

ОКОЛОПОРГОВАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ LiK-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ — НОВЫЙ ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О МАЛЫХ СМЕЩЕНИЯХ ИОНОВ Li ИЗ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ПОЗИЦИЙ В РЕШЕТКЕ

© Р.В.Ведринский, А.А.Новакович, В.Л.Крайzman, А.М.Макоев

Научно-исследовательский институт физики
при Ростовском-на-Дону государственном университете,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
(Поступила в Редакцию 28 февраля 1996 г.)

Методом рассеянных волн с использованием формализма функций Грина рассчитана околопороговая тонкая структура LiK-рентгеновских спектров поглощения (РСП) в дипольном стекле $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ для различных величин и направлений смещений иона Li, замещающего ион K, из центросимметричной позиции в кубическом кристалле KTaO_3 . Показано, что главный край LiK-РСП образован интенсивной белой линией, обусловленной переходом 1s-электрона Li в резонансное состояние, индуцированное 2p-состоянием иона Li. Смещение иона Li из центросимметричной позиции приводит к возникновению дополнительного длинноволнового пика в LiK-РСП, обусловленного влиянием на K-спектр Li 2s-индуцированного резонанса, что возможно благодаря эффекту s-p-смешивания, вызванному нецентросимметричностью окружения иона Li. Показано, что интенсивность возникающего дополнительного пика слабо зависит от направления смещения иона Li и определяется в основном величиной смещения. Полученный результат открывает возможности для определения по LiK-РСП величины смещений ионов Li из центросимметричных позиций в кристаллах.

Исследование атомного строения литийсодержащих соединений представляет значительный интерес ввиду нетривиальности свойств и практической ценности многих из них (LiNbO_3 , $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ и др.). К сожалению, проведение таких исследований методами рентгеноструктурного анализа наталкивается на серьезные трудности, обусловленные слабой рассеивающей способностью легких атомов. Методы EXAFS-спектроскопии также оказываются малоэффективными вследствие близости K-края лития и краев поглощения субвалентных оболочек других атомов в соединениях, что сильно затрудняет выделение вклада от атомов лития из полного спектра. Далее демонстрируется возможность использования околопороговой тонкой структуры LiK-края поглощения для получения информации об атомном строении литийсодержащих диэлектрических кристаллов. Рассмотрение проводится на примере кубического кристалла со структурой перовскита KTaO_3 , допированного литием. Ионы лития, замещающие ионы калия, окружены двенадцатью ионами кислорода, расположенными в серединах ребер кубов, в центре которых находятся замещенные узлы. Поскольку радиус иона Li много меньше размеров кислородного

полиэдра, в который этот ион помещен, а взаимодействие между ионами лития и кислорода носит преимущественно электростатический характер, следует ожидать, что ионы лития существенно смещаются из замещенных ими узлов кубической решетки кристалла KTaO_3 , что ведет к возникновению значительных локальных электрических дипольных моментов на этих узлах. О существовании таких моментов свидетельствуют особые диэлектрические свойства системы $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ при низких температурах [1], однако количественное определение величин смещения ионов лития является трудной задачей. Мы покажем, что такие смещения вызывают специфическую перестройку тонкой структуры K -края поглощения лития, по которой можно судить об искомых величинах смещения. Далее теоретически исследуется перестройка спектров при смещении ионов лития из центра кислородного полиэдра вдоль осей четвертого и третьего порядков.

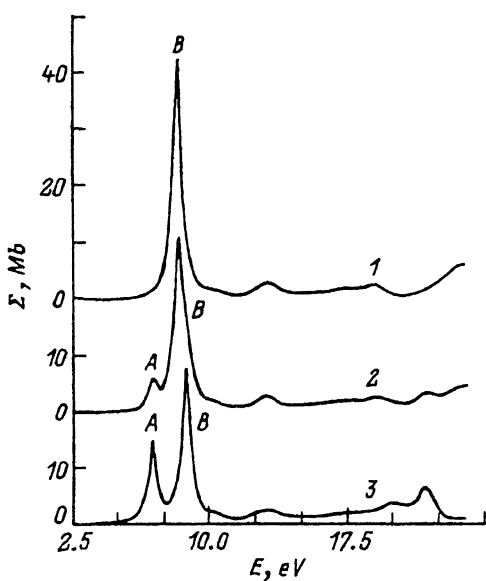
Рассмотрим вначале вопрос о перестройке структуры K -края поглощения качественно, считая для определенности, что ион лития смещается вдоль оси четвертого порядка. На финальной стадии процесса K -фотоионизации иона Li на свободные электронные состояния в зоне проводимости действует поле $1s$ -вакансии Li , ослабленное за счет поляризации окружающих ионов. Выполненные ранее теоретические и экспериментальные исследования [2] показывают, что в диэлектрических кристаллах на ионах лития вблизи дна зоны проводимости при учете влияния поля $1s$ -вакансии возникают хорошо выраженные максимумы локальных парциальных плотностей электронных состояний (ЛППС) s - и p -симметрии, которым соответствуют резонансные (или связанные) одноэлектронные состояния. Будучи подобными $\text{Li } 2s$ -($2p$)-атомным функциям в окрестности возбужденного иона Li , волновые функции таких состояний в то же время существенно простираются за пределы этого иона и несут многоцентровый характер. Если ион лития расположен в центре кислородного полиэдра (т. е. смещение отсутствует), волновые функции рассматриваемых состояний имеют в окрестности иона Li в силу симметричных соображений угловые зависимости s -, p_x -, p_y -, p_z -типа. Введем аналогичные обозначения и для соответствующих многоцентровых состояний: $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$. Понятно, что состоянию $|s\rangle$ отвечает несколько меньшая энергия, чем трехкратно вырожденному состоянию $|p\rangle$. Если направить ось Z по направлению смещения иона Li из центра кислородного полиэдра вдоль оси четвертого порядка, состояния $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$ сохранят равные энергии и после смещения, и к их волновым функциям не может в силу симметрии окружения примешаться волновая функция состояния $|s\rangle$. Напротив, волновые функции состояний $|s\rangle$ и $|p_z\rangle$ под влиянием несимметричного окружения смешиваются друг с другом. Из сказанного выше ясен характер перестройки структуры K -края поглощения лития при его смещении из центра кислородного полиэдра. В случае когда ион лития находится в центре полиэдра, электрон может переходить с $1s$ -уровня Li на состояния $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ или $|p_z\rangle$ в зависимости от направления вектора поляризации рентгеновского излучения E . Такие переходы ведут к возникновению яркого пика в спектре поглощения, интенсивность и положение которого не зависят от направления вектора поляризации. Пики такого типа возникают, как известно, в LiK -спектрах поглощения кристаллов LiF и LiCl [2]. Если ион лития смещается из

центра кислородного полиэдра вдоль оси четвертого порядка, а вектор \mathbf{E} перпендикулярен направлению смещения, то в спектре возникает один пик, обусловленный переходами электрона с $1s$ -уровня Li на состояния $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, имеющие одну и ту же энергию. Напротив, если вектор \mathbf{E} ориентирован вдоль направления смещения, в спектре должны наблюдаться два пика, обусловленные переходами электрона с $1s$ -уровня на состояния, возникающие в результате смешивания $|s\rangle$ - и $|p_z\rangle$ -состояний, вызванного асимметрией ближнего окружения иона Li . При сравнительно малых смещениях иона лития состояние с меньшей энергией является преимущественно состоянием $|s\rangle$ с незначительной примесью состояния $|p_z\rangle$. С ростом смещения эта примесь увеличивается, что ведет к повышению интенсивности длинноволнового пика в спектре. Напротив, состояние с большей энергией является преимущественно состоянием типа $|p_z\rangle$ с малой примесью состояния $|s\rangle$. С ростом смещения эта примесь увеличивается, что ведет к понижению интенсивности коротковолнового пика.

Нетрудно понять, что в случае смещения иона Li из центра кислородного полиэдра вдоль оси третьего порядка возникает картина, полностью подобная рассмотренной выше. Описанная зависимость структуры LiK -края поглощения от смещения иона Li из центра кислородного полиэдра может быть использована для оценки величины смещения. Такая оценка, однако, невозможна без систематических численных исследований спектров. Эти исследования, с одной стороны, должны подтвердить описанную выше качественную картину LiK -спектра поглощения, а с другой — они должны позволить получить количественные связи между характеристиками спектра и положением иона лития в кислородном полиэдре.

Для проведения расчетов мы использовали хорошо зарекомендовавший себя в теории рентгеновских спектров поглощения метод рассеянных волн (РВ), реализованный в формализме функций Грина [2-4]. Метод РВ требует использования muffin-tin- (МТ-) модели кристаллического потенциала, который строился следующим образом. Внутри атомных сфер потенциал вычислялся в $X\alpha$ -приближении с использованием уменьшенного значения обменного параметра ($\alpha = 0.5$) [5] по самосогласованной атомной плотности, найденной традиционным методом Германа-Скиллмана [6]. Влияние эффектов перестройки электронной плотности в кристалле учтено путем введения постоянных потенциальных подставок внутри атомных сфер и выбором величины постоянного потенциала в межатомной области (МТ-нуля). Потенциал за пределами кластера считался равным МТ-нулю, что означает пренебрежение отражением электронных волн от области кристалла, лежащей за пределами кластера. Выполненные расчеты показали, что исследуемая тонкая структура LiK -края поглощения формируется уже в кластерах сравнительно небольшого размера и слабо изменяется с дальнейшим увеличением размера кластера. Приведенные далее результаты получены для 235-атомного кубического кластера, включающего 27 элементарных ячеек кристалла KTaO_3 , окружающих ион Li , который замещает ион K на центральном узле кластера. При описании процессов рассеяния электронных волн на атомных сферах учитывались орбитальные моменты вплоть до 1 на ионах O и Li и до 2 на ионах K и Ta .

Рентгеновские LiK -спектры поглощения в околопороговой области, полученные в рамках описанного метода, представлены на рисунке, где



Расчетные сечения LiK -фотоионизации Σ в системе $\text{KTaO}_3:\text{Li}$, полученные методом рассеянных волн для различных положений примесного иона Li .

1 — ион Li , замещающий ион K , расположен в центросимметричной позиции, 2 — ионы Li смещаются из центросимметричной позиции на 0.04 nm с равной вероятностью по шести возможным направлениям вдоль осей четвертого порядка, 3 — ион Li смещен из центросимметричной позиции на 0.04 nm вдоль оси четвертого порядка, вектор поляризации рентгеновского излучения \mathbf{E} ориентирован по направлению смещения. По оси абсцисс отложена энергия фотоэлектрона, отсчитываемая от МТ-нуля кристаллического потенциала, кривые 1-3 смещены друг относительно друга по оси ординат.

кривая 1 отвечает нулевому смещению иона Li , когда он помещен в центр симметрии кластера. Кривая 3 отвечает случаю смещения иона Li из этого центра на 0.04 nm вдоль оси четвертого порядка при ориентации вектора поляризации рентгеновского излучения \mathbf{E} по направлению смещения. Мы не приводим спектр, возникающий при ориентации вектора \mathbf{E} перпендикулярно смещению иона Li , так как он почти полностью повторяет спектр, показанный на кривой 1. Кривая 2 отвечает LiK -спектру поглощения, усредненному по всевозможным направлениям смещения иона Li вдоль осей четвертого порядка. Спектры, возникающие при аналогичном смещении иона Li вдоль оси третьего порядка, мы также не приводим ввиду их почти полной идентичности (при равной величине смещения) спектрам, показанным на кривых 2 и 3.

Полученные результаты полностью подтверждают правильность приведенных выше качественных соображений и позволяют сделать следующие выводы.

1) Коротковолновый пик B , возникающий при ориентации вектора \mathbf{E} по направлению смещения иона Li (кривая 3), почти точно совпадает по энергии с синглетным пиком в спектре, возникающем при ориентации вектора \mathbf{E} перпендикулярно смещению иона Li . Их незначительный относительный сдвиг по шкале энергии приводит к появлению коротковолнового плеча на пике B в усредненном спектре, показанном на кривой 2.

2) Пик A обусловлен эффектом s - p -смешивания. Он наблюдается при ориентации вектора \mathbf{E} вдоль направления смещения иона Li и отсутствует, когда вектор \mathbf{E} перпендикулярен этому направлению. Механизм формирования пика A родственен механизму формирования интенсивных предкраевых пиков в K -спектрах поглощения $3d$ -атомов в соединениях с ионно-ковалентным типом химической связи [7,8], где такие пики обусловлены эффектом p - d -смешивания [7,9].

3) Слабая зависимость спектров от направления смещения иона Li из centrosymmetric позиции вдоль осей третьего или четвертого порядков позволяет предположить, что наблюдаемая тонкая структура в действительности в основном определяется величиной смещения иона Li, а не направлением смещения. Этот результат может быть обусловлен большим координационным числом и высокой симметрией первой координационной сферы, окружающей ион Li.

4) Анализ спектров, рассчитанных для различных значений ΔZ смещения иона Li, показывает, что отношение интегральных интенсивностей пиков A и B $W(\Delta Z)$ растет с увеличением смещения. При малых смещениях ($\Delta Z < 0.02 \text{ nm}$) зависимость $W(\Delta Z)$ близка к квадратичной, но при дальнейшем возрастании величины ΔZ рост отношения интенсивностей замедляется, и в области ΔZ порядка 0.04 nm зависимость $W(\Delta Z)$ оказывается близкой к линейной.

Таким образом, по отношению интегральных интенсивностей пиков A и B в околопороговой области LiK-спектров поглощения в принципе можно оценить величины смещения иона Li из центра окружающего кислородного полиэдра. При малых концентрациях ионов Li в системе $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ их смещения на различных замещенных узлах, очевидно, не являются упорядоченными. Как ясно из кривой 2 на рисунке, интенсивность пика A в усредненном спектре оказывается сравнительно малой, что существенно затрудняет использование LiK-спектров поглощения для оценки искомой величины смещения и, как минимум, требует проведения высокоточной съемки экспериментальных спектров. С другой стороны, наложив на исследуемый образец при низкой температуре достаточно сильное электрическое поле, можно добиться частичного упорядочения смещений ионов Li на различных узлах. Снимаемая в этом случае зависимость LiK-спектра поглощения от угла между электрическим полем и вектором поляризации E для различных напряженностей электрического поля (или различных температур) и учитывая бальцмановский характер распределения ионов Li по возможным позициям в кислородном полиэдре, можно получить важную дополнительную информацию об искомых величинах смещения.

Поскольку LiK-край поглощения лежит в области ультрамягкого рентгеновского излучения, экспериментальные спектры поглощения могут быть получены лишь путем измерения квантового выхода электронов. Это резко ограничивает толщину анализируемого слоя и делает проблематичным перенос получаемых результатов на весь объем образца. К счастью, полностью аналогичными спектрами поглощения являются спектры неупругого рассеяния жесткого рентгеновского излучения, при формировании которых роль вектора поляризации рентгеновского излучения играет переданный при рассеянии импульс $[10,11]$. При энергиях рентгеновских квантов, превышающих 3 keV , сечение процесса неупругого рассеяния рентгеновского излучения, который сопровождается K-ионизацией легких атомов, пропорционально сечению K-фотоионизации этих атомов $[12]$. Используя кванты с энергией порядка 10 keV , можно, таким образом, экспериментально получать спектры, аналогичные спектрам поглощения для ионов Li в объеме образца.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы, которая была выполнена в рамках проекта № 95-02-05828а РФФИ.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.В. Сотников, П.П. Сырников, Н.К. Юшин. Письма в ЖЭТФ **37**, 1, 30 (1983).
- [2] Р.В. Ведринский, И.И. Гегузин. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М. (1991). 183 с.
- [3] Р.В. Ведринский, А.А. Новакович. ФММ **39**, 1, 7 (1975).
- [4] С.А. Ashley, S. Doniach. Phys. Rev. **B11**, 4, 1279 (1975).
- [5] L.A. Bugaev, I.I. Gegusin, V.N. Datsyuk, A.A. Novakovich, R.V. Vedrinskii. Phys. Stat. Sol. (b) **133**, 1, 192 (1986).
- [6] F. Herman, S. Skillman. Atomic Structure Calculations. N.Y. (1964). 444 с.
- [7] B. Ravel, E.A. Stern, Y. Yacobi, F. Dogan. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-2, 782 (1993).
- [8] B. Ravel, E.A. Stern. Physica **B208 & 209**, 316 (1995).
- [9] V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, R.V. Vedrinskii, V.A. Timoshevskii. Physica **B208 & 209**, 35 (1995).
- [10] В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Квантовая электродинамика. М. (1980). 704 с.
- [11] W. Schulke, U. Bonse, H. Nagasawa, A. Kaprolet, A. Berthold. Phys. Rev. **B38**, 3, 2112 (1988).
- [12] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, G.Yn. Machavariani, V.Sh. Machavariani. J. Phys. Cond. Matter **6**, 6, 11045 (1994).