

# Свободные электронные состояния $UO_2$ : анализ рентгеновского поглощения методом полного многократного рассеяния

© Г.Э. Яловега, А.В. Солдатов

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: soldatov@phys.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 1998 г.)

Проведен теоретический анализ экспериментального спектра рентгеновского поглощения кислорода в  $UO_2$ . Показано, что экспериментальный спектр поглощения кислорода хорошо воспроизводит детали плотности свободных  $p$ -состояний кислорода в зоне проводимости. Установлено, что минимальный кластер атомов, окружающих поглощающий ион кислорода, в котором воспроизводятся все детали тонкой структуры плотности состояний у дна зоны проводимости, включает порядка 40 атомов. Анализ плотностей электронных состояний показал наличие гибридизации свободных  $p$ -состояний кислорода с  $s$ -состояниями урана в зоне проводимости  $UO_2$ , а также эффекта выталкивания  $d$ -состояниями урана  $p$ -состояний кислорода за пределы энергетического интервала их локализации.

Тонкие детали электронной структуры сильно коррелированных электронных систем и, в частности,  $UO_2$  до сих пор являются предметом обсуждения [1]. Большинство уникальных свойств этих соединений определяются особенностями взаимодействия  $5f$  состояний урана между собой и с другими электронными состояниями соединения. Совсем недавно эффекты локализации и делокализации  $5f$  электронных состояний урана изучались как экспериментально [2], так и теоретически [3]. Для исследования электронной подсистемы  $UO_2$  привлекалась спектроскопия рентгеновского поглощения у  $L_{2,3}$ ,  $M_{2,3}$  и  $M_{4,5}$  краев урана [4–6]. Без теоретической интерпретации экспериментальных рентгеновских данных невозможно сделать конкретные выводы об электронном строении исследуемого вещества. Однако, в связи с тем что при образовании вышеуказанных рентгеновских спектров фотоэлектрон возбуждается из сильно локализованной оболочки, провести теоретическую интерпретацию наблюдаемого экспериментального спектра весьма затруднительно. Следует также отметить, что для выявления закономерностей электронной подсистемы оксидов урана необходимо исследование не только  $5f$  состояний урана, но и других состояний, с которыми  $5f$  состояния взаимодействуют. Поэтому недавно было измерено рентгеновское поглощение в области характеристического скачка поглощения атомов лиганда ( $K$ -край кислорода [7]). Однако проведенный теоретический анализ этих результатов не был достаточно успешным. В настоящей работе представлен теоретический анализ экспериментального спектра рентгеновского поглощения кислорода [7] методом полного многократного рассеяния, позволивший получить новую информацию о деталях электронного строения в зоне проводимости  $UO_2$ .

## 1. Метод расчета

Алгоритм метода полного многократного рассеяния, используемый в этом расчете, был подробно описан ранее [8]. Для расчета использовалась ячейка флюорита с постоянной решетки  $a = 5.47 \text{ \AA}$  [9]. Кластер, образованный атомами ближайшего окружения центрального кислорода, поделен на сферы, как показано в табл. 1. Для расчета фазовых сдвигов получен кристаллический muffin-tin (MT) потенциал с соприкасающимися MT сферами. MT радиусы MT константы, которые мы получили согласно нашей процедуре построения MT потенциала [8], представлены в табл. 2. При расчете кристаллического потенциала мы использовали MT приближение согласно схеме Матхейса с обменом по Слэйтеру. Атомные зарядовые плотности были получены по методу самосогласованного поля с учетом релятивистских эффектов с использованием уравнений Дирака. В расчет включались фазовые сдвиги с орбитальным моментом вплоть до четырех для всех типов атомов. Единственным параметром остается набор MT радиусов.

Ранее были предложены различные способы выбора MT радиусов. Некоторые авторы рекомендуют использовать MT сферы, касающиеся в точке пересечения потенциалов, вдоль направлений, соединяющих ближайшие атомы, или минимизирующие скачок потенциала в случае многоатомных соединений. В других случаях, наилучшие результаты были получены при использовании усредненных значений между ионными и атомными (ковалентными) радиусами. Другой критерий, использующий касающиеся MT сферы, минимизирует полный электронный заряд, находящийся в межсферной области. Существует также критерий Нормана, который сейчас широко используется. В настоящем комплексе программ

**Таблица 1.** Структура кластера атомов, окружающих центральный поглощающий атом кислорода в кристалле  $\text{UO}_2$ 

Номер сферы	Атом	Число атомов в сфере	Радиус сферы (Å)
1	U	4	2.367
2	O	6	2.734
3	O	12	3.866
4	U	12	4.534
5	O	8	4.735

**Таблица 2.** Muffin-tin радиусы  $R_{mt}$  и muffin-tin константы  $V_0$  (ноль энергетической шкалы находится на уровне вакуума).

Атом	$R_{mt}$ (Å)	$V_0$ (eV)
O	0.77	-22.24
U	1.40	-21.62

минимизируется среднее значение расхождений потенциалов, усредненных в области между МТ сферой и сферой Вигнера–Зейца (под сферой Вигнера–Зейца понимается сфера объема, равного объему ячейки Вигнера–Зейца). Обычно удается находить набор касающихся или почти касающихся МТ сфер, но в некоторых особых случаях (например для воспроизведения ковалентной связи, как это рекомендуют некоторые авторы) можно использовать перекрывающиеся до 10–20% МТ сферы. Такой выбор МТ радиусов осуществляется автоматически с использованием алгоритма минимизации функции. Для сопоставления теоретического спектра, полученного из парциальной плотности состояний и дипольного матричного элемента перехода, с экспериментальным спектром учитывалась функция распределения Ферми.

На всех рисунках теоретические спектры приводятся в нормализованном виде (т.е. коэффициент поглощения в относительных единицах атомного коэффициента при высокой энергии). Для получения абсолютных значений коэффициента поглощения эти нормализованные значения умножаются на соответствующее значение атомного коэффициента поглощения.

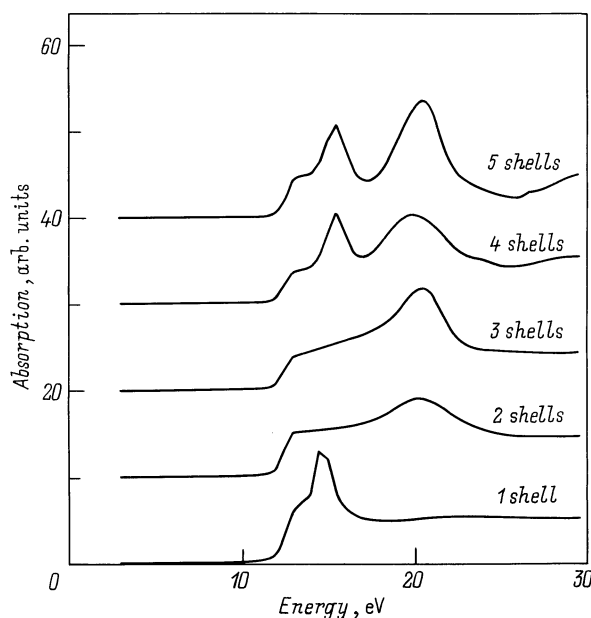
## 2. Результаты и обсуждение

Первым этапом теоретического анализа рентгеновского спектра поглощения кислорода в  $\text{UO}_2$  является выбор минимального размера кластера, окружающего поглощенный атом кислорода, который описывает все детали тонкой структуры спектра поглощения. На рис. 1 представлено сопоставление результатов теоретического расчета  $K$ -края поглощения кислорода в  $\text{UO}_2$  в зависимости от размера кластера. Разбиение кластера атомов по сферам приведено в табл. 1. Анализ результатов, приведенных на рис. 1, показывает, что три основные де-

тали тонкой структуры спектров поглощения ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) появляются только при учете как минимум четырех сфер окружения поглощающего атома. Это позволяет сделать вывод о том, что рентгеновский спектр поглощения кислорода в  $\text{UO}_2$  является результатом многократного рассеяния фотоэлектронной волны в кластере атомов большого размера (не менее 35 атомов). Необходимость учета большого числа атомов окружения является характерной для веществ с высокой степенью симметрии кристаллической решетки [10].

Результаты, приведенные на рис. 1, получены для потенциала основного состояния электронной подсистемы  $\text{UO}_2$ . В процессе рентгеновского поглощения фотоэлектрон движется в поле поглощающего иона кислорода с вакансией на внутреннем  $1s$  уровне, на которую релаксируют внешние электроны. Поэтому для сопоставления с экспериментальным спектром был выполнен расчет для релаксированного потенциала в  $Z + 1$  приближении [11]. На рис. 2,  $a, b$  проведено сопоставление теоретического спектра с экспериментальным. Как видно, спектры хорошо соответствуют по энергетическому положению основных деталей структуры. Некоторые отличия в форме спектров связаны с тем, что при расчете теоретического спектра нами не были учтены факторы, приводящие к уширению спектра, а именно: конечное время жизни "дырки", длина свободного пробега фотоэлектрона, экспериментальное разрешение.

В дипольном приближении рентгеновский коэффициент поглощения  $a(E)$  для  $K$ -края кислорода пропорционален произведению квадрата дипольного матричного элемента вероятности перехода и плотности свободных

**Рис. 1.** Вероятность перехода в области рентгеновского  $K$ -края поглощения кислорода в  $\text{UO}_2$ , рассчитанная для кластеров различного размера.

$p$ -состояний кислорода [11], т. е.

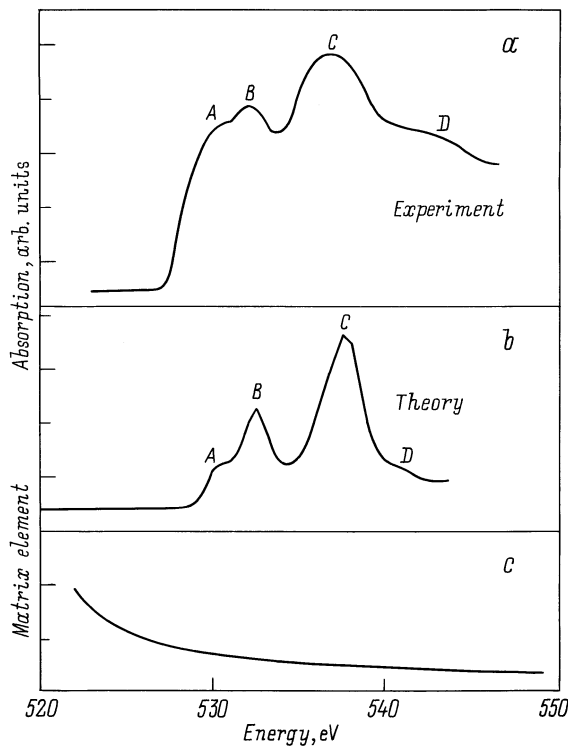
$$a(E) \sim |m_L(E)|^2 N_p^0(E).$$

Здесь  $N_p^0(E)$  — парциальная плотность свободных  $p$ -состояний кислорода;

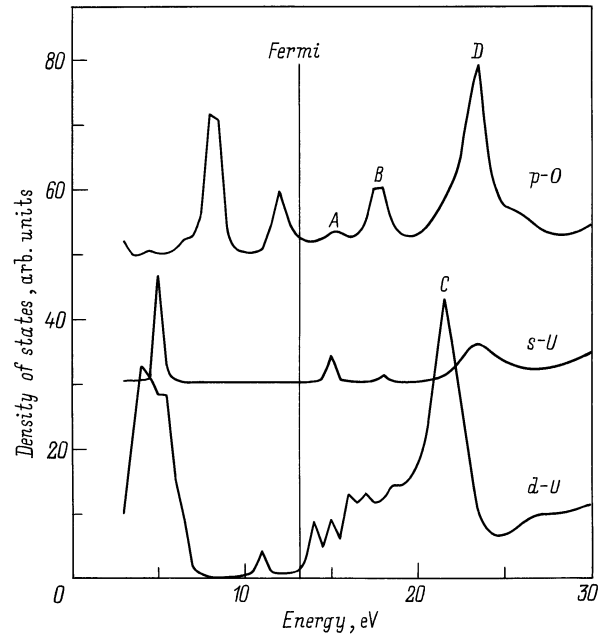
$$m_L(E) = \frac{\int dr \Phi_1(r, E) \Delta(r) \Psi_c(r)}{[\int dr \Phi_1^2(r, E)]^{1/2}}$$

— нормализованный дипольный матричный элемент перехода, где  $\Phi_1(r, E)$  — решение радиального уравнения Шредингера относительно энергии  $E$  для МТ потенциала ( $l = 1$  для  $K$ -edge),  $\Delta(r)$  — оператор электронно-фотонного взаимодействия,  $\Psi_c(r)$  — волновая функция остоного  $K$ -уровня.

На рис. 2,  $c$  показан матричный элемент вероятности перехода как функция энергии рентгеновского кванта. Его слабая зависимость от энергии фотона показывает, что экспериментальный спектр поглощения должен достаточно хорошо воспроизводить зависимость плотности свободных  $p$ -состояний кислорода от энергии в зоне проводимости  $UO_2$ . Следовательно, результаты, полученные из анализа зависимости коэффициента поглощения кислорода от размера кластера атомов (см. рис. 1), свидетельствуют о том, что и такая



**Рис. 2.** Сопоставление экспериментального спектра рентгеновского поглощения в области  $K$ -края кислорода [7] ( $a$ ) с результатом теоретического расчета ( $b$ ) методом полного многократного рассеяния, выполненного в настоящей работе для кластера из пяти сфер (см. табл. 1).  $c$  — зависимость квадрата матричного элемента вероятности перехода от энергии рентгеновского кванта. Все спектры приводятся в относительных единицах.



**Рис. 3.** Парциальные плотности электронных состояний  $UO_2$ . Вертикальная линия отмечает ориентировочное положение уровня Ферми.

специфическая характеристика электронной подсистемы твердого тела как плотность свободных электронных состояний в зоне проводимости  $UO_2$  в основных деталях формируется в кластере аналогичного размера (порядка 40 атомов).

Наблюдаемое согласие теоретического спектра с экспериментальным свидетельствует об адекватности использованной схемы построения кристаллического потенциала для описания электронной структуры  $UO_2$ . С использованием того же потенциала был проведен расчет  $s$ - и  $d$ -состояний урана. Совместный анализ формы рассчитанных плотностей электронных состояний приведен на рис. 3. Видно, что состояния ниже уровня Ферми (вершина валентной зоны) имеют в основном  $p$ -симметрию кислорода, а в нижней части зоны проводимости состояния имеют смешанный характер. В области  $A$  и  $B$   $p$ -состояния кислорода гибридируются с состояниями урана, а в области  $C$  наблюдается своеобразное резонансное взаимодействие локализованных  $d$ -состояний урана с делокализованными  $p$ -состояниями кислорода и  $s$ -состояниями урана, а именно  $d$ -состояния урана выталкивают из этой области  $p$ -состояния кислорода и  $s$ -состояния урана. В области свободных состояний такой эффект наблюдался нами ранее при исследовании рентгеновских спектров поглощения  $LaFeO_3$  [12] и ортоферритов [13]. Для области заполненных электронных состояний аналогичный эффект наблюдался для целого ряда соединений [14] и получил название  $s(p)-d$  резонанс.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие выводы.

1) Тонкая структура  $K$ -края рентгеновского поглощения кислорода является крайне чувствительной к особенностям распределения электронной плотности свободных состояний в зоне проводимости  $UO_2$ . Таким образом, данная методика является весьма перспективной для изучения электронной структуры содержащих кислород соединений актинидов.

2) Электронная плотность свободных состояний в зоне проводимости  $UO_2$  может быть описана полным многократным рассеянием фотоэлектронной волны внутри атомного кластера большого размера (в данном случае порядка 40 атомов).

3) Свободные  $p$ -состояния кислорода гибридизованы с  $s$ -состояниями урана у дна зоны проводимости  $UO_2$ , в то время как  $d$ -состояния урана взаимодействуют с  $p$ -состояниями кислорода специфическим образом, при котором локализованные  $d$ -состояния выталкивают делокализованные  $p$ -состояния кислорода за пределы энергетического интервала, в котором они располагаются.

## Список литературы

- [1] Actinides-93 Conference Proceeding / Ed. by D.L. Clark, D.E. Hobart, J. Fuger. Elsevier (1994).
- [2] M. Koga, W. Liu, M. Dolg, P. Fulde. Phys. Rev. **57**, 10 648 (1998).
- [3] S.L. Molodtsov, J. Boysen, M. Richter. Phys. Rev. **B57**, 13 241 (1998).
- [4] J. Petiau, G. Calas, D. Petitmaire, A. Bianconi. Phys. Rev. **B34**, 7350 (1986).
- [5] J. Guo, D.E. Ellis, E. Apl, L. Soderholm, G.K. Shenoy. Phys. Rev. **B39**, 6125 (1989).
- [6] G. Kalkowski, G. Kaindl, W.D. Brewer, W. Krone. Phys. Rev. **B35**, 2667 (1987).
- [7] F. Jollet, T. Petit, S. Gota, N. Thromat, M. Gautier–Soyer. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 9 393 (1997).
- [8] S. Della Long, A.V. Soldatov, M. Pompa, A. Bianconi. Comput. Materials Science. **4**, 199 (1995).
- [9] R.W. Wyckoff. Crystal Structure Interscience, N. Y. (1963). 365 p.
- [10] A.V. Soldatov, T.S. Ivanchenco. AIP Press, N. Y. (1997). P. 737.
- [11] A. Bianconi. X ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. R. Prinz & D. Koningsberger, Wiley. N. Y. (1989).
- [12] A.V. Soldatov, N.A. Povahzynaja, G.E. Yalovega. J. Phys. (France) **7**, C2–517 (1997).
- [13] A.V. Soldatov. Solid State Commun. **97**, 53 (1996).
- [14] E.P. Domashevskaya, V.A. Terechov. Phys. Stat. Sol. (b) **105**, 121 (1981).