

# Электронная структура RbCl и Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в твердом и жидком состояниях: анализ ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

© А.В. Солдатов, И.Е. Штехин, Ченкси Ли\*, Кункуан Лу\*, Хефенг Ли\*

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\*Институт физики Академии наук Китая, отделение физики конденсированного состояния,  
100080 Пекин, КНР

E-mail: stekhin@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2000 г.)

Получены экспериментальные спектры поглощения вблизи края поглощения для *K*-края Rb в RbCl и Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в твердом состоянии и расплаве. Методом полного многократного рассеяния проведен подробный анализ электронной структуры RbCl и получено хорошее согласие с экспериментальным спектром. Определена тонкая структура свободных электронных состояний в зоне проводимости исследованного соединения. Показано, что незанятые *p*-состояния рубидия являются в значительной степени гибридными с Cl *p*-состояниями в полосе проводимости. Установлено, что расплав RbCl можно с достаточно хорошим приближением описать на основе кластерной модели с параметром Дебая–Уоллера  $\sigma^2 = 0.3 \text{ \AA}^{-2}$ .

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-10034) и CNSF (Китай) (грант № 19811121206).

Фазовые переходы из твердого тела в жидкость сопровождаются значительными изменениями как в локальной структуре, так и в электронной подсистеме. Понимание механизма перехода и причин возникающих изменений находит применение в усовершенствовании методов выращивания идеальных кристаллов. Именно поэтому интерес к переходам твердое тело–жидкость не только не ослабевает, но даже растет. Исследования изменений локальной структуры проводятся различными методами, включая нейтронное рассеяние [1,2] и EXAFS-спектроскопию [3–6]. Выбор данных методов определяется тем, что традиционные исследования структуры с помощью рентгеновской дифракции непригодны ввиду сильного разупорядочения кристаллов при плавлении.

К настоящему времени выполнены исследования стеклообразных сплавов [2], полупроводниковых сплавов на основе Ga–Ge [7], GeSe<sub>2</sub> [1], GeSe<sub>2</sub> [3,5], а также ионных кристаллов [4,6]. Последние являются часто используемым объектом исследования благодаря их достаточно простой кристаллической структуре, что позволяет апробировать на них новые методы исследования. Кроме того, ионные кристаллы представляют и самостоятельный интерес.

Достаточно интересным объектом исследования является тетрахлорцинканат рубидия Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>. Данное соединение проходит через три фазовых перехода при изменении температуры. При температуре свыше 302 К оно имеет структуру типа  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Охлаждение ниже температуры 303 К приводит к переходу в несоизмеримую структуру, превращающуюся при 189 К в сегнетоэлектрическую суперструктуру. При дальнейшем охлаждении тетрахлорцинканат рубидия переходит в моноклинную структуру, симметрия которой до настоящего вре-

мени не изучена. Переход соизмеримая–несоизмеримая структура достаточно широко изучен как экспериментально, так и теоретически [8–11]. Вместе с тем переход в жидкое состояние остался без должного внимания исследователей. С целью изучения данного перехода в настоящей работе были получены экспериментальные спектры поглощения рубидия в Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> и RbCl в области, близкой к краю рентгеновского поглощения (XANES-спектры), и проведен их теоретический анализ методом полного многократного рассеяния.

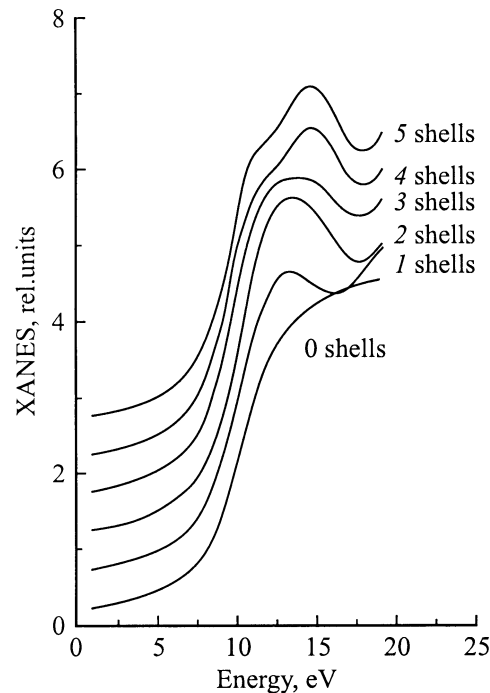
Эксперимент был выполнен в рамках совместного проекта в японском синхротронном центре "Фотонная фабрика" (Foton factory) на линиях 10В (двухкристальный монохроматор с двумя плоскими кристаллами, в качестве которых использовались кристаллы Si(311)) и линии 7С (где используется также двухкристальный монохроматор с кристаллами Si(111)). Энергия потока электронов в кольце синхротрона составляла 2.5 GeV, сила тока электронов была порядка 150–300 mA. Часть эксперимента проходила в Пекинском синхротронном центре (КНР) на линии 4W1В, где в качестве монохроматора использовались два плоских кристалла Si(111) (сила тока пучка электронов составляла 30 mA при энергии 2.2 GeV). Подробное описание установки по получению спектров XANES в жидком состоянии было сделано ранее [3].

Для получения информации из экспериментальных спектров рентгеновского поглощения рубидия необходимо проведение теоретического анализа результатов [12]. Такой анализ возможно проводить на основе различных теоретических подходов: метода сильной связи [13], зонных расчетов [14], но наиболее успешно использовался метод многократного рассеяния в прямом простран-

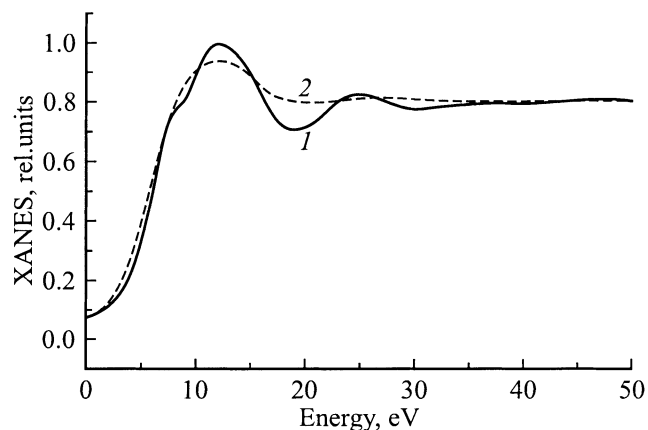
стве [15,16]. Применение в подобных случаях квазилокулярного подхода [17] для интерпретации структуры спектра в области, близкой к  $K$ -краю рентгеновского поглощения, не дает столь удовлетворительных результатов, как для  $L$ -спектров поглощения, возникающих при переходах между локализованными состояниями.

Алгоритм метода полного многократного рассеяния и программный комплекс G4XANES описан ранее в [18]. При расчетах использовались параметры и структура кристаллической решетки для NaCl с параметром решетки, равным 6.581 Å [19]. Для расчета фазовых сдвигов использовался кристаллический muffin-tin потенциал, построенный по схеме Маттхейса с касающимися сферами. Обменная часть потенциала рассчитывалась в модели Слейтера с постоянной обмена, равной 1.0. Атомные плоскости заряда получены методом Дирака–Слейтера. В расчет включались фазовые сдвиги с орбитальным моментом вплоть до 3. Для сравнения теоретического спектра с экспериментальным спектром учитывались факторы, приводящие к уширению спектра (конечное время жизни основной вакансии [20], средней длины свободного пробега фотоэлектрона [21] и спектрального разрешения). Все эти факторы вносили вклад в мнимую часть используемого комплексного потенциала. На всех рисунках, кроме рис. 1, теоретические спектры приводятся в нормализованном виде (т.е. коэффициент поглощения в относительных единицах атомного коэффициента при высокой энергии). Для получения абсолютных значений коэффициента поглощения эти нормализованные значения умножаются на соответствующее значение атомного коэффициента поглощения.

Для выяснения факторов, которые влияют на формирование Rb  $K$ -спектров XANES в  $Rb_2ZnCl_4$  и отработки методики исследования фазового перехода был проведен анализ спектра Rb в относительно простом соединении RbCl методом полного многократного рассеяния. Во-первых, необходимо определить минимальный размер кластера, который бы воспроизводил все особенности экспериментального спектра XANES. На рис. 1 приведены результаты расчета Rb  $K$ -спектров XANES в твердом состоянии в RbCl для кластеров различных размеров в приближении многократного рассеяния. Для наглядности спектры сдвинуты по оси ординат. Параметры кластеров — размер, количество атомов для каждой из сфер — приведены в таблице. Для случая кластера из одной сферы, где центральный атом рубидия



**Рис. 1.** Результаты теоретического расчета спектра поглощения рубидия в RbCl в твердом состоянии методом полного многократного рассеяния для кластеров различного размера. Нуль энергетической шкалы соответствует нулю muffin-tin-потенциала.

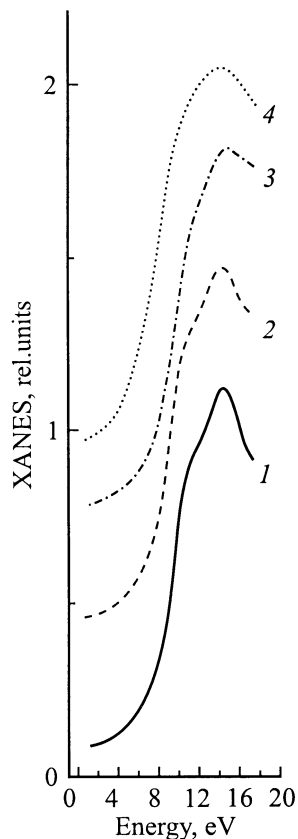


**Рис. 2.** Экспериментальные XANES  $K$ -спектры рубидия в RbCl при температуре 295 К — твердое состояние (1) и 1023 К — расплав (2).

Структура кластера, описывающего кристалл RbCl

| Номер сферы | Атом | Число атомов в сфере | Радиус сферы, Å |
|-------------|------|----------------------|-----------------|
| 1           | Cl   | 6                    | 3.29            |
| 2           | Rb   | 12                   | 4.65            |
| 3           | Cl   | 8                    | 5.7             |
| 4           | Rb   | 6                    | 6.58            |
| 5           | Cl   | 24                   | 7.36            |

окружен шестью атомами хлора, XANES-спектр состоит из единственного широкого максимума и сильно отличается от экспериментального спектра. При добавлении следующих двух сфер структура рассчитанного спектра становится более широкой. И лишь при увеличении размера кластера до пяти сфер структура теоретического спектра согласуется с экспериментом. Дальнейшее увеличение размеров кластера не привело к существенным изменениям формы спектра. Поэтому XANES-спектр Rb



**Рис. 3.** Результаты теоретического расчета спектра рубидия в RbCl в расплаве без учета фактора Дебая–Уоллера (1), теоретическая аппроксимация с учетом фактора Дебая–Уоллера  $\sigma^2 = 0.1$  (2) и  $0.3 \text{ \AA}^{-2}$  (3), а также экспериментальный спектр данного соединения (4).

K-края является результатом многократного рассеяния возбужденного фотоэлектрона внутри кластера довольно большого размера (более 33 атомов, включая все типы атомов).

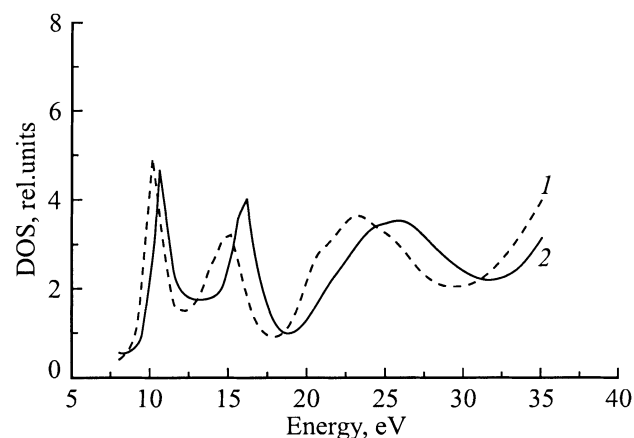
На рис. 2 проведено сопоставление результатов, впервые полученных экспериментальных данных XANES для K-спектров рубидия в твердом состоянии и жидкости. Нуль использованной шкалы соответствует 15189 eV в абсолютной шкале энергий. Такой масштаб выбран для удобства сравнения с расчетными спектрами, где в качестве начала отсчета выбирается нулевое значение энергии muffin-tin [18]. В представленных спектрах наблюдается та же тенденция, что и в исследованных ранее работах [4]. Все особенности спектров в твердотельном состоянии после фазового перехода испытывают значительное уширение, в результате чего исчезает наплыв в длинноволновой области в районе 9 eV и максимум в районе 25 eV, а у главного максимума в районе 13 eV уменьшается интенсивность и увеличивается величина ширины на половине высоты.

Расчет для расплава RbCl был проведен в рамках приближения Дебая–Уоллера [4]. Параметр  $\sigma^2$  выбирался методом подбора для получения наилучшего согласия с

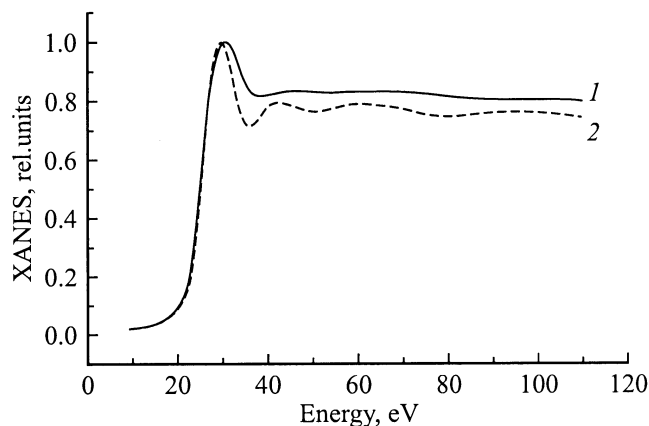
экспериментом. На рис. 3 показано, как последовательно с ростом параметра  $\sigma^2$  происходят изменения в структуре спектра. При  $\sigma^2 = 0.3 \text{ \AA}^{-2}$  достигается достаточно хорошее соответствие с экспериментальным спектром расплава (рис. 3). Такая же величина  $\sigma^2$  для расплава была получена в работе [4] с помощью EXAFS-анализа.

Сравнивая рис. 1 и 2, можно сделать заключение, что используемая методика расчета дает результаты, согласующиеся с экспериментом. Квадрат дипольного матричного элемента вероятности перехода представляет собой монотонную гладкую функцию. Учитывая, что в дипольном приближении за K-краем рубидия коэффициент поглощения представляет собой произведение квадрата матричного элемента вероятности перехода на величину парциальной  $p$ -плотности состояния рубидия, можно сделать вывод о том, что экспериментальный спектр с точностью до матричного элемента дает точную информацию об особенностях амплитудного энергетического распределения  $p$ -плотности свободных состояний рубидия в зоне проводимости исследуемого соединения. Поэтому в работе был проведен расчет функций парциальной плотности  $p$ -состояний рубидия в зоне проводимости RbCl в основном состоянии (рис. 4). Анализ этих результатов будет несомненно полезен при изучении особенностей электронной подсистемы исследуемого соединения и изменений, происходящих в ней при фазовом переходе. Здесь же приводится парциальная плотность свободных  $p$ -состояний Cl. Сопоставление двух кривых дает возможность сделать вывод о гибридном характере основных особенностей спектров поглощения Rb в RbCl.

На рис. 5 представлен полученный впервые экспериментальный XANES K-спектр рубидия в Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в твердом состоянии и расплаве. Нуль шкалы соответствует энергии 15171 eV. Закономерности, установленные для RbCl, сохраняются и при переходе к более сложному



**Рис. 4.** Парциальные плотности состояний, рассчитанные для кластера из пяти сфер, аппроксимирующего кристалл RbCl. 1 — парциальная плотность  $p$ -состояний Rb, 2 — парциальная плотность  $p$ -состояний Cl. Нуль энергетической шкалы соответствует muffin-tin-нулю расчетного потенциала.



**Рис. 5.** Экспериментальные XANES  $K$ -спектры рубидия в  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  при температуре 300 К — твердое состояние (1) и 823 К — расплав (2).

соединению  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Для данного соединения, как и в случае с  $\text{RbCl}$ , наблюдается уширение всех деталей спектра при переходе от твердого тела к жидкости. Очевидно, что и параметр  $\sigma^2$  будет иметь тот же порядок величины, что и в случае  $\text{RbCl}$ . Ввиду сложности структуры указанного соединения [8] теоретический расчет требует значительных затрат компьютерного времени и будет представлен в дальнейшем.

## Список литературы

- [1] C. Massobrio, A. Pasquarello, C. Roberto. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2342 (1998).
- [2] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O.G. Randl, H. Schber. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4454 (1998).
- [3] Y. Wang, K. Lu, Ch. Li. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3664 (1997).
- [4] M. Minicucci, A. Di Cicco. *Phys. Rev.* **B56**, 11 456 (1997).
- [5] A.V. Sapelkin, S.C. Bayliss, A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, A.J. Dent. *Phys. Rev.* **B56**, 11 531 (1997).
- [6] A. Di Cicco, M.J. Rosolen, R. Marassi, R. Tossici, A. Filiponi, J. Rybicki. *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 10 779 (1996).
- [7] R.V. Kulkarni, D. Stroud. *Phys. Rev.* **B57**, 10 476 (1998).
- [8] H.M. Lu, J.R. Hardy. *Phys. Rev.* **B45**, 7609 (1992).
- [9] V. Katkanant, P.J. Edwardson, J.R. Hardy, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2033 (1986).
- [10] P.J. Edwardson, V. Katkanant, P.J. Edwardson, J.R. Hardy, L.L. Boyer. *Phys. Rev.* **B35**, 8470 (1987).
- [11] P.J. Edwardson, J.R. Hardy. *Phys. Rev.* **B38**, 2250 (1988).
- [12] A. Bianconi. X ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. P. Prinz & D. Koningsberger, Wiley, N.Y. (1983). P. 573.
- [13] L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffmann, A.B. Kunz. *Phys. Rev.* **B25**, 7157 (1982).
- [14] F.M.F. de Groot, J. Faber, J.M. Michiels, M.T. Czyzyk, M. Abbate, J.C. Fuggle. *Phys. Rev.* **B48**, 2074 (1993).
- [15] D. Norman, J. Stohr, R. Jaeger, P.J. Durham, J.B. Pendry. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2052 (1983).
- [16] А.В. Солдатов, Т.С. Иванченко, А. Бианкони. *Оптика и спектроскопия* **77**, 3, 421 (1994).

- [17] А.А. Павлычев, А.С. Виноградов, И.В. Кондратьева, Т.М. Зимкина. *ФТТ* **27**, 1, 209 (1985).
- [18] S. Della Longa, A.V. Soldatov, M. Pompa, A. Bianconi. *Comput. Materials Science.* **4**, 199 (1995).
- [19] R.W.G. Wyckoff. *Crystall Structure.* Interscience Publ., N.Y. (1963). 535 p.
- [20] *Unoccupied Electronic States: Fundamentals for XANES, EELS, IPS and BIS* / Ed. by J.C. Fuggle, J.E. Inglesfield. Springer-Verlag, Berlin (1992). 353 p.
- [21] J.E. Muller, O. Jepsen, J.W. Wilkins. *Solid State Commun.* **42**, 365 (1982).