френкелевских центрах, энергетически расположенных в запрещенной зоне нитрида кремния. Наблюдаемое изменение спектрального распределения ЭЛ при деградации структур $Si—Si_3N_4$ указывает на уменьшение эффективной глубины пул-френкелевских центров, происходящее в процессе полевой деградации исследуемых структур.

Авторы приносят благодарность В. В. Булавинову за полезные замечания, высказанные при обсуждении результатов данной работы.

Литература

[1] *Васильев В. В., Есаев Д. Г., Синица С. П.* ЖТФ, 1982, т. 52, № 4, с. 795—796.
[2] *Гриценко В. А., Пундур П. А.* ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1560—1562.
[3] *Тарантов Ю. А., Булавинов В. В., Коноров П. П., Барабан А. П.* Поверхность, 1982, № 6, с. 34—41.
[4] *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию 5 июля 1984 г.

УДК 535.343

Физика твердого тела, том 27, в. 1, 1985
Solid State Physics, vol. 27, № 1, 1985

КВАЗИАТОМНЫЙ ХАРАКТЕР ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРИДОВ АТОМОВ II ПЕРИОДА

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, И. В. Кондратьева, Т. М. Зимкина

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, являющейся важным источником информации о рельефе потенциала изучаемого объекта [1, 2]. В формировании деталей этой структуры основную роль играют эффекты рассеяния выбитого из остовной оболочки атома электрона на атомах ближайшего окружения, поэтому при описании спектрального хода интенсивности процесса поглощения в области порога ионизации обычно с хорошей точностью можно ограничиться рассмотрением переходов электрона из внутренней оболочки на систему возбужденных состояний кластера AX_n (где A — атом, поглотивший квант, X — атомы первой координационной сферы). Такой подход, например, позволяет достаточно надежно воспроизвести в расчете основные детали экспериментальных спектров поглощения атомов III периода в соединениях с фтором [3, 4]. В этом случае система возбужденных рентгеновских состояний в дискретной области спектра определяется свободными $3s$- и $3p$-состояниями атома A, а резонансы в континууме связаны с резонансом формы в сечении поглощающего атома.

Подобная интерпретация деталей спектров поглощения сохраняется и для соединений с фтором атомов начала первого переходного периода [5, 6]. Что же касается спектров соединений атомов II периода (таких как, например, LiF, BeF_2, M_2BeF_4, BF_3, MBF_4, CF_4, через M здесь обозначен внесферный катион с зарядом $+1$), то в настоящий момент не существует единого представления о механизмах формирования возбужденных состояний и об особенностях проявления этих состояний в рентгеновских спектрах.

Основная цель данной работы — предложить общую интерпретацию тонкой структуры K-спектров фотопоглощения атомов Li, Be, B и C в вышеперечисленных соединениях.

Исследование спектрального хода сечения поглощения для электронов K-оболочки атомов II периода (Li, Be, B и C) в соединениях с фтором было проведено в кластерном (AX_n) приближении (LiF_6^{5-}, BeF_4^{2-}; BF_4^- и CF_4). Из общих соображений ясно, что различия в припороговой структуре указанных спектров поглощения будут определяться изменениями, происходящими в эффективном потенциале (ЭП) атома A в кластере (AX_n) при переходе от LiF_6^{5-} к CF_4. Такой ЭП можно записать в виде [7, 8]

$$V_A^{\vec{r}}(\mathbf{r}) = v_A(\mathbf{r}) + W_A(\mathbf{r}),$$

где $v_A(\mathbf{r})$ — потенциал атома A, $W_A(\mathbf{r})$ — потенциал внешнего поля, создаваемого соседними атомами. Характерной особенностью профиля $V_A(\mathbf{r})$ в перечисленных кластерах (LiF_6^{5-}, BeF_4^{2-}, BF_4^- и CF_4) является возникновение потенциального барьера (рис. 1), природа которого связана с резким изменением градиента экранирования ядра атома A электронами атомов окружения.

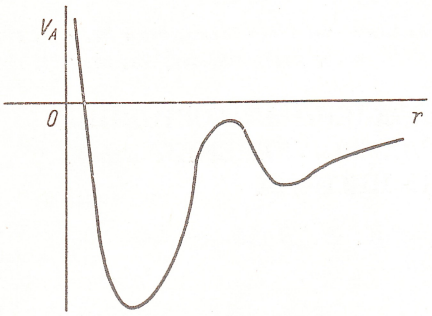


Рис. 1. Ход эффективного потенциала $V_A(r)$.

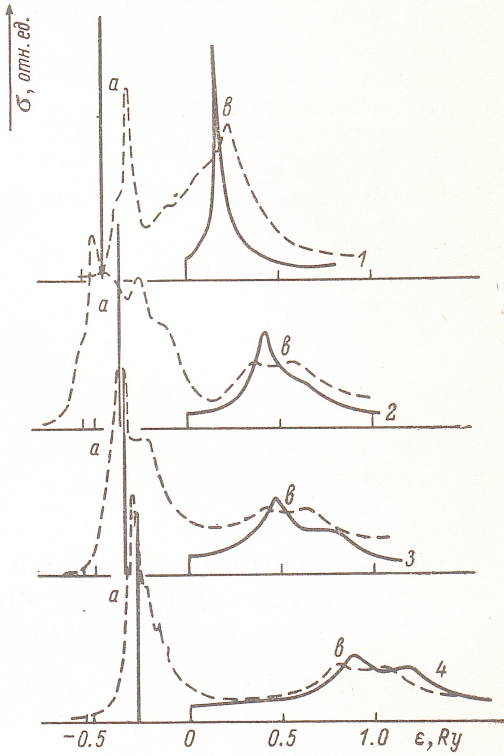


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные в AX_n-кластерном приближении K-спектры поглощения атомов Li (*1*), Be (*2*), B (*3*), C (*4*) в соединениях LiF, K_2BeF_4, KBF_4 и CF_4.

Результаты расчета — сплошная линия, эксперимент — штриховая. По вертикальной оси отложено сечение поглощения в отн. ед., по горизонтальной оси — энергия фотоэлектрона в Ry

Рассмотрим поведение ЭП вдоль изучаемого ряда. С одной стороны, с ростом заряда ядра атома A мощность внутренней ямы ЭП должна увеличиваться, а, с другой стороны, мощность внутренней ямы должна уменьшаться, поскольку происходит сжатие радиуса атома A.[1] Чтобы определить, какой из двух эффектов преобладает, нами были рассчитаны фазы рассеяния электрона на потенциале атома A в перечисленных кластерах.

Согласно расчетам (расчет проводился для интервала энергий электрона 0—3 Ry) величина фазы уменьшается в направлении от лития в LiF к углероду в CF_4. Поскольку разность в величине фаз нигде не превышает π, то можно утверждать, что мощность внутренней ямы в ЭП также уменьшается к CF_4. В этом случае следует ожидать уменьшения локализации $3p$-состояний атома A внутри остова по мере увеличения порядкового номера атома в исследуемом ряду кластеров AX_n. В спектре, согласно [10], это должно проявляться в смещении соответствующей полосы поглощения в область непрерывного спектра, увеличении ее ширины и уменьшении ее интенсивности.

Нами были выполнены расчеты сечений фотопоглощения K-оболочек Li, Be, B и C в кластерах LiF_6^{5-}, BeF_4^{2-}, BF_4^- и CF_4 методом рассеянных волн $X\alpha$

[1] Величина межатомного расстояния Li—F, Be—F, B—F и C—F равна соответственно 4.02, 3.02, 2.78, 2.64, ат. ед. [9]. Радиусы атомов Li, Be, B и C в этих соединениях оказываются равными 2.35, 1.68, 1.61 и 1.35 ат. ед.

результаты которых представлены на рис. 2. На этом же рисунке приведены соответствующие экспериментальные спектры фотопоглощения LiF [11], K_2BeF_4 [12], KBF_4 [12] и CF_4 [13].

Согласно [14], структура LiK-спектра поглощения фрагмента LiF_6^{5-} определяется преимущественно переходами 1*s*-электрона в состояния, близкие к 2*p*- и 3*p*-состояниям поглощающего атома. Такая интерпретация хорошо согласуется с результатами работ [11, 15, 16], посвященных исследованию *K*-спектров поглощения лития в кристалле LiF.

Основные детали экспериментальных спектров (полосы *a* и *b*) (рис. 2) хорошо воспроизводятся рассчитанными кривыми.[2] Длинноволновая полоса *a* всюду, как и в спектре лития в LiF, может быть сопоставлена с переходом в возбужденное состояние, сформированное в основном из 2*p*-функций атома *A*.

Рассмотрим изменения полосы *b*. Ее интенсивность при переходе от спектра свободного иона Li^+ к LiF_6^{5-} увеличивается [10] и далее, начинает уменьшаться в направлении к CF_4 (рис. 2). При этом соответствующее состояние из дискретного спектра переходит в континуум и становится квазистационарным, ширина которого растет при переходе от спектра LiF_6^{5-} к BeF_4^{2-} и далее к CF_4. Принимая во внимание, что, согласно [10], аналогичное поведение интенсивности $1s \rightarrow 3p$-перехода в центральном атоме наблюдается для модельной системы $Li^+—F_6$ при сжатии межатомного Li—F расстояния и что изменения ЭП такой модельной системы имитируют изменения ЭП в ряду кластеров $LiF_6^{5-}\ldots CF_4$, можно интерпретировать полосу *b* во всех рассмотренных спектрах как «след» 3*p*-состояния атома *A*. В то же время при переходе от кластера LiF_6^{5-} к CF_4 рассчитанная форма волновой функции фотоэлектрона с энергией, близкой к энергии максимума полосы *b*, приближается к функции свободного электрона. Это позволяет также связывать эту полосу с первым максимумом протяженной тонкой структуры изучаемых спектров. Такой вывод согласуется, например, в случае *K*-спектра поглощения углерода в молекуле CF_4 с результатами [13].

Таким образом, проведенный выше анализ позволяет связать основные детали припороговой структуры спектров фотопоглощения атомов II периода в соединениях с фтором с переходами 1*s*-электрона в квазиатомные состояния кластера AX_n, сформированные в основном из 2*p*- и 3*p*-состояний ионизуемого атома, а изменения в этой структуре — с изменением локализации электронной плотности 3*p*-состояний, вызванной действием атомов окружения.

Литература

[1] EXAPS for inorganic systems. Proceed. of the Duresbury Study Weekend. Ed. C. D. Garner, S. S. Hasnain 28—29, March, 1981.
[2] *Pendry J. B.* Commun. Sol. St. Phys., 1983, vol. 10, № 4, p. 219—231.
[3] *Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М.* Опт. и спектроск., 1982, т. 52, № 2, с. 231—236.
[4] *Павлычев А. А., Виноградов А. С.* ФТТ, 1981, т. 23, № 12, с. 3564—3569.
[5] *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Ипатов В. М., Онопко Д. Е., Павлычев А. А., Титов С. А.* ФТТ, 1982, т. 24, № 5, с. 1417—1422.
[6] *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Ипатов В. М., Павлычев А. А., Сивков В. Н.* ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 400—405.
[7] *Adams W. H.* J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, № 9, p. 2009—2018.
[8] *Абаренков И. В., Антонова И. М.* В сб.: Вопросы теории атома. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983, в. 2, с. 10—28.
[9] *Наран-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Академия, 1969. 450 с.
[10] *Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В.* ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3678.
[11] *Лукирский А. П., Ершов О. А., Зимкина Т. М., Савинов Е. П.* ФТТ, 1966, т. 8, № 6, с. 1787—1793.
[12] *Духняков А. Ю.* Автореф. канд. дис. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.
[13] *Brown F. C., Bachrach R. Z., Bianconi A.* Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 54, № 2, p. 425—429.
[14] *Павлычев А. А., Виноградов А. С., Онопко Д. Е., Титов С. А.* ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1555—1558.

[2] Собственная структура длинноволновой полосы *a* в спектрах BeF_4^{2-} и BF_4^- связана, по-видимому, с искажением тетраэдрической симметрии первой координационной сферы и с влиянием следующих ближайших координационных сфер [12].

[15] *Pantelides S. T.* Phys. Rev. B, vol. 11, № 6, p. 2391—2411.
[16] *Milgram A., Givens M. P.* Phys. Rev., 1962, vol. 125, № 4, p. 1506—1515.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакц
6 июля 1984 г.

УДК 538.50

Физика твердого тела, том 27, в. 1, 19
Solid State Physics, vol. 27, № 1, 19

НАБЛЮДЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ПРИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В $EuCrO_3$

Е. И. Головенчиц, В. А. Санина

При исследовании индуцированного оптической накачкой магнитного ф
зового перехода в $EuCrO_3$ было обнаружено, что в случае, когда мощность н
качки недостаточно велика, в образце возникают и стабильно сосуществуе
макроскопические области «старой» (Φ_0, ионы Eu^{3+} в состоянии $^7F_0$) и «новой
(Φ_1, ионы Eu^{3+} в состоянии $^7F_1$) фаз [1]. Этот вывод был сделан на основани
данных резонансных измерений: сигналы однородного антиферромагнитно
резонанса, соответствующие фазам Φ_0 и Φ_1, наблюдались одновременно и пра
тически не меняли своей интенсивности в течение всего времени наблюдени
пока поддерживалась низкая температура. Отсюда можно было заключить, ч
объемы областей кристалла, занятые каждой из фаз, постоянны, т. е. за врем
наблюдения не происходит спонтанного прорастания одной из фаз внутрь др
гой и между ними существует стабильная граница. Наличие двух фаз обнаруж
валось на эксперименте всегда при накачке толстых ($h > 0.3$ мм) образцо
В случае же тонких ($h \leqslant 0.2$ мм) образцов, — лишь если мощность накач
была недостаточно велика.

Объяснение сосуществования фаз, приведенное в [1], состояло в том, ч
при большом коэффициенте поглощения из-за экспоненциального затухани
интенсивности света по глубине образца при заданной мощности накачки лип
в слое определенной толщины возможно образование метастабильных класт
ров, увеличение концентрации которых в процессе накачки и приводит к пер
ходу. В той же части кристалла, в которой интенсивность света недостаточн
долгоживущих кластеров не возникает, и эта часть кристалла после выключ
ния накачки приходит в исходное состояние. Такая ситуация существенн
отличается от той, которая имеет место при обычных фазовых переходах, пр
исходящих в однородных условиях, когда зародыши новой фазы возникают
счет термических флуктуаций и равновероятно во всем объеме. Обычно ма
симальный барьер связан с образованием критического зародыша. Для терм
возбужденного зародыша критического размера вероятность увеличения е
размеров превышает вероятность распада, и в результате процесс формиров
ния новой фазы развивается во всем объеме образца [2]. В нашем же случ
макроскопический метастабильный зародыш новой фазы Φ_1 возникает за сч
оптической накачки. Вероятность его зарождения за счет термических флукту
ций ничтожна — велик энергетический барьер. Таким образом, несмотр
на макроскопические размеры метастабильного зародыша, он не являет
критическим, так как увеличения его размера за счет одиночных термовозбуж
денных ионов (вероятность таких процессов отлична от нуля) не может прои
ходить. Дело в том, что метастабильным является замкнутый кластер, в которо
число обменных связей на ион максимально [1]. Присоединение одного ио
Eu^{3+} ($^7F_1$) к замкнутому кластеру увеличивает его энергию. Поэтому вероя
ность релаксации этого «лишнего» одиночного иона велика. Уменьшение эне
гии метастабильного кластера при его укрупнении может произойти лишь пр
термовозбуждении минимум четырех ближайших соседей Eu^{3+} ($^7F_1$). Вероя