2284 (1987).
- [3] J.K. Dewhurst, J.E. Lowther. Phys. Rev. **B54**, 6, R3673 (1996).
- [4] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa. Phys. Rev. **B47**, 18, 11717 (1993).
- [5] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Doi. Phys. Rev. **B53**, 13, 8442 (1996).
- [6] S.G. Konnikov, K.Ju. Pogrebitsky. Surf. Sci. **228**, 1–3, 532 (1990).
- [7] W.B. Kim, S.H. Choi, J.S. Lee. Proc. 10th Synchrotron Radiation User Workshop. Pohang Accelerator Laboratory, Korea (1998). P. 33.
- [8] S.I. Zabinsky, J.T. Rehr, A.L. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Phys. Rev. **B52**, 4, 2995 (1995).
- [9] K. Tsutsumi, O. Aita, K. Ichikawa. Phys. Rev. **B15**, 10, 4638 (1977).
- [10] L.A. Grunes. Phys. Rev. **B27**, 4, 2111 (1983).
- [11] B. Poumellec, F. Lagnel, J.P. Marucco, B. Touzelin. Phys. Stat. Sol. (b) **133**, 1, 371 (1986).
- [12] S.A. Chambers, Y. Gao, M.A. Henderson, S. Thevutanan, S. Wen, K.L. Merkle. Surf. Sci. **365**, 4, 625 (1996).
- [13] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, H. Kuroda. J. Phys. **C1**, 4, 797 (1989).
- [14] D.W. Fischer. Phys. Rev. **B5**, 11, 4219 (1972).