

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

© 2014 А.А. Сидоров¹, В.Е. Холодовский¹, Е.А. Кульченков²

¹ Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского

² Брянский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.12.2013

В данной работе определены рентгеновским методом распределение электронной плотности и среднеквадратичные смещения ионов в кристаллических решетках фторида лития и натрия.

Ключевые слова: фторид лития, фторид натрия, электронная плотность, среднеквадратичное смещение.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распределения электронной плотности и динамики кристаллической решетки в ионных кристаллах рентгенографическим методом имеет свои особенности в плане обработки экспериментальных данных. Это связано с наличием в кристаллической решетке двух сортов атомов с разными атомно-рассеивающими факторами (АРФ) и координатами, что приводит к определенным трудностям по ионному разделению АРФ и построению карт электронных плотностей. В настоящей работе предложена методика разделения АРФ и построения карт электронных плотностей кристаллов фторидов лития и натрия. Определены динамические характеристики кристаллической решеток исследуемых соединений отдельно по ионам.

Ранее [1] нами была отработана методика расчета распределения электронной плотности (РЭП) в монокристаллических кристаллах с металлическими и ковалентными связями по экспериментальным данным интенсивности рассеяния рентгеновских лучей атомами лития, кремния и алмаза.

Целью настоящей работы явилось определение РЭП и среднеквадратичных смещений в бинарных ионных кристаллах. В качестве объекта исследования были взяты ионные кристаллы фторидов лития и натрия со структурой NaCl, которые нашли широкое применение в науке и технике. Фторид лития, например, используется в оптических приборах ультрафиолетовой и инфракрасной области, высокоэффективных лазерах. Физические свойства этих соединений достаточно хорошо изучены и приведены в справоч-

никах. Однако, в литературе отсутствуют сведения о динамике их кристаллической решетки и распределении электронной плотности.

1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Одной из главных проблем при определении распределения электронной плотности является нахождение атомно-рассеивающего фактора f , связанного со структурной амплитудой F_{hkl} и, соответственно, интегральной интенсивностью дифракционных максимумов и интенсивностью первичного пучка.

Экспериментальное значение структурного фактора определялось из выражения:

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

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, $P_0 = 0,5(1 + \cos^2 2\theta)$, p – фактор повторяемости, V – объем элементарной ячейки, θ – угол брегговского рассеяния, $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, $\Psi(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$

– геометрический множитель, I_{hkl} – интегральная интенсивность рефлекса [2, 3].

Основные параметры исследованных рефлексов представлены в табл. 1.

Из экспериментально полученных величин структурного фактора F_{hkl} были построены зависимости $(f_1 + f_2)$, $(f_1 - f_2)$ от $\sin \theta / \lambda$, которые показаны на рис.1 а, б.

Кривые аппроксимировались полиномом третьей степени. Атомно-рассеивающие факто-

Сидоров Александр Алексеевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики.

Холодовский Владимир Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа. E-mail: tfgubru@mail.ru

Кульченков Евгений Александрович, старший преподаватель кафедры общей физики.

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 кристаллов LiF и NaF

	hkl	θ , угловые градусы.	p	$ F ^2$	I_{hkl} , имп./сек.	$ F_{hkl} ^2$
LiF	1 1 1	19,33	8	$16(f_1 - f_2)^2$	241	45,1
	2 0 0	22,49	6	$16(f_1 + f_2)^2$	896	313,4
	2 2 0	32,74	12	$16(f_1 + f_2)^2$	183	74,5
	3 1 1	39,36	24	$16(f_1 - f_2)^2$	42	12,1
	2 2 2	41,49	8	$16(f_1 + f_2)^2$	37	34,5
	4 0 0	49,94	6	$16(f_1 + f_2)^2$	41	57,9
	3 3 1	56,48	24	$16(f_1 - f_2)^2$	16	5,2
	4 2 0	58,82	24	$16(f_1 + f_2)^2$	62	18,7
	4 2 2	69,57	24	$16(f_1 + f_2)^2$	57	10,8
NaF	1 1 1	16,85	8	$16(f_1 - f_2)^2$	22	7,0
	2 0 0	19,50	6	$16(f_1 + f_2)^2$	794	462,9
	2 2 0	28,10	12	$16(f_1 + f_2)^2$	208	138,3
	3 1 1	33,50	24	$16(f_1 - f_2)^2$	8	3,7
	2 2 2	35,15	8	$16(f_1 + f_2)^2$	44	72,3
	4 0 0	41,70	6	$16(f_1 + f_2)^2$	47	137,3
	3 3 1	46,50	24	$16(f_1 - f_2)^2$	2	1,6
	4 2 0	48,05	24	$16(f_1 + f_2)^2$	60	48,5
	4 2 2	54,60	24	$16(f_1 + f_2)^2$	45	34,5
	3 3 3	59,75	8	$32(f_1 - f_2)^2$	1	2,2

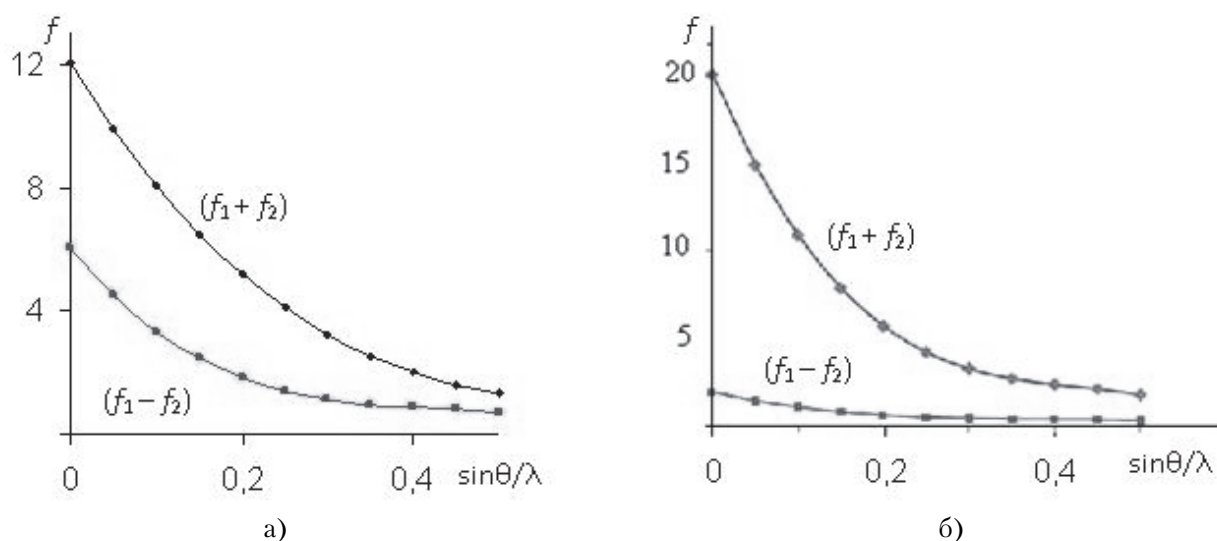


Рис. 1. Графики зависимостей $(f_1 + f_2)$, $(f_1 - f_2)$ от $\sin \theta / \lambda$:
а – для LiF, б – для NaF

ры для катионов f_K Li и Na и анионов f_A F определялись по формулам:

$$f_A(\sin \theta / \lambda) = \frac{(f_1 + f_2) + (f_1 - f_2)}{2}, \quad (1)$$

$$f_K(\sin \theta / \lambda) = \frac{(f_1 + f_2) - (f_1 - f_2)}{2}, \quad (2)$$

где значения $(f_1 + f_2)$ и $(f_1 - f_2)$ брались из сглаженных кривых при соответствующих значениях вектора рассеяния $\sin \theta / \lambda$.

На рис. 2 а, б представлены зависимости f_1 и f_2 от $\sin \theta / \lambda$, для LiF и NaF.

Построение карт РЭП в кристаллах LiF и NaF производилось с использованием полученной нами ранее [1, 2] формулы:

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

$$+ \frac{z_2}{4\pi^2 a \alpha_2^2} \sum_{j=1}^8 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \frac{e^{-\frac{a}{\alpha_2} A_j}}{A_j} +$$

$$+ \frac{z_3}{4\pi^2 a \alpha_3^2} \sum_{j=1}^8 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \frac{e^{-\frac{a}{\alpha_3} A_j}}{A_j}$$

Для кристалла LiF коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ находились из уравнений (3) и (4), которые аппроксимировали атомно-рассеивающие факторы Li и F.

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

$$f_F = \frac{2}{1 + s^2 \alpha_1^2} + \frac{2}{1 + s^2 \alpha_2^2} + \frac{5}{1 + s^2 \alpha_3^2}. \quad (4)$$

Для кристалла NaF коэффициенты b_1, b_2, b_3 на-

ходились из уравнений (5) и (6), которые аппроксимировали атомно-рассеивающие факторы Na и F.

$$f_{Na} = \frac{2}{1 + s^2 \alpha_1^2} + \frac{8}{1 + s^2 \alpha_2^2} + \frac{1}{1 + s^2 \alpha_3^2}, \quad (5)$$

$$f_F = \frac{2}{1 + s^2 \alpha_1^2} + \frac{2}{1 + s^2 \alpha_2^2} + \frac{5}{1 + s^2 \alpha_3^2}. \quad (6)$$

Расчеты РЭП производились с помощью специально разработанного нами программного обеспечения [4].

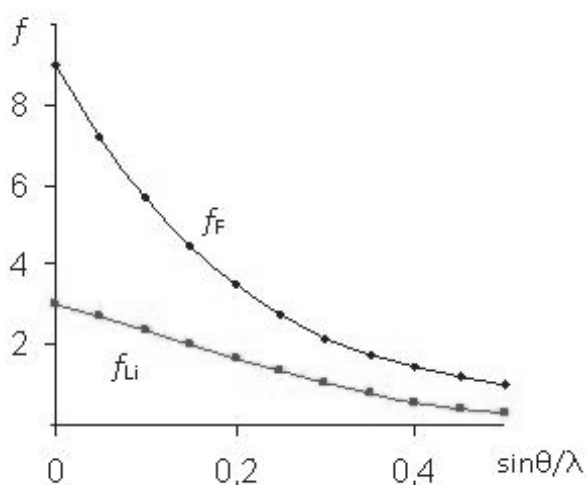
Границы атомов выбирались из условия равенства минимальных значений электронных плотностей для первого и второго сорта атомов. На рис. 3 а, б показано распределение электронной плотности в кристаллах LiF и NaF в плоскости (100). На рис. 6 показано распределение электронной плотности в кристалле NaF в плоскости (100), а на рис. 4 а, б представлены карты РЭП в плоскости (110). На изоэлектронных линиях указаны её значения в единицах $\text{эл}/\text{Å}^3$.

Как видно из карт РЭП, внешние оболочки ионов F перекрываются между собой при значении электронной плотности, равной $0,15 \text{эл}/\text{Å}^3$ в кристалле LiF и при $0,091$ в кристалле NaF, у катионов Li и Na такого перекрытия не наблюдается.

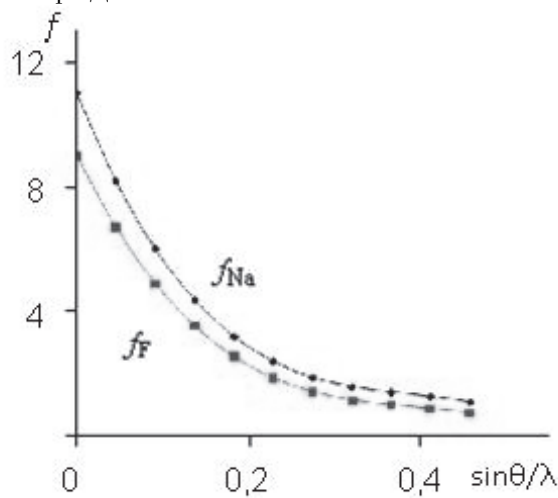
Из табл. 2 видно, что в исследованных кристаллах с большей характеристической температурой, значение электронной плотности между ближайшими атомами выше.

2. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Рентгенографические измерения в интервале температур $4,2-310 \text{ K}$ проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием низкотемпе-



а)



б)

Рис. 2. Графики зависимостей f_1 и f_2 :
а — для LiF, б — для NaF

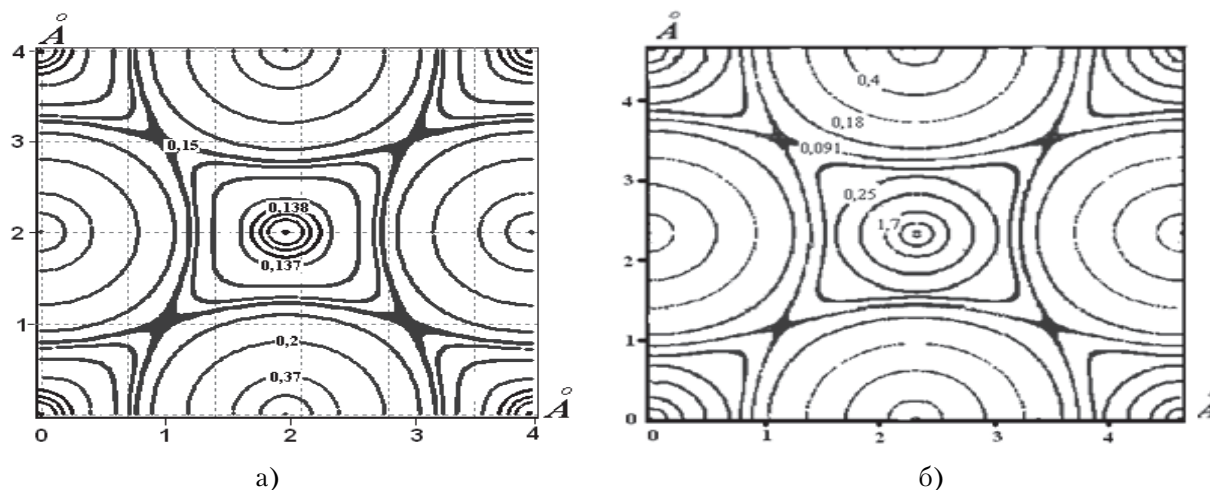


Рис. 3. Карты РЭП в плоскости (100):
а – в кристалле LiF, б – в кристалле NaF

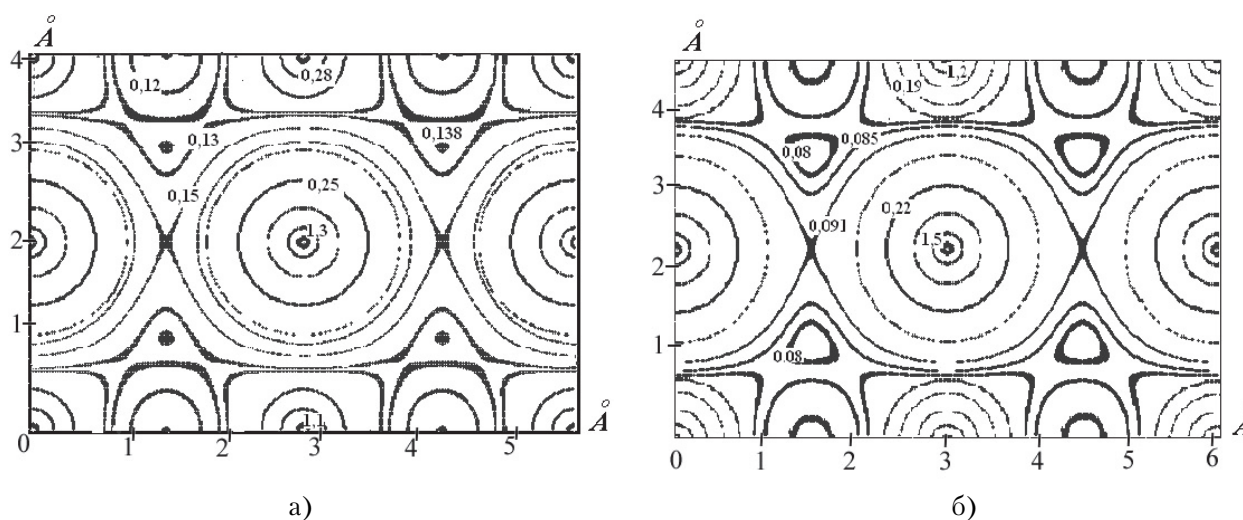


Рис. 4. Карта РЭП в плоскости (110):
а – в кристалле LiF, б – в кристалле NaF

Таблица 2. Характеристическая температура и электронная плотность LiF и NaF

	Характеристическая температура [5], К	Электронная плотность, эл/Å ³
LiF	735	0,15
NaF	491	0,091

ратурной камеры, разработанной в нашей лаборатории [6]. Исследовались интегральные интенсивности двух дифракционных максимумов I_T с индексами (331) и (420) в области температур от гелиевых ($T=4,2$ К) до комнатных. Структурные множители этих рефлексов равны соответственно $|F_{331}|^2 = 16(f_{Li} + f_F)^2$ и $|F_{420}|^2 = 16(f_{Li} - f_F)^2$.

Интенсивности рефлекса при заданной температуре и температуре близкой к абсолютному нулю относятся как квадраты модулей структурной амплитуды при этих условиях [7]:

$$\frac{I_{hkl}(T)}{I_{hkl}(4,2)} = \frac{|F_{hkl}(T)|^2}{|F_{hkl}(4,2)|^2}. \quad (7)$$

Зависимость структурного фактора от тем-

пературы учитывается множителем e^{-2M} , где

$$M = \frac{8\pi^2 \overline{u^2}}{\lambda^2} \sin^2 \theta; \quad \overline{u^2} \text{ — среднеквадратичное сме-}$$

щение узла решетки в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости; θ – брэгговский угол дифракции; λ – длина волны рентгеновского излучения. Выражение для расчета структурной амплитуды (без температурного множителя):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)},$$

где f_j – атомный фактор рассеяния j -го атома элементарной ячейки; x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома элементарной ячейки в единицах постоян-

ных решетке; h, k, l – индексы Миллера отражающей плоскости для данного рефлекса.

Суммирование производится по всем атомам базиса. С учетом температурного множителя получаем:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2M_j} e^{-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_j f_j e^{-16\pi^2 u_{j(hkl)}^2 s^2} e^{-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

где $u_{j(hkl)}^2$ – среднеквадратичное тепловое смещение j -го атома элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном плоскости (hkl) ;

$$s^2 = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$

У образцов LiF и NaF измерялись интегральные интенсивности рефлексов с индексами hkl (331) и (420), которые лежат в области больших углов дифракции.

Для этих отражений получены следующие выражения, описывающие структурные факторы при температуре близкой к абсолютному нулю:

$$|F_{420}|^2 = 16(f_K + f_A)^2,$$

$$|F_{331}|^2 = 16(f_K - f_A)^2.$$

Здесь f_K и f_A – атомные факторы рассеяния атомов соответственно катиона и аниона.

В каждом из исследованных соединений анионом является фтор. Полагая, что среднеквадратичные смещения ионов изотропны, выражения для структурных факторов с учетом тепло-

вых колебаний принимают следующий вид:

$$|F_{420}|^2 = \left(f_K e^{-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_K^2}} + f_A e^{-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_A^2}} \right)^2,$$

$$|F_{331}|^2 = \left(f_K e^{-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_K^2}} - f_A e^{-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_A^2}} \right)^2.$$

$\overline{u_K^2}$ и $\overline{u_A^2}$ – среднеквадратичные тепловые смещения атомов катиона и аниона из положения

$$\text{равновесия, } s_1^2 = \frac{\sin^2 \theta_{420}}{\lambda^2}, s_2^2 = \frac{\sin^2 \theta_{331}}{\lambda^2}.$$

Применяя соотношение (7) для отражений (420) и (331), получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными $\overline{u_K^2}$ и $\overline{u_A^2}$:

$$\left(\frac{I_T}{I_{4,2}} \right)_{420} = \frac{\left(f_K e^{-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_K^2}} + f_A e^{-16\pi^2 s_1^2 \overline{u_A^2}} \right)^2}{(f_K + f_A)^2}$$

$$\left(\frac{I_T}{I_{4,2}} \right)_{331} = \frac{\left(f_K e^{-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_K^2}} - f_A e^{-16\pi^2 s_2^2 \overline{u_A^2}} \right)^2}{(f_K - f_A)^2}$$

Учитывая, что $s_1 \neq s_2$, решение данной системы принимает вид:

$$\overline{u_A^2} = -\frac{1}{16\pi^2 s^2} [\ln(\beta_1 + \beta_2) - \ln(2f_A)], \quad (8)$$

$$\overline{u_K^2} = -\frac{1}{16\pi^2 s^2} [\ln(\beta_2 - \beta_1) - \ln(2f_K)], \quad (9)$$

где

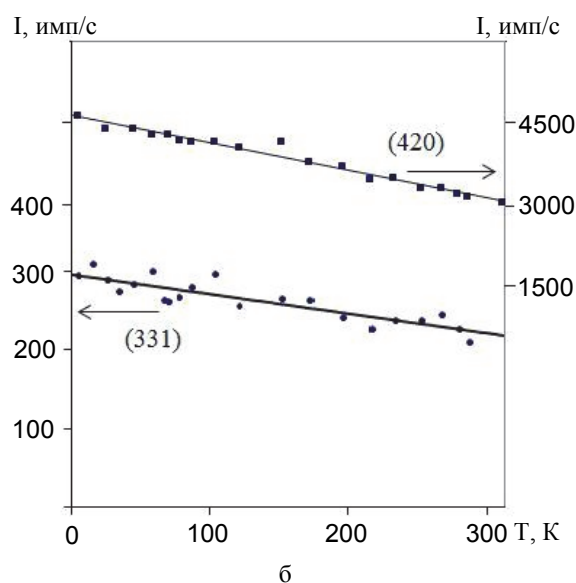
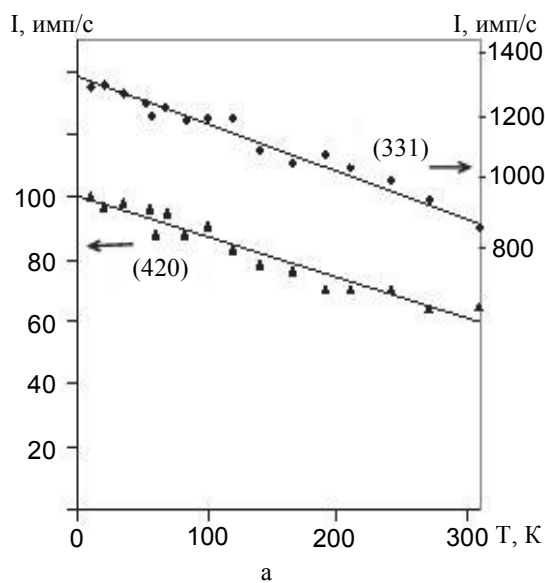


Рис. 5. Температурная зависимость интегральных интенсивностей дифракционных максимумов (331) и (420). а – для LiF, б – для NaF

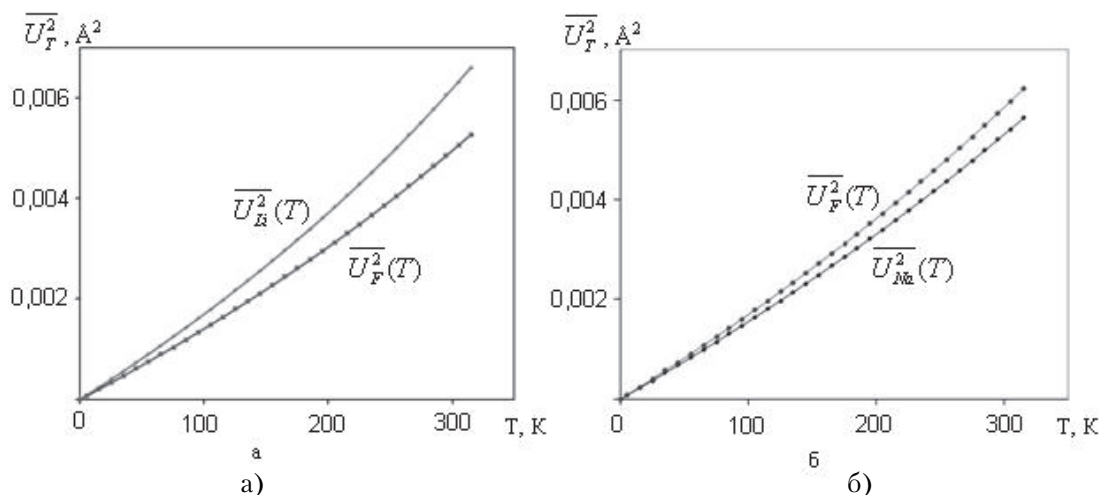


Рис. 6. Температурные зависимости среднеквадратичных смещений ионов:
а – Li и F б – Na и F

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{4,2}}\right)_{331}} (f_A - f_K), \beta_2 = \sqrt{\left(\frac{I_T}{I_{4,2}}\right)_{420}} (f_A + f_K).$$

На рис. 5. а, б приведены температурные зависимости интегральных интенсивностей дифракционных максимумов (331) и (420).

Из графиков видно, что интенсивность с ростом температуры убывает по линейному закону.

По формулам (8) и (9) были определены среднеквадратичные смещения атомов Li и F и атомов Na и F отдельно по ионам в двух образцах. Полученные результаты приведены на рис. 6 а, б.

Из приведенных рисунков видно, что в кристаллах LiF и NaF катион лития, имеющий меньшую массу, чем анион фтора, обладает большими значениями среднеквадратичных смещений (рис. 6а). И наоборот, более массивный катион натрия имеет меньшее значение среднеквадратичного смещения, чем анион фтора (рис. 6б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульченков Е.А., Сидоров А.А.* Распределение элект-

- ронной плотности и потенциала по данным упругого рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах со структурой алмаза // Вестник БГТУ. 2007. №2. С. 118-123.
2. Распределение электронной плотности и динамика кристаллической решетки фторида лития по рентгеновским данным / А.А. Сидоров, В.Е. Холодовский, Е.А. Кульченков, А.В. Щелоков, К.В. Канайкина // Ученые записки Забайкальского гуманитарно-педагогического университета им. Н.Г. Чернышевского. 2011. № 3 (38). С. 145 – 148.
3. *Вейс В.* Физика твердого тела. М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
4. *Кульченков Е.А.* Структурный множитель и атомно-рассеивающий фактор кремния: диссертация на соискание степени магистра. Брянск, 2001. 76 с.
5. Акустические кристаллы / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, В.В. Чкалова и др. [под ред. М.П. Шаскольской]. М: Наука, 1982. 632 с.
6. *Сидоров А.А.* Тепловое расширение, среднеквадратичные смещения и ангармонизм колебаний атомов Si, BNb, GaP и твердых полупроводниковых растворов систем (InP)_x(InAs)_{1-x}, (GaAs)_x(InAs)_{1-x} в области 7 – 310 К по рентгенографическим данным: Дисс. ... канд.физ.-мат.наук. Брянск, 1987. 224 с.
7. *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.

THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION AND THE LATTICE DYNAMICS OF LITHIUM FLUORIDE AND SODIUM

© 2014 А.А. Sidorov¹, V.E. Kholodovskii¹, E.A. Kulchenkov²

¹ Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovskiy

² Bryansk State Technical University

In this paper, defined by X-ray electron density distribution and the mean-square displacements of ions in the crystal lattice of lithium fluoride and sodium.

Keywords: lithium fluoride, sodium fluoride, the electron density, mean square displacement.

Alexandr Sidorov, Candidate of Physics and Mathematics sciences, Associate Professor at the Theoretical Physics Department, I.G. Petrovskiy Bryansk State University.
Vladimir Kholodovskiy, Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Associate Professor at the Mathematical Analysis Department. E-mail: tfbgubry@mail.ru
Evgeniy Kulchenkov, Senior Lecturer at the Department of General Physics.