

УДК 543.422.8

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЫ НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ С ПОМОЩЬЮ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

А. И. Лебедев, И. А. Случинская

(кафедра физики полупроводников)

E-mail: swan@scon155.phys.msu.su

Предложен новый метод, позволяющий из данных EXAFS определить параметры трехмерного многоямного потенциала нецентральных атомов. Основными особенностями подхода являются разложение трехмерного потенциала в кластере в ряд по степеням смещения с учетом ограничений, накладываемых симметрией узла решетки, и точное трехмерное интегрирование функции распределения при расчете спектров EXAFS. В рамках этого подхода впервые в классическом приближении оценены параметры многоямного потенциала на примере атома Ge в твердом растворе $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($77 \leq T \leq 300 \text{ K}$, $x \geq 0.4$). Показано, что ангармоническая часть потенциала сильно анизотропна, а по своему типу сегнетоэлектрический фазовый переход в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ оказывается промежуточным между переходами типа смещения и порядок-беспорядок.

Введение

Нецентральные примеси давно привлекают внимание исследователей своими необычными свойствами [1]. В частности, они могут вызывать появление сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП) в кристаллах, как, например, в случае примеси Ge в SnTe, PbTe и PbSe, S в PbTe, Li в KTaO_3 . Однако довольно часто данные даже о типе фазового перехода в таких кристаллах оказываются противоречивыми. Например, в твердом растворе GeTe–SnTe поведение теплоемкости [2] и упругих модулей [3] в окрестности точки Кюри свидетельствует о близости ФП к переходам типа смещения (в GeTe, кроме того, наблюдается мягкая мода [4]), в то время как исследования протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS) [5] явно указывают, что атомы Ge являются нецентральными как ниже, так и выше T_c . Последнее свидетельствует о существовании многоямного потенциала и фазовом переходе типа порядок-беспорядок. Объяснение этих противоречий невозможно без прямого определения параметров потенциала нецентральной примеси $V(\mathbf{r})$.

Метод EXAFS-спектроскопии является мощным методом исследования потенциала межатомного взаимодействия в кристаллах. В настоящее время для определения параметров ангармоничного межатомного потенциала из данных EXAFS используется метод кумулянтных разложений [6, 7]. Однако этому методу присущи следующие ограничения: 1) ангармонизм не должен быть сильным, чтобы можно было ограничиться несколькими первыми членами разложения по k ; 2) метод неприменим для кристаллов, в которых потенциал имеет несколько минимумов. Кроме того, метод кумулянтных разложений не дает информации об анизотропии атомного движения. Поскольку потенциал нецентральных примесей име-

ет несколько энергетически эквивалентных минимумов, отвечающих различным направлениям смещения атома из узла решетки, то для решения поставленной задачи необходимо искать другой подход.

В настоящей работе предложен новый метод решения задачи определения параметров многоямного потенциала нецентральных примесей, который свободен от недостатков, присущих методу кумулянтных разложений. Этот подход будет использован для изучения формы потенциальной ямы атомов Ge в твердом растворе $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и ее изменения при изменении температуры и концентрации германия.

Описание подхода

В теории EXAFS в приближении однократно-го рассеяния осциллирующая часть в спектре на K -краю поглощения (функция EXAFS), связанная с атомами первой координационной сферы, имеет вид [8]

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2}{k} \text{Im} \left\{ f(k, \pi) e^{2i\delta_1} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) e^{-2r/\lambda}}{r^2} e^{2ikr} d\mathbf{r} \right\}, \quad (1)$$

где суммирование идет по всем ближайшим соседям; S_0^2 — фактор, учитывающий многоэлектронные эффекты и неупругое рассеяние; f — комплексная функция обратного рассеяния; δ_1 — фаза вылета фотоэлектрона с орбитальным моментом $l = 1$ из поглощающего атома; λ — длина свободного пробега фотоэлектрона; k — волновой вектор фотоэлектрона, связанный с энергией E поглощенного рентгеновского кванта и энергией фотоионизации уровня E_0 формулой $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$; $\rho(\mathbf{r})$ — вероятность нахождения рассеивающего атома в точке \mathbf{r} (начало системы отсчета связано с поглощающим атомом), а $r = |\mathbf{r}|$ — расстояние между поглощающим и рас-

сеивающим атомами. Функции S_0^2 , f , δ_1 , λ являются функциями, характеризующими поглощающий и рассеивающий атомы, а информация о локальной структуре и движении атомов содержится в функции распределения $\rho(\mathbf{r})$.

Возможность нахождения параметров потенциальной ямы из спектров EXAFS основана на том, что функция $\rho(\mathbf{r})$ определяется $V(\mathbf{r})$. Суть предлагаемого подхода к обработке спектров EXAFS состоит в следующем. Сначала мы параметризуем трехмерный потенциал $V(\mathbf{r})$, учитывая симметрию кристалла, затем вычисляем нормализованную функцию распределения $\rho(\mathbf{r})$ и подставляем ее в уравнение (1), чтобы рассчитать теоретический спектр EXAFS и сравнить его с экспериментальным спектром. Далее, варьируя параметры потенциала и повторяя процедуру вычисления теоретического спектра, минимизируем среднеквадратичное отклонение расчетного спектра EXAFS от экспериментального и таким образом определяем форму потенциальной ямы.

Выше температуры ФП наши кристаллы имеют структуру NaCl. В этой структуре каждый нецентральный атом Ge движется в октаэдре, сформированном шестью атомами Te. Поскольку в сегнетоэлектриках смещение сегнетоактивных атомов из узлов решетки в результате теплового движения всегда больше, чем окружающих атомов, то в качестве первого приближения можно пренебречь тепловым движением атомов Te и рассматривать только движение атома Ge в жестком октаэдре. В наших экспериментах поглощающими атомами являются атомы Ge, а рассеивающими — атомы Te. Поскольку нас интересует атомное движение Ge, то будет более удобно выделить кластер из семи атомов (Ge + 6Te) и перейти в новую систему отсчета, начало которой располагается в центре симметрии октаэдра. Учитывая, что $\rho(\mathbf{r})$ является парной функцией распределения, можно переписать уравнение (1) в новой системе отсчета и показать, что выражение для $\chi(k)$ остается тем же, за исключением того, что вектор \mathbf{r} теперь становится координатой атома Ge, а $\rho(\mathbf{r})$ — вероятностью нахождения атома Ge в точке \mathbf{r} . В новой системе отсчета атомы теллура располагаются на расстоянии $a_0/2$ от начала координат вдоль осей $\langle 100 \rangle$ (a_0 — параметр решетки). Это значит, что для атома Ge, расположенного в точке $\mathbf{r} = (x, y, z)$, вклад от шести атомов Te в функцию EXAFS (1) будет определяться шестью трехмерными интегралами, в которых расстояния r рассчитываются по формулам $r^2 = (a_0/2 \pm x)^2 + y^2 + z^2$, $r^2 = x^2 + (a_0/2 \pm y)^2 + z^2$, $r^2 = x^2 + y^2 + (a_0/2 \pm z)^2$.

В микроскопической модели сегнетоэлектричества [9] эффективный потенциал $V(\mathbf{r})$, в котором движется атом, состоит из двух слагаемых: локального ангармонического потенциала $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ и слагаемого $V_{\text{mf}} = (\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{\text{mf}})$, описывающего взаимодействие рас-

сматриваемого атома с другими атомами того же типа и внешним полем. Разложим потенциал $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ в окрестности начала координат по степеням компонент атомных смещений. Для узла, характеризуемого точечной группой симметрии O_h , разложение по степеням до четвертого порядка имеет вид

$$V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \alpha + \beta r^2 + \gamma r^4 + \delta(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2), \quad (2)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

где α , β , γ и δ — некоторые коэффициенты. Поскольку функция распределения не зависит от выбора начала отсчета энергии, положим $\alpha = 0$. Тогда выражение (2) можно переписать следующим образом:

$$V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = a(-2R_{\text{min}}^2 r^2 + r^4) + d(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2 - r^4/3), \quad (3)$$

где $a = \gamma + \delta/3 > 0$ — параметр, характеризующий изотропную часть ангармонизма четвертого порядка, $R_{\text{min}}^2 = -\beta/(2\gamma + 2\delta/3)$ — квадрат расстояния до минимума потенциала, $d = \delta$ — параметр, описывающий анизотропную часть ангармонизма четвертого порядка. В работе [5] показано, что в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ атомы Ge смещены в одно из восьми эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$, поэтому знак параметра d в формуле (3) должен быть отрицательным.

Рассматриваемые в этой работе экспериментальные данные получены для образцов, находящихся в сегнетоэлектрической фазе, поэтому при обработке данных необходимо учесть существование выделенного направления (слагаемое V_{mf}) и ромбоэдрическое искажение решетки. Оценим степень влияния этих факторов и значимость инвариантов более высоких степеней на получаемые результаты. Обработка данных с учетом известного из эксперимента ромбоэдрического искажения решетки практически не влияет на согласие экспериментальных и теоретических спектров и значения параметров локального потенциала. Учет в разложении (2) инвариантов шестого порядка показал, что их влияние на данные, полученные по крайней мере при низкой температуре, также несущественно. Что касается молекулярного поля \mathbf{E}_{mf} , то хотя его влияние на параметры потенциала и может быть заметным, однако попытка использовать его в качестве еще одного подгоночного параметра при обработке данных не оказалась успешной (согласие экспериментальных и теоретических спектров очень слабо зависела от \mathbf{E}_{mf}). Поэтому в настоящей работе в качестве первого приближения было решено пренебречь влиянием молекулярного поля и ромбоэдрического искажения.

Если температура превышает температуру Дебая, то применимо классическое приближение и вероятность нахождения атома в произвольной точке кристалла определяется значением потенциальной

энергии в этой точке: $\rho(\mathbf{r}) \sim \exp(-V(\mathbf{r})/kT)^*$. Поскольку при вычислении функции EXAFS (1) в обсуждаемом подходе проводится точное трехмерное интегрирование, это позволяет нам работать с потенциалами с произвольной степенью ангармонизма, и в том числе с многоямными потенциалами. Выделение кластера, который задает взаимное положение атомов теллура, позволяет определять и параметры анизотропии атомного движения.

Эксперимент

Измерения проводились на поликристаллических образцах твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x = 0.4, 0.7$ и 1.0 , которые получались сплавлением бинарных соединений и затем были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 620°C в течение 48 ч. Непосредственно перед измерениями сплавы растерлись в порошок, который просеивался через сито и наносился на поверхность ленты типа скотч.

Спектры EXAFS на K -краю поглощения Ge (11.103 кэВ) были получены на станции 7.1 источника синхротронного излучения лаборатории Дарсбери (энергия электронов 2 ГэВ, ток 240 мА) в интервале температур 77 – 300 К. Излучение монохроматизировалось двухкристальным монохроматором Si(111). Спектры записывались в геометрии на пропускание; интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения регистрировалась ионизационными камерами.

Обработка спектров EXAFS проводилась традиционным способом [8, 10]. За энергию фотоионизации уровня E_0 принималась энергия, отвечающая точке перегиба на краю поглощения. Величина скачка на краю поглощения изменялась в пределах 0.19 – 0.5 . Из экспериментальных спектров $\chi(k)$ с помощью прямого и обратного преобразований Фурье с использованием модифицированного окна Хэннинга [8] выделялась информация об интересующей нас первой координационной сфере. Типичный диапазон выделения в R -пространстве составлял $\Delta R = 1.65$ – 3.55 Å, в k -пространстве — $\Delta k = 2.8$ – 12.7 Å⁻¹. Дальнейшая обработка данных состояла в вариации параметров потенциала и нахождении их значений, при которых среднеквадратичное отклонение расчетного спектра $k\chi(k)$ от спектра, выделенного из экспериментального, было минимальным. Необходимые для расчета теоретических спектров функции $f(k, \pi)$, $\delta_1(k)$, $\lambda(k)$ вычислялись с помощью программы FEFF [11].

Как известно [8], число подгоночных параметров при анализе данных EXAFS не должно превышать так называемое число независимых параметров в данных $N_{\text{ind}} = (2/\pi)\Delta R\Delta k$. В нашем случае

*) При более низкой температуре необходимо учитывать квантовый характер движения атома, при этом соотношение между $\rho(\mathbf{r})$ и $V(\mathbf{r})$ становится более сложным. В этой работе мы ограничимся случаем классического движения, а квантовый случай рассмотрим в отдельной статье.

число варьируемых параметров было равно шести (параметры $a, d, R_{\text{min}}^2, S_0^2, a_0$, а также коррекция энергии нуля dE_0 [8]) при $N_{\text{ind}} = 9$ – 12 . Интересно, что число варьируемых параметров в нашем случае было таким же, как и при традиционном анализе данных с учетом двух координационных сфер.

Результаты и их обсуждение

Типичные спектры EXAFS, полученные описанным выше способом, и их наилучшие теоретические аппроксимации для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при трех различных температурах представлены на рис. 1. Небольшое расхождение спектров связано с тем, что процедура выделения сигнала от первой координационной сферы не полностью подавляет вклад от второй координационной сферы.

На рис. 2 представлено сечение изоэнергетических поверхностей, рассчитанное на основании найденных параметров потенциала для образца

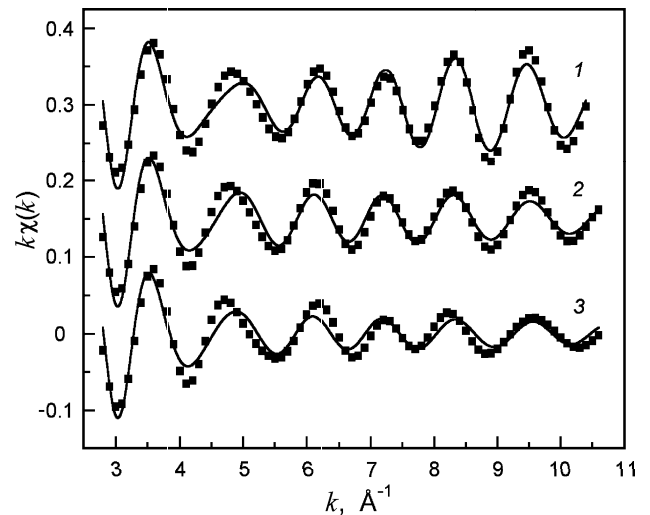


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные линии) спектров EXAFS для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 80$ К (1), 180 К (2) и 275 К (3)

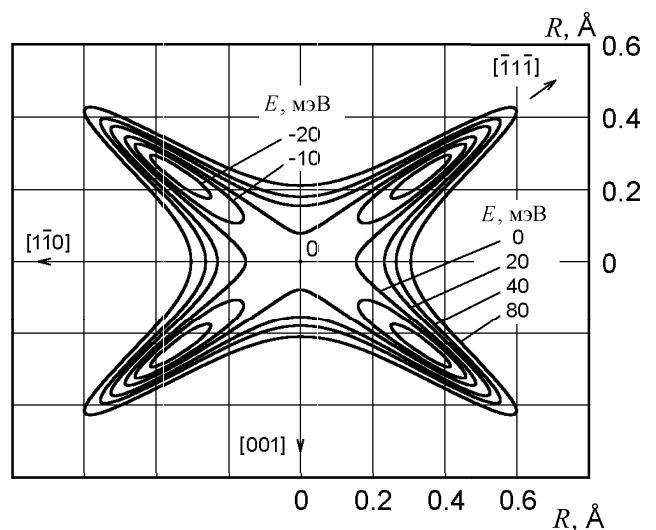


Рис. 2. Изоэнергетические поверхности, полученные для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при 80 К сечением потенциальной ямы плоскостью, перпендикулярной оси $\langle 110 \rangle$

с $x = 0.7$ при 80 К. Видно, что кривые равного потенциала сильно вытянуты в направлении $\langle 111 \rangle$, а потенциальная энергия наиболее быстро возрастает при смещении в направлении $\langle 100 \rangle$.

Температурные зависимости параметров a , R_{\min}^2 и $|d|$ для всех изученных образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ представлены на рис. 3, 4 и 5. Из сопоставления рис. 3 и 5 видно, что параметр ангармонизма d примерно на два порядка превышает параметр a . Это означает, что искомый потенциал характеризуется сильной анизотропией. Действительно, как следует из угловой зависимости потенциала (3), минимальное значение коэффициента при r^4 (равное a) достигается при движении атома Ge в направлении $\langle 111 \rangle$, а максимальное (равное $a + |d|/3$) — при движении в направлении $\langle 100 \rangle$. Это неудивительно, поскольку соседние атомы Te располагаются в направлении $\langle 100 \rangle$ от узла Ge и поэтому смещение атома Ge в этом направлении сопровождается сильным нелинейным отталкиванием. В то же время направление $\langle 111 \rangle$ является направлением на лунку в плотноупакованной атомной плоскости, и в этом направлении нецентральные атомы Ge смещаются намного легче.

Как следует из уравнения (3), глубина потенциальных ям равна $U_w = aR_{\min}^4$. Оценки U_w дают ≈ 40 мэВ для образца с $x = 1$, ≈ 30 мэВ для образца с $x = 0.7$ и ≈ 20 мэВ для образца с $x = 0.4$. Из микроскопической модели сегнетоэлектрических фазовых переходов [9] известно, что тип ФП определяется безразмерным параметром $s = U_w/kT_c$. Во всех исследованных образцах $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ параметр s оказывается ≈ 0.65 , т.е. мы имеем дело с ФП, промежуточным между переходами типа смещения и порядок–беспорядок.

Неожиданным результатом, полученным в настоящей работе, оказалась сильная температурная зависимость параметров a и R_{\min} . Из рис. 3 и 4 следует, что в образцах с $x \geq 0.7$ значение a уменьшается, а R_{\min} возрастает с увеличением температуры, причем глубина потенциальной ямы $U_w = aR_{\min}^4$ остается практически неизменной. Следует заметить, что эти достаточно сильные изменения параметров потенциала не приводят к заметному изменению среднеквадратичного смещения частицы из узла решетки. Вычисление температурной зависимости величины

$$\langle r^2 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} \quad (4)$$

показало, что смещение «центра тяжести» функции распределения при увеличении T от 80 до 300 К не превышает 0.04 \AA (12%). Одной из причин такого изменения является тепловое расширение кристалла, хотя это может быть не единственной причиной.

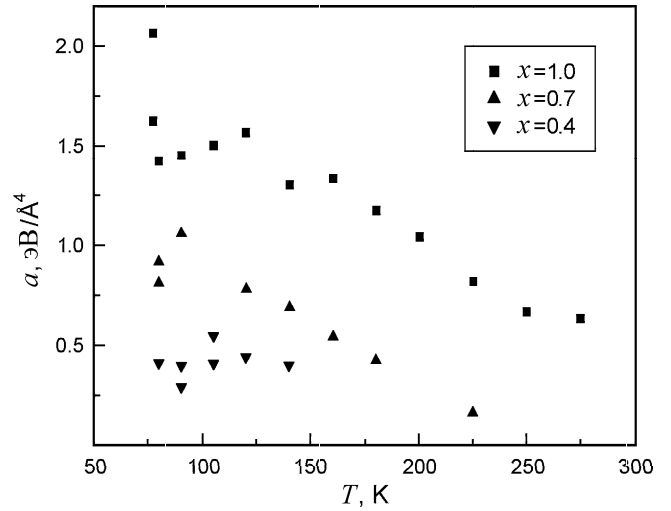


Рис. 3. Температурная зависимость параметра a для образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с различными x

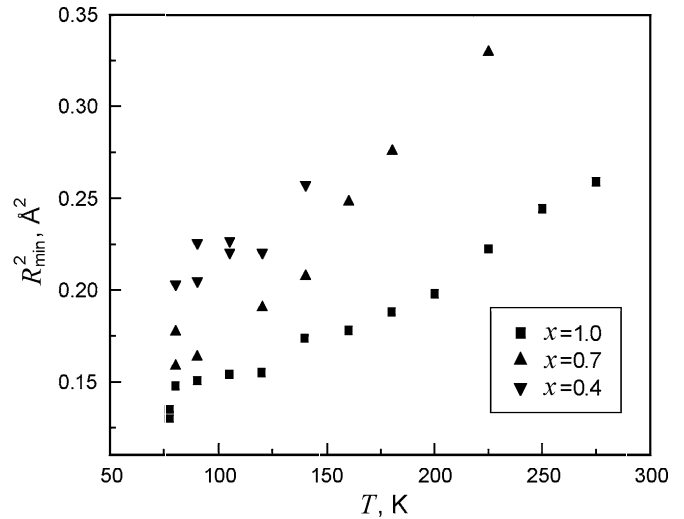


Рис. 4. Температурная зависимость параметра R_{\min}^2 для образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с различными x

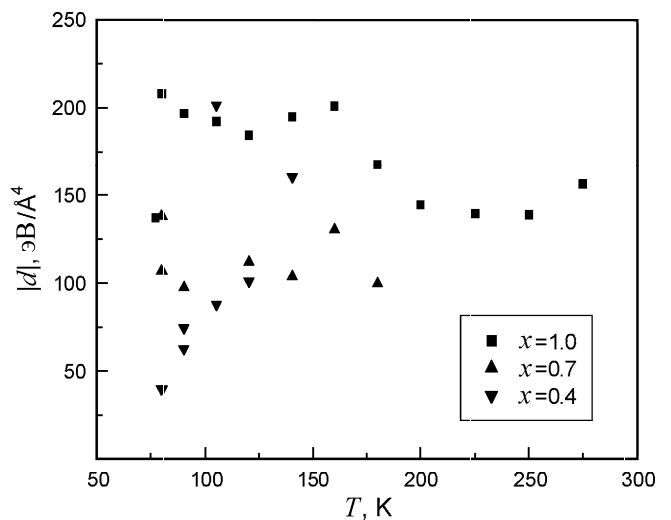


Рис. 5. Температурная зависимость параметра d для образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с различными x

Заключение

Предложен новый метод, позволяющий из данных EXAFS определить параметры трехмерного многоатомного потенциала нецентральных атомов. Основными особенностями подхода являются разложение трехмерного потенциала в кластере в ряд с учетом ограничений, накладываемых симметрией узла решетки, и точное трехмерное интегрирование функции распределения при расчете спектров EXAFS. В рамках этого подхода впервые в классическом приближении оценены параметры многоатомного потенциала на примере атома Ge в твердом растворе $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($77 \leq T \leq 300$ К, $x \geq 0.4$). Показано, что ангармоническая часть потенциала сильно анизотропна. Найденная глубина потенциальной ямы (20–40 мэВ) указывает на то, что по своему типу сегнетоэлектрический фазовый переход в этих кристаллах оказывается промежуточным между переходами типа смещения и порядок–беспорядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-02-16523).

Литература

1. *Vugmeister B.E., Glinchuk M.D.* // Rev. Mod. Phys. 1990. **62**, N 4. P. 993.
2. *Hatta I., Rehwald W.* // J. Phys. C. 1977. **10**, N 12. P. 2075.
3. *Rehwald W., Lang G.K.* // J. Phys. C. 1975. **8**, N 20. P. 3287.
4. *Steigmeier E.F., Harbeke G.* // Solid State Commun. 1970. **8**, N 16. P. 1275.
5. *Bunker B.A., Islam Q.T., Pong W.-F.* // Physica. 1989. **158**, N 1–3. P. 578.
6. *Bunker G.* // Nucl. Instr. and Methods. 1983. **207**. P. 437.
7. *Tranquada J.M., Ingalls R.* // Phys. Rev. B. 1983. **28**, N 6. P. 3520.
8. *Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberger P., Kincaid B.M.* // Rev. Mod. Phys. 1981. **53**, N 4, Pt. 1. P. 769.
9. *Брус А., Каули Р.* Структурные фазовые переходы. М., 1984.
10. *Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A., Demin V.N., Munro I.H.* // Phys. Rev. B. 1997. **55**, N 22. P. 14770.
11. *Mustre de Leon J., Rehr J.J., Zabinsky S.I., Albers R.C.* // Phys. Rev. B. 1991. **44**, N 9. P. 4146.

Поступила в редакцию
01.11.04