

УДК 538.915
ББК В31

*А. А. Сидоров, В. Е. Холодовский, Е. А. Кульченков,
А. В. Щелоков, К. В. Канайкина
г. Брянск, Россия*

Распределение электронной плотности и динамика кристаллической решетки фторида лития по рентгенографическим данным

В настоящей работе определены рентгенографическим методом распределение электронной плотности, радиусы ионов, динамические характеристики кристаллической решетки фторида лития и характеристические температуры Дебая для подрешеток Li и F.

Ключевые слова: фторид лития, электронная плотность, среднее квадратичное смещение, характеристическая температура Дебая.

*A. A. Sidorov, V. Ye. Kholodovsky, Ye. A. Kulchenkov,
A. V. Shchelokov, K. V. Kanaykina
Bryansk, Russia*

The Distribution of Electron Density and Lattice Dynamics of Lithium Fluoride on X-ray Data

The authors of the paper using X-ray identified electron density distribution, the radii of the ions, the dynamic characteristics of the crystal lattice of lithium fluoride and the characteristic Debye temperatures of the sublattices of Li and F.

Keywords: lithium fluoride, the electron density, mean square displacement, the characteristic Debye temperature.

Ранее [2; 4] нами была отработана методика расчета распределения электронной плотности (РЭП) в монокристаллических кристаллах с ковалентными связями по экспериментальным данным интенсивности рассеяния рентгеновских лучей атомами кремния и алмаза. Было показано, что на границах атомов в основных кристаллографических направлениях электронная плотность не обращается в ноль, т.е. между атомами наблюдаются электронные «мостики».

Целью настоящей работы является определение РЭП и среднее квадратичных смещений в бинарном ионном кристалле. В качестве объекта исследования был взят ионный кристалл LiF со структурой NaCl. Фторид лития широко используется в оптических приборах ультрафиолетовой и инфракрасной области, высокоэффективных лазерах. Физические свойства LiF достаточно хорошо изучены и приведены в справочниках. Однако в литературе отсутствуют сведения о динамике кристаллической решетки и распределении электронной плотности этого химического соединения.

1. Распределение электронной плотности. Одной из главных проблем при определении распределения электронной плотности является нахождение атомно-рассеивающего фактора f , связанного со структурным фактором F_{hkl} и, соответственно, интегральной интенсивностью дифракционных максимумов и интенсивностью первичного пучка. Экспериментальное значение структурного фактора определялось из выражения:

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{32\pi r^2 I_{hkl} \Delta\vartheta}{I_0 \lambda^3 h w} \left(\frac{mc^2}{e^2} \right)^2 \frac{V \mu}{P_0 \Psi(\vartheta) p},$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка, λ – длина волны рентгеновского излучения, h – высота приемной щели, w – ширина приемной щели, r – расстояние от образца до детектора, μ – линейный коэффициент поглощения исследуемого вещества, P_0 – поляризационный фактор, $P_0 = 0,5(1 + \cos^2 2\vartheta)$, p – фактор повторяемости, V – объем элементарной ячейки, ϑ – угол брегговского рассеяния, $\Delta\vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$, $\Psi(\vartheta) = (\sin^2 \vartheta \cos \vartheta)^{-1}$ – геометрический множитель, I_{hkl} – интегральная интенсивность рефлекса.

Основные параметры исследованных рефлексов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Угловое положение ϑ , интегральная интенсивность разрешенных рефлексов I_{hkl} , значения фактора повторяемости p , структурного множителя F и экспериментально полученного структурного фактора F_{hkl} для кристалла LiF

hkl	ϑ_0	p	$ F ^2$	I_{hkl}	$ F_{hkl} ^2$
111	19,33	8	$16(f_1 - f_2)^2$	240,91	45,06
200	22,49	6	$16(f_1 + f_2)^2$	895,81	313,42
220	32,74	12	$16(f_1 + f_2)^2$	182,72	74,46
311	39,36	24	$16(f_1 - f_2)^2$	41,65	12,11
222	41,49	8	$16(f_1 + f_2)^2$	36,51	34,46
400	49,94	6	$16(f_1 + f_2)^2$	40,65	57,87
331	56,48	24	$16(f_1 - f_2)^2$	15,88	5,15
420	58,82	24	$16(f_1 + f_2)^2$	61,71	18,72
422	69,57	24	$16(f_1 + f_2)^2$	56,81	10,79

При расчете РЭП в ионном кристалле LiF, содержащем два сорта атомов, из экспериментальных значений интегральных интенсивностей определялись величины атомно-рассеивающих факторов f_1 и f_2 для каждого элемента в отдельности. Как видно из таблицы, структурный множитель в зависимости от hkl принимает значения $16(f_1 - f_2)^2$ или $16(f_1 + f_2)^2$. Из экспериментально полученных величин структурного фактора F_{hkl} были построены зависимости $(f_1 + f_2)$, $(f_1 - f_2)$ от $\sin \theta/\lambda$, как показано на рис. 1.

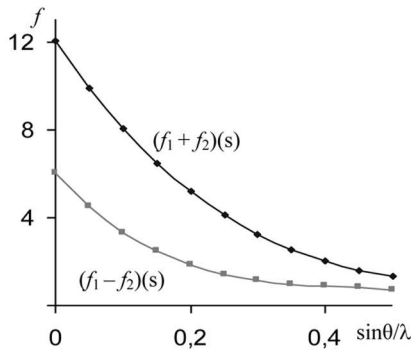


Рис. 1.

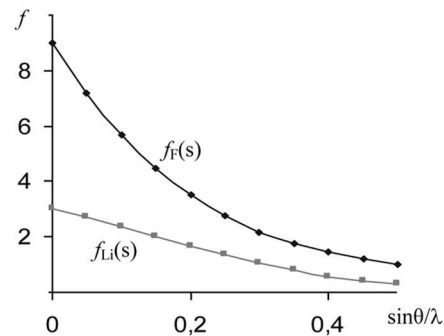


Рис. 2

Кривые аппроксимировались полиномом третьей степени. Атомно-рассеивающие факторы для Li и F определялись по формулам:

$$f_F(s) = \frac{(f_1 + f_2) + (f_1 - f_2)}{2}, \quad (1)$$

$$f_{Li}(s) = \frac{(f_1 + f_2) - (f_1 - f_2)}{2}, \quad (2)$$

где значения $(f_1 + f_2)$ и $(f_1 - f_2)$ брались из сглаженных кривых при соответствующих значениях вектора рассеяния $|s| = \sin \theta/\lambda$. Графики зависимостей (1) и (2) приведены на рис. 2.

Построение карты РЭП в кристалле LiF производилось с использованием полученной нами ранее формулы [2]:

$$\rho(R) = \frac{z_1}{4\pi^2 a \alpha_1^2} \sum_{j=1}^8 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \frac{e^{-\frac{a}{\alpha_1} A_j}}{A_j} + \frac{z_2}{4\pi^2 a \alpha_2^2} \sum_{j=1}^8 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \frac{e^{-\frac{a}{\alpha_2} A_j}}{A_j} + \frac{z_3}{4\pi^2 a \alpha_3^2} \sum_{j=1}^8 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \frac{e^{-\frac{a}{\alpha_3} A_j}}{A_j}.$$

Коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ находились из уравнений (3) и (4), которые аппроксимировали атомно-рассеивающие факторы Li и F:

$$f_F = \frac{2}{1 + s^2\alpha_1^2} + \frac{2}{1 + s^2\alpha_2^2} + \frac{5}{1 + s^2\alpha_3^2}, \quad (3)$$

$$f_{Li} = \frac{1}{1 + s^2\alpha_1^2} + \frac{1}{1 + s^2\alpha_2^2} + \frac{1}{1 + s^2\alpha_3^2}. \quad (4)$$

Расчеты РЭП производились с помощью специально разработанного нами программного обеспечения.

Границы атомов выбирались из условия равенства минимальных значений электронных плотностей для первого и второго сорта атомов. На рис.3 показано распределение электронной плотности в кристалле LiF в плоскости (100). На изоэлектронных линиях указаны её значения в единицах $\text{эл}/\text{Å}^3$. Как видно из карты, оболочки ионов F перекрываются между собой при значении электронной плотности, равной $0,15 \text{ эл}/\text{Å}^3$, у катионов Li такого перекрытия не наблюдается. Определенные по карте радиусы атомов составили для F - $1,31\text{Å}$, Li - $0,75\text{Å}$, что находится в хорошем соответствии с литературными данными.

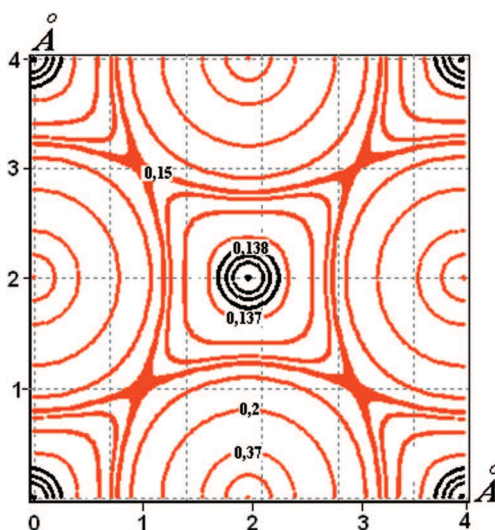


Рис.3. Карта распределения электронной плотности в кристалле LiF в плоскости (100)

2. Определение среднеквадратичных смещений атомов. Рентгенографические измерения в интервале температур 4,2–310 К проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием низкотемпературной камеры, разработанной в нашей лаборатории [5]. Исследовались интегральные интенсивности двух дифракционных максимумов I_T с индексами (331) и (420) в области температур от гелиевых ($T = 4,2 \text{ К}$) до комнатных. Структурные множители этих рефлексов равны соответственно $|\mathbf{F}|_{331}^2 = 16(f_{Li} - f_F)^2$ и $|\mathbf{F}|_{420}^2 = 16(f_{Li} + f_F)^2$, где f_{Li} и f_F – атомно-рассеивающие факторы лития и фтора.

Методика измерения интегральных интенсивностей и структурных факторов описаны в работах [1; 3], при этом получена система уравнений

$$\left(\frac{I_T}{I_{4,2}}\right)_{331} = \frac{\left[f_F \exp(-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_F^2}) - f_{Li} \exp(-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_{Li}^2})\right]^2}{(f_F - f_{Li})^2},$$

$$\left(\frac{I_T}{I_{4,2}}\right)_{420} = \frac{\left[f_{Li} \exp(-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_{Li}^2}) + f_F \exp(-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_F^2})\right]^2}{(f_{Li} + f_F)^2},$$

где $\overline{u_F^2}$ и $\overline{u_{Li}^2}$ среднеквадратичные смещения атомов F и Li соответственно.

Поскольку $s_1 \approx s_2$, решение данной системы имеет вид

$$\overline{u_F^2} = -\frac{1}{16\pi^2 s^2} \left[\ln \left(\sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{T \rightarrow 0}}\right)_{331}} (f_F - f_{Li}) + \sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{T \rightarrow 0}}\right)_{420}} (f_{Li} + f_F) \right) - \ln(2f_F) \right], \quad (5)$$

$$\overline{u_{Li}^2} = -\frac{1}{16\pi^2 s^2} \left[\ln \left(\sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{T \rightarrow 0}}\right)_{420}} (f_F + f_{Li}) - \sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{T \rightarrow 0}}\right)_{331}} (f_F - f_{Li}) \right) - \ln(2f_{Li}) \right]. \quad (6)$$

На рис. 4 приведены температурные зависимости интегральных интенсивностей дифракционных максимумов (331) и (420). Из графиков видно, что интенсивность с ростом температуры убывает по линейному закону. По формулам (5), (6) были определены среднеквадратичные смещения атомов Li и F отдельно по ионам. Зависимости $\overline{u_{Li}^2}(T)$ и $\overline{u_F^2}(T)$ приведены на рис. 5. Более тяжелые атомы фтора имеют меньшие значения среднеквадратичного смещения.

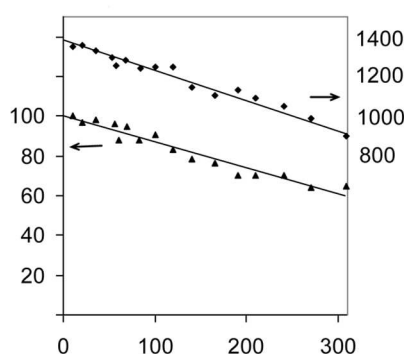


Рис. 4. Зависимость интегральных интенсивностей дифракционных максимумов (331) и (420)

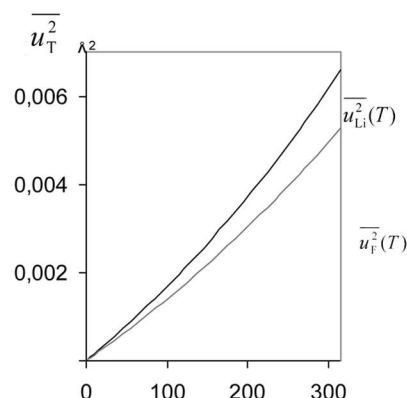


Рис. 5. Зависимость среднеквадратичного смещения ионов Li и F от температуры

По формуле

$$\overline{u_T^2} = \frac{3h^2}{4\pi^2 mk\theta_D} \frac{\Phi(x)}{x},$$

приведенной в работах [3; 6], были определены характеристические температуры Дебая θ_D подрешеток F и Li при 305 К, которые равны соответственно 544 К и 744 К. Их усредненное значение оказалось сравнительно близким с калориметрическими данными.

Список литературы

1. Вейс В. Физика твердого тела. М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
2. Кульченков Е. А., Сидоров А. А. Распределение электронной плотности и потенциала по данным упругого рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах со структурой алмаза // Вестник БГТУ, 2007. №2. С. 118-123.
3. Кульченков Е. А. Структурный множитель и атомно-рассеивающий фактор кремния / дис. ... магистра. Брянск, 2001. 76 с.
4. Сидоров А. А., Холодовский В. Е., Кульченков Е. А., Бавкунов М. А., Авдащенко Д. В., Малофеев С. Е. Исследование импульсного распределения электронов в углероде по комптоновским профилям // Вестник БГТУ, 2009. №3. С. 165-170.
5. Сидоров А.А. Тепловое расширение, среднеквадратичные смещения и ангармонизм колебаний атомов Si, BN β , GaP и твердых полупроводниковых растворов систем (JnP)x(JnAs)1-x, (GaAs)x(JnAs)1-x в области 7 – 310 К по рентгенографическим данным / дисс. ... канд. физ.-мат.наук. Брянск, 1987. 224 с.
6. Сирота Н. Н., Сидоров А. А. Определение температурной зависимости теплоемкости и характеристической температуры Si, GaP, InAs по интенсивности брегговских рефлексов в области температур 7 – 310 К // Доклады академии наук СССР, 1988. №5. Т. 303. С. 1123-1126.

Рукопись поступила в редакцию 14 апреля 2011 г.