

М. А. БЛОХИН

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО К-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В ТИТАНАТАХ БАРИЯ И СВИНЦА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 I 1954)

Целью данного исследования являлось пополнение наших знаний о физических свойствах титанатов типа перовскита с тем, чтобы ближе подойти к вопросу о природе этих свойств. Рентгеновские K -спектры поглощения титана сняты в вакуумном фокусирующем спектрографе при отражении во втором порядке от плоскости призмы кварцевой пластинки, изогнутой по радиусу 500 мм. При изготовлении поглотителей тонкий порошок титанатов взбалтывался в смеси коллодия со спиртом и полученная эмульсия выливалась на алюминиевую фольгу толщиной 6 μ .

Скачок K -края поглощения титана в титанате бария равен 1,8, а в титанате свинца 1,3. Столь малые скачки поглощения могли быть получены с достаточной контрастностью лишь в результате применения поверхностных плотностей поглотителей и экспозиций, близких к оптимальным ⁽¹⁾. Для титаната бария были использованы поглотители с поверхностной плотностью 5 мг/см², а для титаната свинца 4 мг/см². Для увеличения интенсивности непрерывного спектра медный анод рентгеновской трубки покрывался порошком окисла висмута. Трубка работала при напряжении 11 кв и силе тока 27 ма. Экспозиция для титаната бария составляла 8—9 час., а для титаната свинца 15 час.

Съемка эмиссионных спектров для выяснения расположения линии $K\beta_5$ титана в тех же титанатах проведена на том же спектрографе при напряжении 20 кв, силе тока 16 ма. Экспозиция составляла 2 часа.

Все спектры фотометрировались на регистрирующем микрофотометре автора и микрофотометре МФ-4 как при записи микрофотограммы, так и визуально. В последнем случае микрофотометр МФ-4 был использован в качестве фотоэлектрического компаратора для определения положений максимумов и минимумов фотоплотности на спектрограмме. Этот метод оказался наиболее точным. Кроме того, пленки были промерены на компараторе МИР-12.

Фотоплотности s на спектрограммах не превосходили 0,4. В этой области, как показали многочисленные специальные исследования, фотоплотность s пропорциональна интенсивности. Поэтому при построении кривых распределения интенсивности по эмиссионному спектру интенсивность I была заменена фотоплотностью s . При построении кривой зависимости коэффициента поглощения τ от энергии фотонов вместо τ была вычислена величина $\log s$.

На рис. 1 представлены некоторые K -спектры титана: 1 — спектр поглощения химически чистой керамики титаната бария, снятый при

При интерпретации кривых, полученных для титаната бария, следует принять во внимание, что первым свободным уровнем, на который дипольными правилами отбора разрешен переход электрона с K -уровня, является уровень $4p$; в твердом теле этому уровню тита-

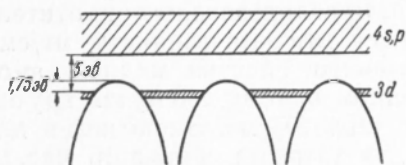


Рис. 2. Периодическое поле решетки титаната бария и расположение разрешенных полос энергии

на соответствует полоса $4s, p$, поскольку полосы $4s$ и $4p$ полностью перекрываются. Поэтому естественно интерпретировать самую яркую белую линию (максимум поглощения) как переход на $4s, p$ -полосу. Первый двойной максимум поглощения, расположенный вблизи эмиссионной линии $K\beta_5$ ($1s \rightarrow 3d$), отделен от этой линии лишь небольшим разрывом (порядка 1—2 эв). Принимая во внимание сооб-

966

Разрыв, отделяющий первые два максимума поглощения ($3d$ -полосу) от основного края поглощения, порядка 5 эв и характерен для изолятора. Этот разрыв значительно превосходит энергию активации 1,75 эв, рассчитанную по температурной зависимости электропроводности титаната бария⁽³⁾. Отсюда следует, что энергия активации представляет собою не разрыв между $3d$ - и $4s$, p -полосами, а высоту потенциальных барьеров над уровнем $3d$. Электропроводность обеспечивается в основном туннельным эффектом в полосах $3d$. Такое расположение $3d$ -полос говорит об отсутствии коллективизации электронов в решетке титаната бария.

Остается интерпретировать вторую белую линию (второй максимум поглощения, рис. 1) кривой титаната бария. Этот максимум нельзя приписать поглощению $4s$ -полосой, во-первых, потому, что переход электрона с уровня $1s$ на $4s$ запрещен как дипольными, так и квадрупольными правилами отбора; во-вторых, потому, что $4s$ - и $4p$ -полосы перекрываются, образуя, собственно, одну $4s, p$ -полосу. При сопоставлении середины длинноволновой границы рассматриваемой белой линии с серединой главного края поглощения окисла Ti_2O_3 мы видим, что эти середины совпадают. Таким образом, эта белая линия может быть интерпретирована как переход $1s$ -электрона на $4s, p$ -уровень трехвалентного иона Ti^{3+} , тогда как рассмотренная выше первая, наиболее яркая белая линия появляется в результате того же перехода в четырехвалентном ионе Ti^{4+} . Отсюда следует, что отношение ординат максимумов этих двух белых линий соответствует отношению числа трех- и четырехвалентных ионов титана в решетке титаната бария. Расчет показал, что трехвалентные ионы составляют 35% от всего количества трех- и четырехвалентных ионов титана, т. е. в среднем на ион титана приходится 0,35 электрона.

Мы приходим к представлению, что из четырехвалентных электронов титана три удерживаются постоянно ионами кислорода, октаэдрически окружающими ион титана, а четвертый электрон лишь часть времени находится вблизи ионов кислорода, а часть времени — вблизи иона титана, осуществляя ковалентные связи между ними. Таким образом, связи атомов титана и кислорода являются не чисто ионными, а смешанными. Доля ковалентных связей составляет 25%.

В коротковолновой части спектра расположен максимум поглощения, представляющий, очевидно, переход $1s$ -электрона на $5p$ - и следующие np -уровни, и далее — максимумы A и B тонкой структуры поглощения.

Некоторым подтверждением предложенной интерпретации K -спектра поглощения титана в титанате бария может служить ориентировочный расчет энергий уровней титана по приближенному методу Слейтера⁽⁴⁾. Этот расчет дал для расстояния между $4s$, p -полосами поглощения четырех- и трехвалентных ионов титана + 5,3 эв, тогда как по кривым поглощения расстояние между этими белыми линиями равно + 4,5 эв.

При сопоставлении спектров поглощения титанатов бария и свинца (рис. 1) видно, что эти кривые весьма сильно отличаются друг от друга, что указывает на существенное отличие этих соединений как в отношении характера связей, так и природы электропроводности. Эмиссионная линия $K\beta_5$ титана в титанате свинца точно совпадает по своему положению в спектре с линией $K\beta_5$ титана в титанате бария. Первый слабый максимум поглощения титаната свинца также практически совпадает с первым двойным максимумом поглощения титаната бария. Вследствие сильного поглощения атомами свинца и малого скачка поглощения титана в титанате свинца расщепить этот максимум не удалось. Существенные отличия наблюдаются лишь в остальной коротковолновой наиболее ярко выраженной части спектра погло-

щения, где наблюдается широкий максимум поглощения и следующий за ним широкий минимум α . Весь характер спектра напоминает спектры ковалентных соединений, например, хлора в молекулах Cl_2 и HCl .

Можно, таким образом, предположить, что в титанате свинца связи атомов титана и кислорода носят в основном ковалентный характер, что может быть объяснено значительным поляризующим действием атомов свинца на атомы титана и кислорода.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
Ростовского государственного университета
им. В. М. Молотова

Поступило
12 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Блохин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, № 2, 224 (1953). ² А. И. Костарев, ЖЭТФ, 22, № 5, 628 (1952). ³ D. Busch, H. Flury, W. Merz, Helv. Phys. Acta, 21, No. 3—4, 212 (1948). ⁴ J. C. Slater, Phys. Rev., 36, No. 1, 57 (1930).