

УДК 539.21:621..315.592

©1993

## ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ $Ti^{+n}$ в $SrTiO_x$ и $TiO_y$ МОНОКРИСТАЛЛАХ

*Н. А. Кулагин, М. Ф. Озеров*

Рассматриваются основы метода валентного сдвига рентгеновских линий и определяется электронное состояние ионов в кристаллах  $SrTiO_x$  и  $TiO_y$ . Впервые подобные исследования проведены на двухкристальном рентгеновском спектрометре высокого разрешения. Показано, что в данных кристаллах ионы  $Ti$  находятся в состоянии  $Ti^{+4}$ ,  $Ti^{+3}$  и  $Ti^{+2}$ .

Прогресс в изучении свойств твердых тел и прежде всего полупроводниковых и диэлектрических монокристаллов зависит от нашего знания электронной структуры этих материалов. Эта структура в свою очередь определяется электронным состоянием ионов кристаллической решетки и ее симметрией.

Проблеме изучения электронного состояния ионов в твердых телах посвящено большое количество работ. Среди основных методов определения валентности регулярных ионов кристалла отметим прецизионный метод химических сдвигов рентгеновских линий [1], EXAFS-метод [2,3], традиционные методы рентгеновской спектроскопии [4,5], включающие в себя исследования в области мягкого рентгеновского излучения.

В приложении к проблеме определения электронного состояния примесных ионов в работах [6,7] на базе рентгеновского микроанализатора нами развит метод валентных сдвигов рентгеновских линий (ВСРЛ), который доказал свою эффективность при изучении изменения электронного состояния регулярных и примесных ионов в кристаллах при облучении и термической обработке. К преимуществам, а также недостаткам метода ВСРЛ следует отнести его локальный характер, когда валентность ионов определяется в приповерхностных областях площадью порядка  $100 \text{ мкм}^2$ .

Кристаллы титаната стронция и рутила, которые изучены в данной статье, исследовались достаточно полно [8-10], в том числе и методом ВСРЛ [10] при изучении природы окраски  $SrTiO_3$ . В основе метода ВСРЛ, как и EXAFS-метода, лежит принцип регистрации малых изменений длины волны характеристического рентгеновского излучения. Указанные методы основаны на определении смещений  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линий ( $2p_{3/2,1/2} - 1s_{1/2}$  электронный переход),  $K_{\beta_{1,3}} - (3p_{3/2,1/2} - 1s_{1/2})$  или  $L_{\alpha_{1,2}}$ -линий ( $3d_{5/2,3/2} - 2p_{3/2}$ ), имеющих наибольшую интенсивность. Смещение рентгеновских линий при изменении электронного состояния ионов (валентности типа химической связи и числа ближайших ионов)

происходит из-за перераспределения плотности валентных электронов на внутренних оболочках ионов.

Теоретические аспекты смещения рентгеновских линий для ионов редких земель (ионы с незаполненной  $4f$ -оболочкой) и ионов группы железа ( $3d$ -ионов) в диэлектрических соединениях рассмотрены в работах [1,6,11]. Значение валентного сдвига линий для ионов групп железа или лантана при изменении числа внешних  $3d(4f)$ -электронов на единицу составляет 1 эВ при энергии кванта характеристического рентгеновского излучения порядка нескольких кэВ. Так, например, энергия  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии равна 4509 эВ [12].

Мы изучали электронное состояние ионов  $Ti$  в монокристаллах титаната стронция  $SrTiO_x$  и рутила  $TiO_y$  при помощи рентгеновского микроанализатора с двумя спектрометрами, используя стандартный вакуумный спектрометр с кристалл-анализатором и двухкристальный спектрометр сверхвысокого разрешения [13].

## 1. Методика и результаты

Изученные монокристаллы титаната стронция и рутила были выращены методом Вервейля. Титанат стронция имеет структуру перовскита с кубической элементарной ячейкой, в центре которой находятся ионы  $Ti^{+4}$ . Как показали исследования [11,14], в большинстве кристаллов наблюдается недостаток ионов кислорода.

Считается, что анионный дефицит компенсируется переходом части ионов титана в трехвалентное состояние. Такие кристаллы могут иметь окраску от светло-желтой до темно-синей, и во всех образцах были обнаружены ионы  $Ti^{+3}$ . Кристаллы с большим содержанием  $Ti^{+3}$  имеют темно-синюю окраску. В ряде случаев синяя окраска возникает в центре кристаллов, и эта область сравнительно легко отделяется от остальной части кристалла (дефект «синее пятно») [10]. Дефектные кристаллы характеризуются наличием в оптических спектрах поглощения двух полос с максимумами 430 и 520 нм, которые были зарегистрированы на спектрофотометре Spexord-M40 при комнатной температуре. Оптические спектры этих образцов описаны в работе [10].

Нами изучено пять партий кристаллов  $SrTiO_x$  различной окраски: 1) бесцветной, 2) желтой, 3) желто-зеленой, 4) коричневой и 5) темно-синей, характеризующихся следующими коэффициентами поглощения  $k(430 \text{ нм})/k(520 \text{ нм})$  ( $\text{см}^{-1}$ ): 0.35/0.32, 0.75/0.63, 0.93/0.7, 0.9/1.1, 1.3/1.2.

Высокотемпературная модификация рутила, в которой ионы титана должны иметь электронное состояние  $Ti^{+4}$ , также имеет в ряде случаев синюю окраску с нарушением стехиометрии образцов. Нами были изучены две партии образцов (бесцветных и синей окраски), имеющих интенсивные полосы оптического поглощения 500 и 660 нм и  $k(500 \text{ нм})/k(660 \text{ нм}) = 0.8/0.95$ .

Так как размеры окрашенных областей кристаллов нередко достигают нескольких миллиметров, использование стандартных рентгеноспектральных методов затруднено. Мы использовали метод ВСПЛ, реализованный на рентгеновском микроанализаторе оригинальной конструкции, когда положение линии характеристического излучения определялось на двух каналах одновременно.

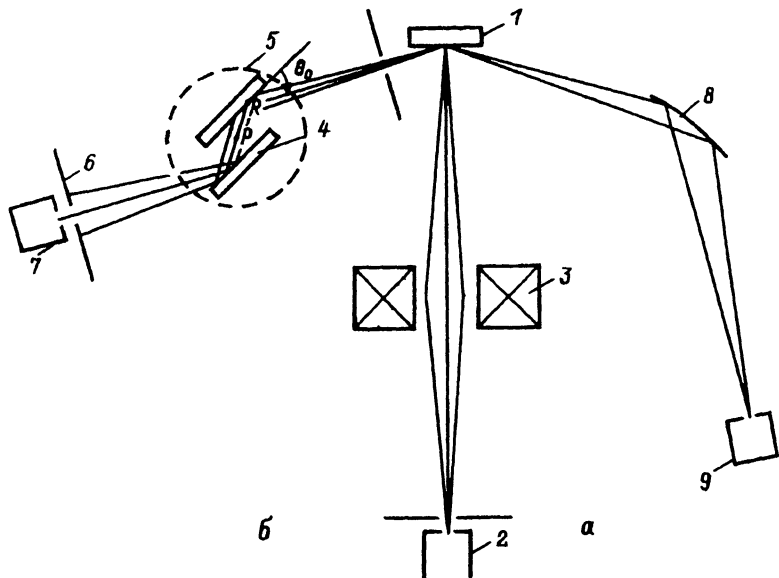


Рис. 1. Схема рентгеновского микроанализатора с двумя спектрометрами: с кристалл-анализатором (а) и двухкристалльным (б).

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Образец 1 облучается непрерывным пучком электронов с энергией 5–25 кэВ при токе  $10^{-7}$  А, который создается электронной пушкой 2. Пучок электронов, сфокусированный системой электромагнитных линз 3 прибора на выбранном участке поверхности образца, возбуждает рентгеновское излучение, которое в стандартном канале разлагается в спектр кристалл-анализатором (кварц (10 $\bar{1}$ 0)) 8 с фокусировкой по Иогану и регистрируется детектором 9. Во втором канале используется двухкристалльный спектрометр, выполненный из монокристаллического бездислокационного блока кремния. Спектрометр 4 с отражающими плоскостями (111) или (220) помещается на вращающуюся платформу 5.

В работах [15,16] подробно описан прецизионный механизм вращения платформы. Излучение регистрируется проточно-пропорциональным счетчиком 7 типа СРПК. Перед счетчиком находится щель 6. Стандартный вакуумный спектрометр а при измерениях на двухкристалльном спектрометре б выполняет функцию монитора. В конструкцию микроанализатора заложен кристаллодержатель барабанного типа, что позволяет проводить регистрацию рентгеновских линий выбранного иона для целого набора образцов. При наличии эталона и теоретических данных смещение линий можно интерпретировать как изменение электронного состояния иона в изучаемых кристаллах.

Регистрация  $K_{\alpha_1}$ -линии иона Ti и  $K_{\alpha_1}$ -линии иона Sr, которые соответствуют  $2p_{3/2} - 1s_{1/2}$  электронным переходам, проводилась для всех сравниваемых образцов одновременно при каждом фиксированном значении угла поворота кристалл-анализатора и платформы. Минимальный шаг сканирования кристалл-анализатора равен 30" с ошибкой 15". Шаг сканирования двухкристалльного спектрометра может достигать 0.5" с точностью 0.1". Нами выбран шаг сканирования 10" при щели перед детек-

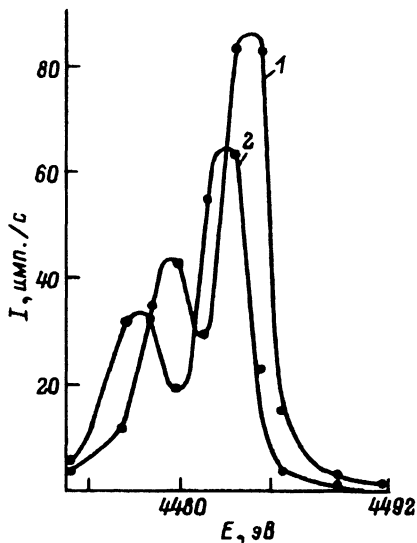


Рис. 2. Профиль  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии в кристалле титаната стронция (кристалл-анализатор).

1 — в дефекте «синее пятно»,  
2 — в бесцветной области.

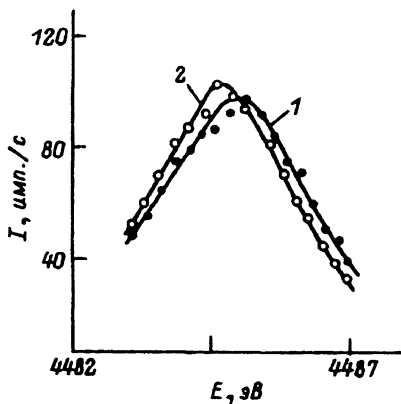


Рис. 3. Профиль  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии в кристалле рутила (двухкристалльный спектрометр).

1 — в синей области,  
2 — в бесцветной области.

тором, равной 50 мкм, и расстоянии от источника до детектора  $l = 105$  см. Размеры электронного зонда в 25–40 мкм обеспечили требуемый температурный режим на поверхности образцов и не приводили к ухудшению разрешения прибора. Интенсивность  $K_{\alpha_1}$ -линии на каждом шаге сканирования по углам регистрировалась по шесть раз с выдержкой 10 с, а данные усреднялись. Весь цикл регистрации рентгеновских линий проводился в пяти точках изучаемой части каждого образца, данные которых также усреднялись.

Как уже отмечалось, были исследованы характеристики пяти партий монокристаллов  $SrTiO_3$ , синтезированных при различных условиях, а также двух партий кристаллов рутила. Практически идентичное положение  $Sr K_{\alpha_1}$ -линии во всех изученных образцах титаната стронция свидетельствует о высокой стабильности электронного состояния ионов стронция. Как положение, так и интенсивность  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии изменялись от образца к образцу  $SrTiO_3$ . Отношение  $\beta = C(Ti)/C(Sr)$ , которое может служить мерой стехиометрии образцов, изменялось от 1.2 до 1.05 с ошибкой  $\pm 0.03$ , что свидетельствует о недостатке стронция в большинстве образцов [10]. Таким образом, общая формула изученных образцов титаната стронция может быть записана как  $Sr_xTi_yO_z$ .

Регистрация  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии в окрашенных образцах или в дефекте «синее пятно» относительно бесцветного эталонного кристалла показала относительное смещение линии в область больших энергий. На рис. 2 приведены профили  $Ti K_{\alpha_1}$ -линий для эталонного (бесцветного) образца (2) и в дефекте «синее пятно» (1). Аппроксимация  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии функцией Лоренца дает смещение максимума линии характеристического излучения при измерениях с кристалл-анализатором  $0.73 \pm 0.18$  эВ в область больших значений энергии, что согласуется с данными статьи

[10]. Подобные результаты получены и на двухкристальном спектрометре. Для образцов разных серий 2, 3, 4, 5 получены следующие значения смещения  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии рентгеновского характеристического излучения  $\Delta E(Ti K_{\alpha_1})$  (эВ):  $0.210 \pm 0.028$ ,  $0.250 \pm 0.031$ ,  $0.310 \pm 0.038$  и  $0.530 \pm 0.150$ .

Регистрация профиля  $Ti K_{\alpha_1}$ -линии в рутиле (с синей окраской и бесцветного) на стандартном спектрометре не выявила в пределах точности эксперимента смещения рентгеновских линий в этом случае. Смещение линий ионов  $Ti$  в кристаллах рутила синей окраски было определено на двухкристальном спектрометре в  $0.41 \pm 0.08$  эВ относительно бесцветного образца (рис. 3).

Сравнение экспериментальных данных с теорией [11] говорит о переходе части ионов титана в кристаллах  $SrTiO_x$  и  $TiO_y$  в трехвалентное состояние. Концентрация иновалентных ионов может быть определена на основе данных теоретических расчетов по схеме, приведенной в работе [10].

## 2. Теория

Как показывают данные многочисленных теоретических расчетов, в рамках метода самосогласованного поля может быть достигнуто хорошее согласие с экспериментом [6,11]. Ошибка в определении энергии  $E$  рентгеновских линий ионов с зарядом ядра  $Z > 20$  не превышает нескольких электронвольт, что соответствует значению относительной ошибки 0.2–0.5%. Ошибка в определении валентного сдвига, т.е. энергии смещения линии при изменении валентности иона на единицу

$$\Delta E(+n) = E(Me^{+n}) - E(Me^{+n-1}),$$

не превышает десятых долей электронвольта. Это приближение может быть использовано при анализе ВСПЛ с большой эффективностью.

В рамках приближения Хартри–Фока–Паули [11,12] мы использовали следующее выражение для энергии характеристического излучения:

$$E(Me^{+n} K_{\alpha_1}) = E(Me^{+n})_{1s}^{nI^N} - E(Me^{+n})_{2p}^{nI^N} + \frac{1}{2}\eta(2p), \quad (1)$$

где  $E(Me^{+n})_{n'l'}^{nI^N}$  — энергия центра тяжести иона в  $nI^N$ -конфигурации с вакансией на  $n'l'$ -оболочке, а  $\eta(nl)$  — константа спин-орбитального взаимодействия.

Схема и результаты расчета атомных структур свободных и примесных ионов, в том числе ионов  $Ti$  с валентностью от +2 до +5 в свободном состоянии и в кластере  $Ti^{+n}$ :  $[O^{2-}]_k$  (при  $k = 4, 5, 6$ ), приведены в книге [11]. Расчеты, проведенные для  $Ti K_{\alpha_1}$ -линий свободных ионов  $Ti^{+2}$ ,  $Ti^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$  при использовании формулы (1), дали следующие значения энергии  $Ti K_{\alpha_1}$ -линий (эВ):  $E(Ti^{+2}) = 4509.68$ ,  $E(Ti^{+3}) = 4508.8$ ,  $E(Ti^{+4}) = 4507.94$ .

Расчеты, проведенные для кластеров [17], показали зависимость рентгеновских линий от координационного числа  $k$  и электронного состояния иона. Полученные результаты представляют самостоятельный интерес и вскоре будут опубликованы. Здесь отметим, что величина валентного

сдвига  $\Delta E(\text{Ti } K_{\alpha_1})$ , как и следовало ожидать, при расчетах для свободного и примесного иона отличается на доли электронвольта.

Значение  $\Delta E(\text{Ti } K_{\alpha_1})$  в большей степени чувствительно к схеме расчета и к числу  $3d$ -электронов. Это связано прежде всего с отсутствием  $3d$ -оболочки у иона  $\text{Ti}^{+4}$ . Если для  $\text{Ti}^{+4}$  формула (1) абсолютно верна, то появление  $3d$ -электрона у иона  $\text{Ti}^{+3}$  приводит к необходимости учета взаимодействия  $3d$ -электрона с  $1s$ - и  $2p$ -электронами. При этом мы должны рассматривать переходы между состояниями  $1s3d$ - и  $2p^53d$ -конфигураций. В этом случае, как показано в работах [10,12], энергия  $\text{Ti } K_{\alpha_1}$ -линии  $\text{Ti}^{+3}$  равна 4509.47 эВ, а значение валентного сдвига увеличивается до 1.53 эВ. При переходе от  $\text{Ti}^{+3}$  к  $\text{Ti}^{+2}$   $\Delta E(\text{Ti } K_{\alpha_1}) = 1.28$  эВ. Полученные результаты позволяют найти число ионов  $\text{Ti}^{+3}$  в кристаллах  $\text{SrTiO}_x$  и  $\text{TiO}_y$ , считая на первом этапе, что ионы  $\text{Ti}^{+2}$  в кристаллах не образуются.

Содержание ионов  $\text{Ti}^{+3}$  в образцах мы определяли по формуле [13]:

$$C_{\text{Ti}^{3+}}(\%) = \frac{100}{\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E} - 1\right) \left[ \frac{\Delta E^2 + B^2}{(\Delta E_0 - \Delta E)^2 + B^2} \right] + 1}, \quad (2)$$

где  $\Delta E$  — экспериментальная величина сдвига  $\text{Ti } K_{\alpha_1}$ -линии,  $B$  — ее полуширина,  $\Delta E_0$  — теоретическое значение валентного сдвига рентгеновской линии.

Использование формулы (2) и более точного значения ВСПЛ дает следующие значения относительной концентрации ионов  $\text{Ti}^{+3}$  в образцах титаната стронция (%):  $23.5 \pm 10$ ,  $27.3 \pm 11$ ,  $31.3 \pm 12$ ,  $41.9 \pm 14$  и  $36 \pm 8$  для рутила.

В предположении, что в изученных кристаллах образуются как ионы  $\text{Ti}^{+3}$ , так и ионы  $\text{Ti}^{+2}$ , оценки относительных концентраций этих ионов в  $\text{SrTiO}_x$ ,  $C(\text{Ti}^{+3})/C(\text{Ti}^{+2})$  следующие (%): 21/5, 25/8, 28/10, 35/15. Для рутила мы приводим следующую оценку концентраций ионов: 33/12.

Кратко резюмируя результаты исследований, отметим, что нами впервые проведены исследования электронного состояния ионов титана и стронция в монокристаллах титаната стронция и титана в рутиле на основе метода ВСПЛ, реализованного на рентгеновском микроанализаторе как с кристалл-анализатором, так и с прецизионным спектрометром. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об образовании ионов  $\text{Ti}^{+3}$  и частично ионов  $\text{Ti}^{+2}$  в титанате стронция и рутиле и позволяют определить относительное содержание ионовалентных ионов титана в этих кристаллах.

### Список литературы

- [1] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281-325.
- [2] Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // ПТЭ. 1988. № 3. С. 234-237.
- [3] Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Савченко В.П. // УФН. 1986. Т. 249. № 2. С. 275-324.
- [4] Peterson H. // Nucl. Instr. Math. A. 1986. V. 246. P. 260-267.
- [5] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982.
- [6] Залюбовский И.И., Кулагин Н.А., Литвинов Л.А., Подус Л.П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 846-851.
- [7] Кулагин Н.А., Зайцева Ю.В., Бессонова Т.С., Подус Л.П. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 4. С. 749-754.

- [8] Blazey K.W., Cabrera J.M., Muller K.A. // Sol. St. Comm. 1983. V. 10. N 1. P. 93-96.
- [9] de Groot F.M.F., Grioni M., Fuggle J.C. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 8. P. 5715-5723.
- [10] Кулагин Н.А. // ФТТ. 1983. Т. 23. № 11. С. 3392-3397.
- [11] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М.: Наука, 1986.
- [12] Kulagin N.A. // J. Phys. B. 1983. V. 16. N 10. P. 1695-1702.
- [13] Зайцева Ю.В., Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А., Озеров М.Ф. // ПТЭ. 1991. № 3. С. 182-184.
- [14] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. Харьков: Вища школа, 1990.
- [15] Ростомян А.Г., Наримян С.А., Безирганян П.А., Ростомян А.А. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1978. № 21. С. 70-77.
- [16] Наримян С.А., Ростомян А.Г., Безирганян П.А. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1981. № 26. С. 24-31.
- [17] Kulagin N.A. // J. Mol. Str. 1990. V. 219. P. 13-17.

Институт радиоэлектроники  
Харьков

Поступило в Редакцию  
7 апреля 1993 г.