

© 1993

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. С. Боровик, О. Ф. Глущенко, В. С. Малышевский, С. Н. Потапов

Показано, что спектр излучения каналирующих электронов средних энергий (3—50 МэВ) в кристаллах со структурой типа перовскита заметно изменяется при фазовых переходах. Излучение каналирующих электронов можно использовать для исследования кристаллической структуры, например для определения величины и направления ионных смещений в сегнетоэлектриках, а также для изучения фононных аномалий при фазовых переходах в ВТСП-материалах.

Перспективы использования излучения каналированных электронов и позитронов как метода исследования твердых тел рассматривались в обзоре [1]. Однако возможности использования этого метода для исследования фазовых переходов до сих пор не обсуждались.

Эффект каналирования послужил фундаментом для создания ряда экспериментальных методов исследования состава и структуры твердых тел [2]. Благодаря уникальным возможностям определять местоположение атомов примеси в кристаллической решетке, находить профиль радиационных дефектов и изучать нарушения структуры в приповерхностных слоях кристаллов эти методы нашли широкое применение в физике твердого тела [3]. Особое место эти методы могут занять в исследовании перспективных материалов сложного химического состава и структуры, таких как ВТСП, сегнетоэлектрики, ферромагнетики и др.

Следует отметить ряд работ, выполненных в последнее время, в которых метод каналирования применялся для исследования структуры и структурных фазовых переходов в монокристаллах высокотемпературных сверхпроводников [4-7]. Использование особенностей метода каналирования в этих кристаллах позволяет, как указывалось в работе [7], получить новую информацию, недоступную другим методам, таким как нейтронография или рентгенография. В частности, в [4, 5, 7-9] было обнаружено аномальное поведение амплитуды тепловых колебаний атомов Си при высокотемпературных фазовых переходах. В работе [6] были обнаружены особенности поведения кислородной подсистемы в кристалле $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{-}\delta$. В этой связи представляет несомненный интерес разработка новых методов исследования многокомпонентных кристаллов с помощью ориентационных эффектов, например с использованием спонтанного электромагнитного излучения каналированных электронов.

1. Основные уравнения

Релятивистские электроны, движущиеся в плоскостных или аксиальных каналах, могут находиться в связанных энергетических состояниях поперечного движения. Радиационные переходы между связанными состояниями приводят к

возникновению электромагнитного излучения, направленного под малыми углами к оси канала. Характеристики излучения очень чувствительны к форме усредненного потенциала, которая изменяется, например, при изменении амплитуды тепловых колебаний атомов. Это позволяет использовать излучение при каналировании для анализа структурных искажений и фононных аномалий при фазовых переходах в кристаллах. Кроме того, возможно исследование пространственной анизотропии тепловых колебаний.

Для пучка заряженных частиц, направленного вдоль кристаллографической плоскости, можно использовать усредненный по тепловым колебаниям непрерывный потенциал в приближении Дойля—Тернера

$$V(x) = -2(\sqrt{\pi}) = eNda_0 \sum_{i=1}^4 a_i / (B_i + 2u^2)^{1/2} \exp[-x^2 / (B_i + 2u^2)], \quad (1)$$

где a_i и $B_i = b_i / (2\pi)^2$ — параметры, определенные для каждого вида атомов [¹⁰]; N — атомная плотность; $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$; $\langle u \rangle$ — среднеквадратичное отклонение атомов из положения равновесия.

Поперечные компоненты (т. е. не зависящие от координат y, z) волновой функции электрона получаем из стационарного уравнения (здесь и далее $\hbar = c = 1$)

$$(-\Delta_{\perp} / 2E) |\Psi\rangle + V(x) |\Psi\rangle = \epsilon_{\lambda} |\Psi\rangle, \quad (2)$$

где ϵ_{λ} — поперечная энергия электрона в состоянии $|\Psi\rangle$, E — энергия пучка, индекс λ включает в себя номер зоны и квазиимпульс состояний поперечного движения в усредненном потенциале $V(x)$.

Волновая функция в импульсном представлении описывается уравнением

$$\{(k + g)^2 / 2E - \epsilon_{nk}\} A_{nk}(g) = - \sum_{g'} \langle g | V(x) | g' \rangle A_{nk}(g'), \quad (3)$$

а блоховские функции соответственно равны

$$\psi_{nk}(x) = (1/d) \sum_g A_{nk}(g) \exp\{i(g + k)x\}, \quad (4)$$

где n, k — номер зоны и квазиимпульс состояний поперечного движения; $\epsilon_{nk}, A_{nk}(g)$ — собственные функции и собственные значения соответственно; $g = \pi j/d$; $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; d — расстояние между плоскостями.

2. Электромагнитное излучение каналированных электронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и La_2CuO_4

Известные классы ВТСП обладают различными кристаллическими структурами, имеющими, однако, много общего друг с другом. Это общее — существование квадратных CuO_2 слоев, чередующихся со слоями, построенными из других металлических элементов. Атомы Cu находятся при этом в октаэдрическом окружении атомов O , образуя комплексы CuO_6 или комплексы с вакансиями по кислороду CuO_5 и CuO_4 .

В работах [^{8, 9}] было показано, что амплитуда тепловых колебаний атомов Cu при фазовом ВТСП-переходе в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ претерпевает аномальный скачок, в то время как амплитуда тепловых колебаний атомов Y, Ba изменяется в соответствии с формулой Дебая. Используя эти экспериментальные данные,

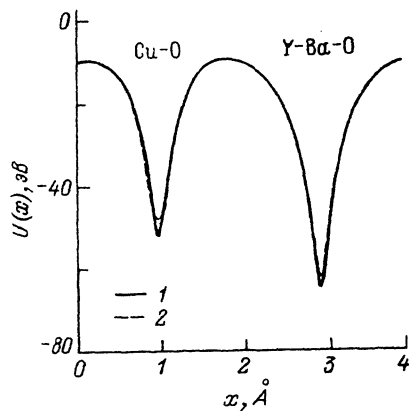


Рис. 1. Плоскостной потенциал вдоль направления (100) в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для $T=85$ (1) и 160 К (2). $d=3.86$ Å.

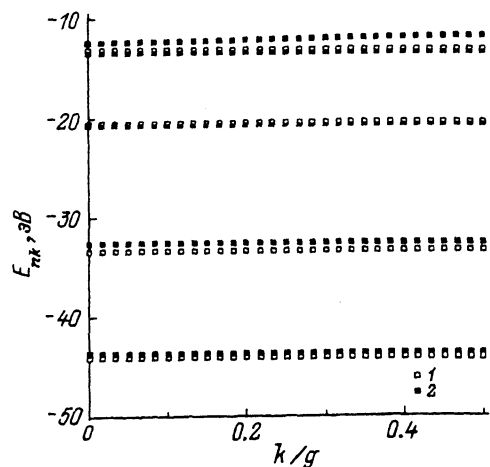


Рис. 2. Зонный спектр поперечных энергий при плоскостном каналировании электронов с энергией 4 МэВ вдоль направления (100) в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для $T=85$ (1) и 160 К (2).

можно определить влияние обнаруженной аномалии на спонтанное излучение каналированных электронов.

Рассмотрим случай каналирования электронного пучка с начальной энергией 4 МэВ вдоль плоскости (100) кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Движение частиц происходит в потенциале, образованном атомными плоскостями двух различных типов. На рис. 1 показан этот потенциал в приближении Дойля—Тернера для температур 85 и 160 К. Температура ВТСП-перехода 95 К. Усредненная амплитуда тепловых колебаний в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, перпендикулярная оси (001), была получена в экспериментах по ионному каналированию [8]. Усредненная амплитуда тепловых колебаний атомов Cu—O получена в [9]. Результаты численного решения уравнения (3) показаны в табл. 1, где приведены значения поперечных энергий

Таблица 1

Энергии связанных состояний (эВ) в потенциальных ямах (Cu—O) и (Y—Ba—O). $E=4$ МэВ

n	Cu—O		Y—Ba—O	
	85 К	160 К	85 К	160 К
0	-33.39	-32.54	-44.16	-43.64
1	-13.13	-13.45	-20.57	-20.78
2	—	—	-12.40	-12.40

Таблица 2

Энергии переходов W (кэВ) и дипольные матричные элементы x (Å). $E=4$ МэВ

n—m	Cu—O				Y—Ba—O			
	85 К		160 К		85 К		160 К	
	W	x	W	x	W	x	W	x
1—0	2.48	0.68	2.34	0.70	2.89	2.22	2.80	2.23
2—1	—	—	—	—	1.00	1.90	1.03	1.88

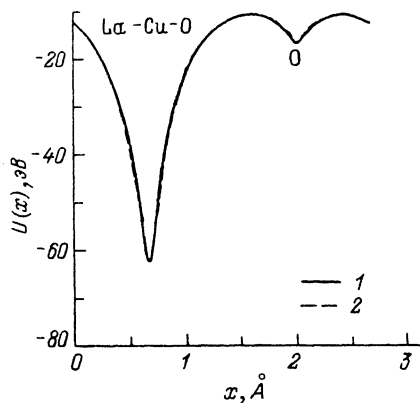


Рис. 3. Плоскостной потенциал вдоль направления (100) в кристалле La_2CuO_4 . $u = 0.00$ (1), 0.06 \AA .

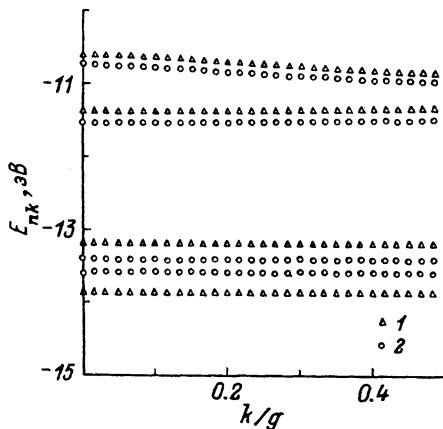


Рис. 4. Зонный спектр поперечных энергий при плоскостном каналировании электронов с энергией 50 МэВ вдоль направления (110) в кристалле La_2CuO_4 . $u = 0$ (1), 0.06 \AA (2).

связанных состояний в потенциальных ямах (Cu—O) и (Y—Ba—O). На рис. 2 построены энергетические зоны для двух разных температур кристалла.

Энергии переходов, а также дипольные матричные элементы, характеризующие интенсивность спектральных линий, показаны в табл. 2. При фазовом переходе спектральная линия, соответствующая переходу 1—0 для (Cu—O) потенциальной ямы, сдвигается на 6%, для (Y—Ba—O) — на 3%, что обусловлено отличием среднеквадратичных амплитуд атомов Cu от дебаевских [9]. Очевидно, что радиационные переходы в (Cu—O) потенциальной яме слабо выражены, поскольку дипольный матричный элемент много меньше, чем для переходов в (Y—Ba—O) потенциальной яме. Тем не менее разница в сдвигах полос излучения достаточна для экспериментальной регистрации.

В работе [6] было показано, что амплитуда тепловых колебаний атомов кислорода в кристалле $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}$ значительно меньше дебаевской. Представляет интерес исследовать влияние этого отличия на характеристики спонтанного излучения. Расчеты проводились для каналирования электронов с энергией 50 МэВ в направлении (110) кристалла La_2CuO_4 , вдоль которого имеются атомные плоскости двух типов — La—Cu—O и O—O . Движение электронов рассматривалось для двух случаев: а) усредненная амплитуда тепловых колебаний $\langle u \rangle = 0 \text{ \AA}$, б) $\langle u \rangle = 0.06 \text{ \AA}$. Из рис. 3, на котором изображен плоскостной потенциал в приближении Дойля—Тернера, видно, что при изменении $\langle u \rangle$ форма потенциала заметно изменяется и, следовательно, должны изменяться спектральные характеристики излучения. Для количественной оценки эффекта численно решено уравнение (2), в котором использовался усредненный потенциал $V(x)$, вычисленный по формуле (1). Для различных значений $\langle u \rangle$ были получены собственные функции и собственные значения уравнения (3) (рис. 4), определены разрешенные переходы в обеих потенциальных ямах La—Cu—O и O—O , вычислены энергии соответствующих переходов, а также дипольные матричные элементы (табл. 3, 4).

Как следует из приведенных результатов, положение линии излучения на переходе 1—0 в потенциальной яме, образованной атомами кислорода, сдвигается при изменении амплитуды тепловых колебаний примерно на 12%. Такая величина сдвига достаточна для его экспериментального обнаружения.

Таблица 3

Энергии связанных состояний (эВ) в (La—Cu—O) и (O)
потенциальных ямах. $E = 50$ МэВ

n	La—Cu—O		O	
	$\langle u \rangle = 0$	$\langle u \rangle = 0.06 \text{ \AA}$	$\langle u \rangle = 0$	$\langle u \rangle = 0.06 \text{ \AA}$
0	-53.95	-50.35	-13.86	-13.59
1	-38.94	-39.13	-10.61	-10.74
2	-30.00	-30.63	—	—
3	-24.13	-24.47	—	—
4	-19.44	-19.78	—	—

Таблица 4

Энергии переходов W (кэВ) и дипольные матричные элементы x (Å). $E = 50$ МэВ

n—m	La—Cu—O				O			
	$\langle u \rangle = 0$		$\langle u \rangle = 0.06 \text{ \AA}$		$\langle u \rangle = 0$		$\langle u \rangle = 0.06 \text{ \AA}$	
	W	x	W	x	W	x	W	x
1—0	140.24	0.056	107.41	0.062	31.11	0.096	27.19	0.112
3—0	282.02	0.010	247.75	0.008	—	—	—	—
2—1	85.58	0.103	81.37	0.105	—	—	—	—
4—1	186.67	0.021	185.24	0.017	—	—	—	—
3—2	59.19	0.156	58.97	0.153	—	—	—	—
3—4	47.48	0.201	44.90	0.202	—	—	—	—

3. Электромагнитное излучение

каналированных электронов в пара- и сегнетофазах PbTiO_3

В физике сегнетоэлектриков до сих пор не решен вопрос о структурных изменениях, происходящих при фазовых переходах в кристаллах со структурой типа перовскита. Имеющиеся экспериментальные данные, полученные при использовании рентгеноструктурного, нейтронографического и электронографического методов, не дают возможности однозначного выбора модели перестройки структуры, приводящей к появлению спонтанной поляризации.

Приведем результаты расчетов спектрального распределения излучения электронов с энергией 22 МэВ, которые каналируют вдоль плоскости (100) в кристалле PbTiO_3 , для различных фаз; высокотемпературной параэлектрической и сегнетоэлектрической и для различных модельных представлений: типа «смещения» и типа «порядок—беспорядок». В парафазе структура PbTiO_3 является кубической. При понижении температуры ниже 493°C титанат свинца претерпевает фазовый переход первого рода из кубической перовскитовой фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую. Кристаллическая структура тетрагональной фазы была определена в [11]. Было установлено, что смещения ионов параллельны полярной оси и составляют (по отношению к иону Pb, расположенному в начале координат) $dz_{\text{Ti}} \approx 17$ пм и $dz_{\text{O}_1} = dz_{\text{O}_2} \approx 47$ пм.

На рис. 5 показан усредненный потенциал, рассчитанный по модели «смещения» для направления (100) в различных фазах a -доменного кристалла PbTiO_3 . При вычислениях использовался потенциал Томаса—Ферми в аппроксимации Мольера, причем учитывалось несколько соседних плоскостей. Численное решение уравнения (2) позволило получить зонный спектр поперечных энергий электронов в этих потенциалах. Вычисляя квадрат волновой функции, можно определить локализацию состояния (n, k) в той или иной потенциальной яме и вычислить энергии соответствующих переходов. В результате были получены значения

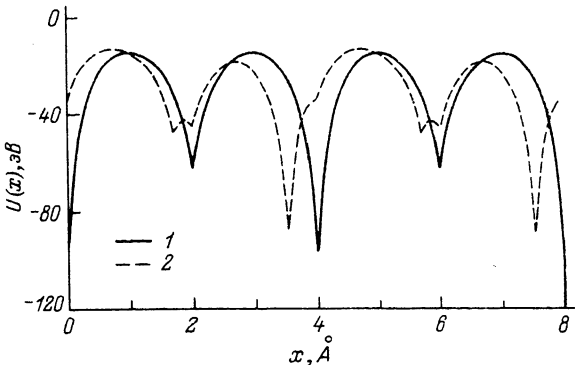


Рис. 5. Плоскостной потенциал для a -доменного кристалла PbTiO_3 вдоль направления (100) для модели «смещения» и разных фаз.

1 — кубическая фаза, 2 — тетрагональная фаза.

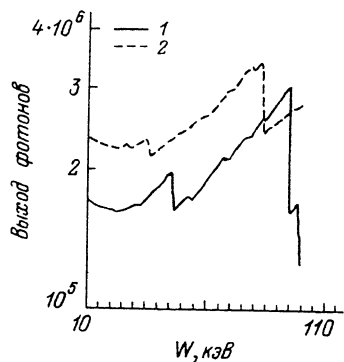


Рис. 6. Спектр излучения каналирующих электронов с энергией 22 МэВ при нулевом угле влета для кубической (1) и тетрагональной (2) фаз a -доменного кристалла PbTiO_3 .

энергии излучаемых γ -квантов на двух резонансных переходах (1—0) и рассчитан спектр излучения каналирующих электронов для нулевого угла влета пучка относительно (100) кристалла PbTiO_3 в кубической и тетрагональной фазах (рис. 6).

Изменение спектра при переходе от кубической фазы в тетрагональную объясняется нарушением симметрии потенциала в тетрагональной фазе, что приводит к исчезновению правила отбора дипольных радиационных переходов, которое имеет место для кубической фазы. Это вызывает появление дополнительных линий в спектре излучения и в конечном счете некоторое сглаживание спектральной плотности излучения. Кроме того, меняются положение резонансных максимумов (переходы 1—0) и интенсивность излучения.

На рис. 7 показаны потенциалы для c -доменного кристалла в парафазе, при расчете которых использовались разные модельные представления. Из результатов расчета спектров для этих потенциалов (рис. 8) следует, что отношения интенсивностей пиков излучения для разных моделей («смещения» и «порядок—

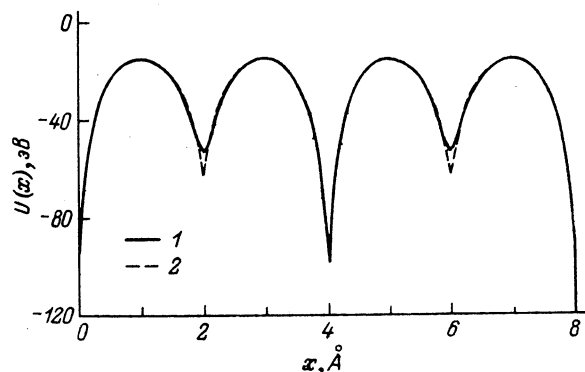


Рис. 7. Плоскостной потенциал для c -доменного кристалла PbTiO_3 вдоль направления (100) для кубической фазы и разных моделей смещения ионов.

1 — модель «порядок—беспорядок», 2 — модель «смещения».

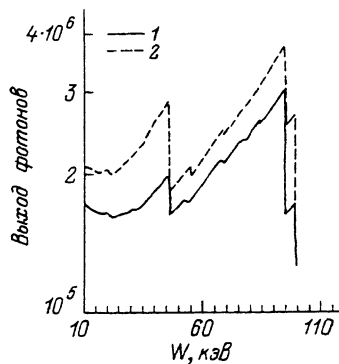


Рис. 8. Спектр излучения каналирующих электронов с энергией 22 МэВ при нулевом угле влета для c -доменного кристалла PbTiO_3 и разных моделей смещения ионов.

1 — модель «смещения», 2 — модель «порядок—беспорядок».

беспорядок») равняются ≈ 1.54 и ≈ 1.31 соответственно. Выявленные различия в спектрах (рис. 7, 8) достаточны для их экспериментальной регистрации. Сравнение вычисленных спектров излучения с экспериментальными позволит определить истинную модель ионных смещений в этих кристаллах.

Результаты, полученные в данной работе, позволяют сделать вывод о том, что спектр излучения каналирующих электронов средних энергий (3—50 МэВ) в кристаллах со структурой типа перовскита заметно изменяется при фазовых переходах. Излучение каналирующих электронов можно использовать для создания метода исследования искажений кристаллической структуры, например для определения величины и направления ионных смещений в сегнетоэлектриках, а также для изучения фононных аномалий при фазовых переходах в ВТСП-материалах.

Список литературы

- [1] Огнев Л. И. // УФН. 1988. Т. 154. № 4. С. 691—702.
- [2] Gemmell D. S. // *Rev. Mod. Phys.* 1974. V. 46. P. 120.
- [3] Appleton B. R., Foti G. // *Ion Beam Handbook for Materials Analysis* / Ed. J. W. Mayer, E. Rimini. Academic Press, N. Y., 1977.
- [4] Rehn L. E., Sharma R. P., Baldo P. M., Liu J. Z. // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* 1990. V. B48. P. 200—206.
- [5] Sharma R. P., Rehn L. E., Baldo P. M., Lio J. Z. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 9287—9290.
- [6] Borovik A. S., Epiphanov A. A., Malyshevsky V. S., Makarov V. I. // *Phys. Let. A.* 1992. V. 161. P. 523—525.
- [7] Sharma R. P., Rotella F. J., Jorgensen J. D., Rehn L. E. // *Preprint of the Argonne National Laboratory.* 1990.
- [8] Rehn L. E. et al. // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 1990. V. B48. P. 200.
- [9] Sharma R. P. et al. // *Preprint of Mat. Sci. Div. Argonne Nat. Lab. Argonne.* 1990.
- [10] Doyle P. A., Turner P. S. // *Acta Cryst.* 1968. V. A24. P. 390.
- [11] Shirane G., Pepunsky R., Frazer B. C. // *Acta Cryst.* 1956. V. 9. P. 131.

Ростовский государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
15 июня 1992 г.