

Определение параметра решетки и одноэлектронного модельного потенциала соединения CdS с помощью спектров поглощения мягкого рентгеновского излучения

© Ю.Ф. Мигаль, А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 18 февраля 1998 г.)

Схема определения параметров структуры многоатомных систем с использованием спектров мягкого рентгеновского излучения (XANES), предложенная ранее, расширена на случай неметаллических кристаллических тел. С ее помощью по положениям максимумов одноэлектронного происхождения в K -спектре серы в соединении CdS определены параметр решетки и эмпирический muffin-tin-потенциал.

Ярко выраженные максимумы в спектрах поглощения мягкого рентгеновского излучения (XANES), как правило, соответствуют переходу фотоэлектрона с основного состояния, локализованного внутри поглощающего атома, в незаполненные дискретные или квазидискретные одноэлектронные состояния, принадлежащие всей многоатомной системе. Основные характеристики этих максимумов (энергии и ширины) существенно зависят от взаимного расположения атомов, наличия и природы дефектов и т.д. По этой причине анализ особенностей в XANES может быть способом получения информации о структуре и физических свойствах молекул и твердых тел. Этот способ мог бы быть особенно полезным при исследовании неупорядоченных систем (стекла, сплавы, молекулы, адсорбированные на поверхности твердых тел, и т.д.), поскольку традиционные методы структурного анализа, основанные на дифракции, малопригодны для таких систем.

В [1–3] начата разработка схемы, позволяющей извлекать из XANES сведения о геометрических параметрах и одноэлектронном потенциале многоатомных объектов. Фактически речь идет о методе решения обратной задачи в теории многоцентровых резонансных состояний, проявляющихся в XANES. Разрабатываемая схема была применена для анализа спектров молекул N_2 , SO_2 , NO_2 , CH_3NO_2 и комплекса NO_2 в соединении $NaNO_2$. Оказалось, что межъядерные расстояния определяются при этом с точностью до 1%, а валентные углы — до 3%. Метод применялся также для исследования адсорбции молекулы O_2 на поверхности $Cu(100)$ [4].

Цель данной работы состоит в расширении метода на случай кристаллических неметаллических структур. В качестве тестового объекта выбрано соединение CdS, геометрические параметры которого известны. Предварительно в краткой форме изложен общий формализм, с помощью которого затем получены параметр кристаллической решетки и модельный одноэлектронный потенциал.

1. Решение обратной задачи теории XANES

Для моделирования одноэлектронных квазистационарных состояний (резонансов формы) в многоатомной системе будем использовать приближение с muffin-tin (MT)-потенциалом, применимость которого для подобного рода задач давно доказана. Основные характеристики резонансных состояний (энергии и время жизни) удобно определять с помощью полюсов S -матрицы в комплексной энергетической плоскости. Известно, что реальная координата полюса соответствует энергии состояния E , а мнимая определяет его время жизни τ (см., например, [5]). Именно эти величины могут быть найдены из эксперимента со сравнительно небольшой погрешностью (это в большей степени относится к энергиям и в меньшей к времени жизни), и их в первую очередь следует использовать для расшифровки информации, содержащейся в спектрах.

Уравнение для полюсов S -матрицы в MT-приближении получено в [6] и имеет следующий вид:

$$\det \|[1 + i \operatorname{ctg} \delta_l^{(j)}] \delta_{jj'} \delta_{LL'} + \sum_{L''} H_{LL'L''}^{jj'} h_{L''}^+(k|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|)\| = 0, \quad (1)$$

где $k = (E)^{1/2}$, \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -го ядра, $\delta_l^{(j)}$ — сдвиг фазы на j -й атомной сфере, $H_{LL'L''}^{jj'}$ — вещественные структурные константы. В рамках метода получаемые с помощью (1) полюса S_i для модели с некоторым выбранным набором параметров сопоставляются с экспериментальными величинами $E_i - i\Gamma_i/2$, где E_i — энергия i -го максимума, Γ_i — его полуширина, а затем набор параметров варьируется до достижения минимума функционала $\Phi = \sum_i \{S_i - (E_i - i\Gamma_i/2)\}^2$.

В качестве варьируемых параметров в методе выбираются геометрические параметры (межъядерные расстояния и углы связей), а также параметры MT-потенциала.

Примем этот потенциал внутри атомных сфер в форме

$$V(r) = V_0(r) + \sum_n b_n r^n \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (2)$$

с заданным начальным потенциалом $V_0(r)$ атомного или МТ-типа. Коэффициенты b_n представляют собой варьируемые параметры.

Общее число варьируемых величин не должно превышать количества экспериментальных характеристик E_i и Γ_i , иначе задача становится некорректной и для ее решения необходимо привлекать дополнительную информацию (см., например, [3,7]). Отсюда вытекает, что при малом числе экспериментальных величин число варьируемых коэффициентов b_n также должно быть малым. В предыдущих работах было показано, что для воспроизведения основных характеристик резонансов формы достаточно иметь модель, в которой правильно воспроизводятся энергия и средние радиусы валентных состояний отдельных атомов системы. В частности, для атома с числом m валентных состояний в общем случае необходимо располагать $2m$ параметрами потенциала. Однако, если форма начального внутриатомного потенциала V_0 выбрана приблизительно верно, число параметров можно существенно уменьшить (причем чем меньше размеры атома, тем меньше требуется коэффициентов). В такой ситуации можно ожидать, что имеющийся объем экспериментальной информации будет достаточным для решения поставленной задачи.

2. Результаты расчетов и обсуждение

Рассмотрим K -спектр поглощения серы в CdS [8] (рис. 1, *a*). Начало отсчета энергии на рисунке выбрано в месте резкого подъема коэффициента поглощения. В области 0–1 Ry вблизи порога поглощения имеется группа максимумов, часть из которых предположительно соответствует переходам в состояния одноэлектронного происхождения. Наша задача состоит в том, чтобы отобразить эти состояния и, используя характеристики этих состояний, определить параметр кристаллической решетки и модельный МТ-потенциал соединения.

На первом этапе проведены расчеты плотности p -состояний внутри МТ-сферы поглощающего атома серы для кластеров разных размеров, содержащих до восьми координационных сфер (на рис. 1, *b–d* приведены данные для малых кластеров). При этом использовался МТ-потенциал из программы FEFF7 [9], который в дальнейшем был принят в качестве исходного. Этот потенциал содержит три разных атомных потенциала: поглощающего атома серы (V_0^{S+}), остальных (непоглощающих) атомов серы (V_0^S) и атомов кадмия (V_0^{Cd}). Межъядерное расстояние в начальном расчете принято равным известному для CdS значению $R_{S-Cs} = 2.53 \text{ \AA}$ [10]. Как видно из рис. 1, для всех кластеров, исключая самый малый, характерно наличие трех групп состояний, положение "центров тяжести" которых практически

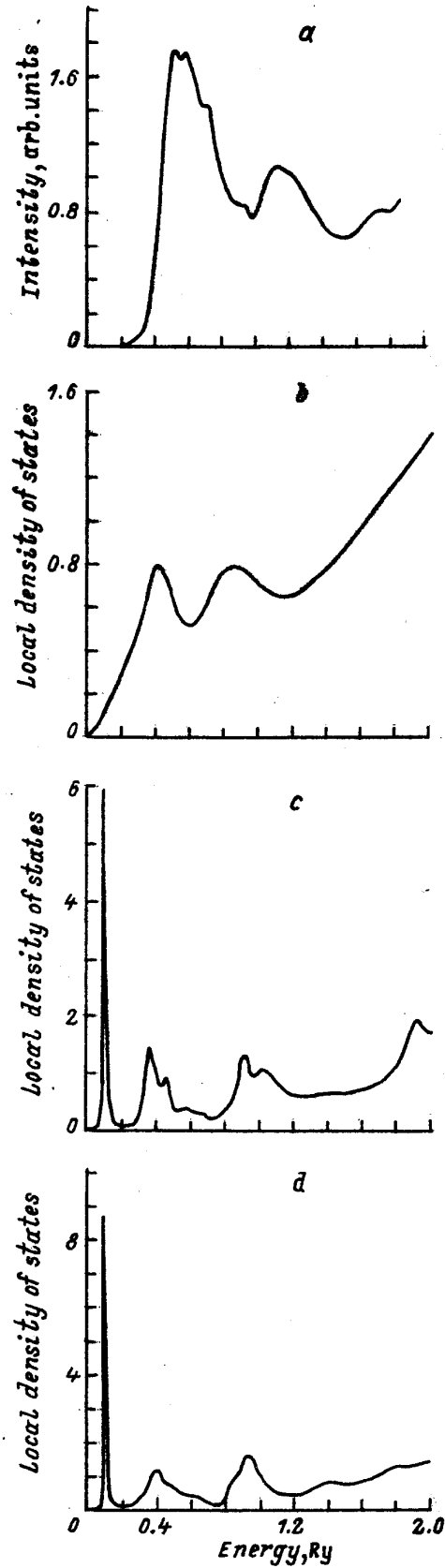


Рис. 1. K -спектр поглощения серы в CdS (*a*) и локальные плотности p -состояний внутри МТ-сферы поглощающего атома в случае модельного кластера с одной (*b*), двумя (*c*) и тремя (*d*) координационными сферами.

не изменяется при увеличении размеров кластера. Это дает основание ограничиться в дальнейших вычислениях кластером сравнительно малых размеров, содержащим три координационные сферы с общим числом атомов 29, определять для него полюса S -матрицы и с их помощью оптимизировать параметры модельной системы.

На этом же этапе проводился анализ заполнения электронами состояний системы. Оказалось, что граница между заполненными и незаполненными состояниями находится вблизи $E = 0$, и, таким образом, все состояния, приведенные на рис. 1, являются свободными и должны проявляться в K -спектре поглощения серы.

Сравнение экспериментальной кривой с распределениями p -состояний в модели позволяет предположить, что четыре максимума в спектре, приходящиеся на область 0–1 Ry, соответствуют переходам в одноэлектронные состояния. Энергии этих состояний равны 0.15, 0.39, 0.63 и 0.92 Ry. В первых трех состояниях основной вклад вносят s - и p -состояния кадмия, четвертое обусловлено наличием в МТ-потенциале атома серы слабо выраженного d -резонанса. Пик с энергией 0.23 Ry не удается идентифицировать в таком подходе, и, видимо, он не связан с одноэлектронными переходами.

Максимумам одноэлектронного происхождения в случае 29-атомного кластера соответствуют следующие полюса S -матрицы: 0.100 – $i0.0036$, 0.384 – $i0.047$, 0.627 – $i0.111$, 0.911 – $i0.060$. Очевидно, вещественные части этих полюсов довольно близки к энергиям экспериментальных пиков. Исключение составляет энергия первого пика, для которого разность между экспериментальным и рассчитанным значениями составляет 0.05 Ry.

Для лучшего согласия расчета с экспериментом необходимо провести процедуру оптимизации параметров модели. С этой целью вначале нужно выбрать набор экспериментальных величин, к которым будут подгоняться результаты расчета, и набор варьируемых параметров, с помощью которых эта подгонка будет проводиться. К набору экспериментальных величин, безусловно, следует отнести энергии E_i четырех пиков одноэлектронного происхождения. Полуширины же Γ_i этих пиков в данном эксперименте не могут быть определены достаточно четко. Проблема в первую очередь состоит в том, что вклад в экспериментальные значения Γ_i вносят не только процесс распада состояния за счет выхода электрона на бесконечность, который в модели учитывается, но и многие факторы, не учитываемые в модели (колебательная структура спектра, аппаратные искажения, распад резонансного состояния за счет возвращения фотоэлектрона в исходное $1s$ -состояние атома серы и т.д.). Если бы в спектре имелись пики, соответствующие переходам в состояния дискретного спектра, влияние этих факторов можно было бы приближенно оценить (см. [1]). Однако в данном спектре таких пиков нет, и мы вынуждены отказаться от использования Γ_i в качестве подгоночных характеристик и ограничиться набором только из четырех величин E_i , определенных достаточно надежно.

При выборе варьируемых параметров модели оказалось, что изменения потенциала поглощающего атома серы весьма мало сказываются на характеристиках рассчитываемых резонансов. По этой причине уточнение потенциала V_0^{S+} в данной схеме невозможно; соответствующие коэффициенты b_n были приняты равными нулю и в дальнейшем не варьировались. Поскольку общее число варьируемых параметров не должно быть большим, чем число экспериментальных характеристик, в качестве этих параметров были приняты следующие четыре величины: межъядерное расстояние R_{S-Cd} , коэффициенты b_0 и b_1 для атома кадмия и коэффициент b_0 для непоглощающих атомов серы (в соответствии со сказанным в разделе 1 для большего по размеру атома кадмия введено большее число варьируемых параметров).

Результаты оптимизации таковы: $R_{S-Cd} = 2.548 \text{ \AA}$, $b_0 = 1.7476$ и $b_1 = -0.8615$ (для атомов кадмия), $b_0 = 0.0277$ (для непоглощающих атомов серы). Параметр кристаллической решетки при этом равен 5.884 \AA . Разница между полученным значением R_{S-Cd} и значением из [10] составляет 0.018 \AA (0.8%), что не выходит за рамки погрешностей данного метода при определении межъядерных расстояний (см. выше). Следует, однако, подчеркнуть, что для параметров структуры, полученных с помощью разных экспериментов (в [10] приведены данные, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа), полное совпадение вообще невозможно. В частности, для межъядерных расстояний по оценке из [11] несовпадение может быть порядка 0.01 \AA , что и наблюдается в нашем случае.

Значения полюсов S -матрицы в оптимизированном потенциале таковы: 0.150 – $i0.0076$, 0.393 – $i0.051$, 0.629 – $i0.125$, 0.918 – $i0.065$. Вещественные части этих

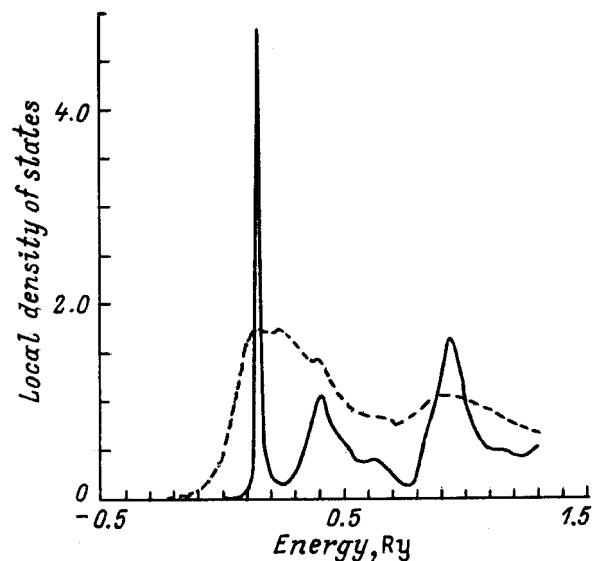


Рис. 2. Локальная плотность p -состояний внутри МТ-сферы поглощающего атома, рассчитанная для оптимизированного потенциала. Для сравнения штриховой линией приведен экспериментальный спектр.

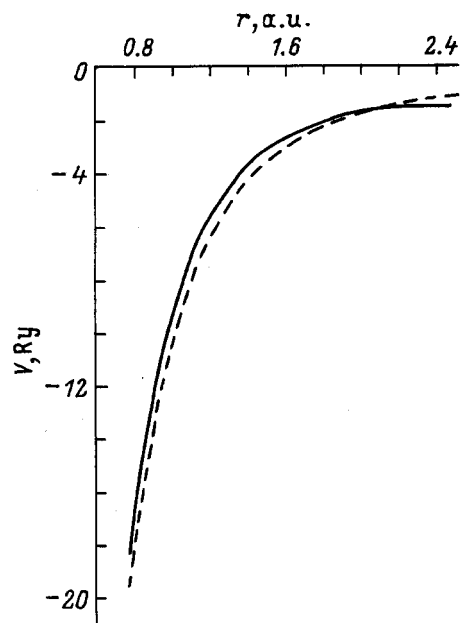


Рис. 3. МТ-потенциал кадмия в соединении CdS. Штриховая линия соответствует потенциалу, полученному с помощью программы FEFF7, сплошная линия — оптимизированному потенциалу.

полюсов практически совпадают с экспериментальными энергиями E_i . На рис. 2 приведено распределение p -состояний в оптимизированном потенциале. Очевидно, энергии пиков в этом распределении совпадают с энергиями спектральных максимумов, и, следовательно, подгонка проведена успешно.

Судя по значениям коэффициентов b_n , оптимизированный потенциал атомов серы мало отличается от исходного. Более существенные изменения произошли в потенциале атомов кадмия. Это связано с тем, что при оптимизации в основном пришлось сдвигать первый пик, соответствующий переходу фотоэлектрона в состояния, основной вклад в которые вносят s -состояния кадмия. На рис. 3 представлен оптимизированный МТ-потенциал атомов кадмия. Из этого рисунка видно, что по сравнению с исходным потенциалом несколько изменилась его форма: он стал слабее во внутренних точках атома и сильнее вблизи атомной сферы.

Важно подчеркнуть, что полученный эмпирический потенциал является наилучшим из возможных потенциалов данного типа при описании одноэлектронных квазистационарных состояний исследуемого соединения. По сравнению с любым МТ-потенциалом, построенным из первых принципов, в этом потенциале дополнительно автоматически учтены влияние многоэлектронных эффектов, отклонения реального потенциала от МТ-приближения и т.д. С помощью этого потенциала точнее определяются геометрические параметры кристалла. Например, если для CdS варьировать только межъядерное расстояние, а в качестве потенциала использовать исходный потенциал V_0 , то в результате опти-

мизации получается значение $R_{S-Cd} = 2.489 \text{ \AA}$, что на 0.04 \AA отличается от известного значения и существенно хуже, чем результат, полученный при совместном варьировании геометрических параметров и параметров потенциала.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что предложенная схема анализа данных XANES способна давать сведения о геометрических параметрах неметаллических кристаллических тел и позволяет строить для них эмпирический модельный одноэлектронный потенциал. Показано, что значения геометрических параметров получаются более точными, если наряду с варьированием этих параметров варьируются и параметры потенциала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32204а).

Список литературы

- [1] Yu.F. Migal. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 8, 1515 (1994).
- [2] Yu.F. Migal. *Physica* **B208–209**, 77 (1995).
- [3] Ю.Ф. Мигаль. *ЖСХ* **39**, 1, 18 (1998).
- [4] Yu.F. Migal. *J. Phys. IV France* **7**, C2–169 (1997).
- [5] Дж. Тэйлор. *Теория рассеяния*. Мир, М. (1975). 565 с.
- [6] Yu.F. Migal. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 17, 2755 (1993).
- [7] В.П. Балтахинов. В кн.: *Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений*. Наука, Новосибирск (1990). С. 243.
- [8] А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров, А.Б. Колпачев, Б.В. Габрельян. *ФТТ* **38**, 8, 2347 (1996).
- [9] A.L. Ankudinov, J.J. Rehr. *J. Phys. IV France* **7**, C2–121 (1997).
- [10] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. Наука, М. (1979). 340 с.
- [11] Л.А. Грибов. *ЖСХ* **35**, 4, 123 (1994).