Wybrane zagadnienia synchrotronowej absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (SXAS)

A. Kisiel^{1*}

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, 30-348 Kraków

*e-mail: andrzej.kisiel@uj.edu.pl

Przedstawiono przykłady zastosowania promieniowania synchrotronowego w rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (SXAS). Szczególną uwagę poświęcono wynikom badań struktury subtelnej rentgenowskiej krawędzi absorpcji (XANES) niektórych związków półprzewodnikowych grupy II-VI, związków chemicznych pierwiastków na różnym stopniu utlenienia oraz wybranym związkom międzymetalicznym. Zaprezentowano również zastosowanie analizy struktury subtelnej powyżej krawędzi absorpcji rentgenowskiej (analiza EXAFS) do badania struktury lokalnej tetraedrycznie uporządkowanych potrójnych związków półprzewodnikowych.

Selected topics of the Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy (SXAS)

Abstract: The applications of the synchrotron radiation to the X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) has been presented. The attention has been devoted to the X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) analysis of the II-VI semiconductor compounds, chemical compounds with elements at various oxidation states and the selected class of the intermetallic compounds. Moreover, the application of the Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis to study the local structure of the ternary compound has been presented.

DOI: 10.36184/SRNS.2020.20.099 Received: 25.08.2020 Published: 09.11.2020 PACS; SXAS, XANES, EXAFS. Binary and ternary semiconductors and intermetallic compounds

Wstęp

Promieniowanie synchrotronowe użyte do badań naukowych ponad 70 lat temu, znalazło szerokie zastosowanie w badaniach spektroskopowych we wielu dziedzinach nauk przyrodniczych. Udział ten widać w fizyce i chemii ciała stałego, biologii molekularnej i niektórych dziedzinach nauk medvcznych. Zostały uzyskane nadzwyczaj wartościowe wyniki badawcze w fizyce i chemii układów uporządkowanych (kryształy, ciekłe kryształy) oraz nieuporządkowanych (materiały amorficzne, polimery) z uwzględnieniem dyfrakcvinych metod rentgenowskiej analizy struktury krystalicznej i dynamiki przemian fazowych w funkcji temperatury i ciśnienia. Po zastosowaniu promieniowania synchrotronowego do badań nastąpił istotny postęp w fizyce i chemii polimerów, koloidów, membran biologicznych, jak również w analizie powierzchni i międzypowierzchni (ang. interfaces) oraz w układach niskowymiarowych takich jak nanostruktury, studnie i kropki kwantowe. Cenne rezultaty zostały uzyskane w biologii molekularnej (struktura przestrzenna atomów w dużych molekułach) oraz w analitycznych działach medycyny (diagnostyka czynników kancerogennych w komórkach organizmu ludzkiego, mammografia itp.). Wśród metod badawczych promieniowania stosowanych \mathbf{Z} użyciem synchrotronowego ważna role odgrywa absorpcyjna spektroskopia synchrotronowa rentgenowska (Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy (SXAS)) dostarczająca ważnych informacji o strukturze elektronowej pasma przewodnictwa w ciele stałym, a także o tzw. strukturze lokalnej struktury krystalicznej mieszanych roztworów stałych. Ten artykuł jest znacznie zmodyfikowaną i rozszerzoną wersją fragmentu publikacji¹, poświęconej zastosowaniu promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego.

Absorpcja promieniowania rentgenowskiego w ciele stałym

W ciele stałym złożonym z odpowiednio uporządkowanych atomów, elektrony z atomowych powłok elektronowych (stanów rdzeniowych), w wyniku pochłaniania promieniowania synchrotronowego, są wzbudzane rezonansowo do odpowiednich stanów pasma przewodnictwa, tworząc krawędź rentgenowską i nałożoną na nią strukturę przy-krawędziową XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) oraz ponad krawędzią absorpcji rentgenowskiej zazwyczaj oscylacyjną strukturę nazywaną potocznie strukturą EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Stucture).

Elektryczne dipolowe przejścia elektronowe z powłok elektronowych do pasma przewodnictwa, podlegają znanym ze spektroskopii atomowej dipolowym regułom wyboru, $\Delta L = \pm 1$ i $\Delta I = 0, \pm 1$. Zatem elektrony wzbudzane ze stanów rdzeniowych o określonych liczbach kwantowych do zhybrydyzowanej gestości stanów pasma przewodnictwa mogą zapełniać tylko te stany kwantowe, które spełniają przytoczone powyżej spektroskopowe reguły wyboru. Przejścia wyższych polowości np. elektryczne kwadrupolowe i magnetyczne dipolowe, są rządzone innymi regułami wyboru, jednakże jako przejścia dwa lub trzy rzędy wielkości mniej prawdopodobne, nie będą rozpatrywane w dalszym ciągu rozważań. W myśl reguł dipolowych, elektrony rdzeniowe wybierają w paśmie przewodnictwa jedynie stany opisane funkcjami falowymi o określonej parzystości to znaczy, że wybierają tzw. stanów. rzutowane gestości Krawedzie absorpcyjne *K*, leżące w obszarze energii rentgenowskich, odpowiadają przejściom z najniższego stanu rdzeniowego 1s² do stanów rzutowanych gęstości stanów w paśmie przewodnictwa, opisanych antysymetrycznymi funkcjami falowymi typu p (reguła Laporte). Krawędzie absorpcji L, dla których konfiguracją podstawową są stany rdzeniowe 2s²2p⁶ opisują liczby kwantowe: moment orbitalny $L = 0, \pm 1$, spin elektronu $S = \pm 1/2$ i moment całkowity $I = L + S = 0, \pm 1/2$ i $\pm 3/2$. Krawędź absorpcji L_1 przejścia, wynikiem podobnie jak iest w przypadku krawędzi K, ze stanu rdzeniowego $s_{\pm 1/2}$ do rzutowanych gęstości stanów $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$ przewodnictwa. pasma Łatwo zauważyć wynikające z tego podobieństwo struktury przykrawędziowej krawędzi K i L_1 . Krawędzie L_2 i L_3 są odpowiednio rezultatem przejść ze stanu rdzeniowego p_{1/2} do rzutowanych gęstości stanów $s_{1/2}$ i $d_{3/2}$, oraz stanu $p_{3/2}$ do rzutowanych gęstości stanów $s_{1/2}$ i $d_{5/2}$. Elementy macierzowe przejść $s_{-1/2} \rightarrow p_{1/2}$ i $s_{+1/2} \rightarrow p_{3/2}$ są różne wskutek różnych oddziaływań spinów z momentem orbitalnym (pochłanianie światła prowadzi do polaryzacji spinu elektronów i konieczności uwzględnienia tej polaryzacji w opisie krawędzi absorpcji.

W wyniku oddziaływania synchrotronowej fali

elektromagnetycznej z elektronem w powłoce elektronowej atomu, współczynnik absorpcji $\mu(\omega)$ i urojona część stałej dielektrycznej $\varepsilon_2(\omega)$ są opisane wzorami zaczerpniętymi z publikacji^{1,2}.

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \left| eM_{(c,\nu)} \right|^2 J_{(c,\nu)}(\hbar\omega)$$
$$\cong A J_{(c,\nu)}(\hbar\omega) \tag{1}$$

$$\varepsilon^{2}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{ncm^{2}\omega^{2}} \left| eM_{(c,\nu)} \right|^{2} J_{(c,\nu)}(\hbar\omega)$$
$$\cong \frac{A}{\omega} J_{(c,\nu)}(\hbar\omega)$$
(2)

gdzie

$$J_{(c,\nu)}(\hbar\omega) = \int_{BZ} \left(\frac{2dk}{(2\pi)^3}\right) \delta(E_c - E_\nu - \hbar\omega)$$
 (3)

 $J_{cv}(\hbar\omega)$ jest nazywana funkcją łącznej gęstości stanów JDOS (Joint Density of States), która opisuje zmieszane cechy gęstości stanów pasma walencyjnego względnie atomowego stanu rdzeniowego oraz pasma przewodnictwa. Wzory (1), (2) i (3) są stosowane w analizie przejść elektronowych z pasma walencyjnego względnie atomowych stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa a także do analizy dozwolonych przejść elektronowych w niektórych klasach materiałów amorficznych. Rozszerzenie stosowalności tych wzorów można uzyskać zastępując Ψ_{ν} przez funkcję falowa dowolnego stanu początkowego Ψ_i (również np. stanu rdzeniowego), Ψ_c przez funkcją falową stanu końcowego Ψ_f a elementy macierzowe przejścia $|\mathbf{M}_{v,c}|$ przez elementy macierzowe $|\mathbf{M}_{f,i}| = \langle \Psi_f e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{e} \circ \mathbf{p} | \Psi_i \rangle$. Analizując wzór (3) na funkcję łącznej gęstości stanów *Ivc* dochodzimy do konkluzji, że w przypadku, gdy energia stanu początkowego jest funkcją słabo zależną od wektora falowego k, lub jest stała czyli niezależna od k, wtedy pochodna (gradient) funkcji $E_i(\mathbf{k})$ jest równa 0. W takim przypadku funkcja Jvc zależy tylko od gęstości stanów końcowych $E_f(\mathbf{k})$ DOS (Density of States,) to znaczy od DOS pasma przewodnictwa. Z tego wynika, że współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego $\mu(E)$ opisuje tzw. złota reguła

$$\mu(E) = \left| M_{fi} \right|^2 \rho(E) \tag{4}$$

gdzie $|M_{fi}|^2$ jest powyżej zdefiniowanym elementem macierzowym oddziaływania stanu początkowego i końcowego, a $\rho(E)$ gęstością stanów pasma przewodnictwa. Równanie (4) ma szerokie zastosowanie w absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej, w której są analizowane przejścia z leżących głębiej atomowych stanów rdzeniowych do położonych wyżej stanów rdzeniowych (przejścia oznaczone K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , itp.) względnie do odpowiednich stanów pasma przewodnictwa (przejścia oznaczone *K*, *L*, *M* itp.).

Jak wspomniano wcześniej w obszarze XANES współczynnik absorpcji gwałtownie wzrasta, tworząc ostrą krawędź absorpcji rentgenowskiej, będącą wynikiem rezonansowego wzbudzenia elektronów z powłok rdzeniowych *K*, *L*, *M* itp. do stanów powyżej energii poziomu Fermiego tzn. do jego wyższych pasm powyżej dna pasma przewodnictwa. W związku z tym na krawędź absorpcji i obszar przy-krawędziowy struktura subtelna. nakłada się bogata Wzbudzenie elektronów do stanów niezajętych pasma przewodnictwa jest opisane, zgodnie z równaniem (4) przez rozkład gęstości stanów energetycznych pasma przewodnictwa $\rho(E)$. Rozkład ten, obliczany teoretycznie, można potwierdzić doświadczalnie przez pomiar współczynnika absorpcji krawędzi rentgenowskiej i obszaru przy-krawędziowego. Atomowe stany rdzeniowe³ posiadają określoną szerokość energetyczną a rozkład energetyczny stanów opisuje funkcja rozkładu Lorentza. Każdy elektronowy stan rdzeniowy posiada określona pół-szerokość energetyczna Γ, czyli szerokość w połowie wysokości rozkładu Lorentza. Energetyczna szerokość lorentzowska jest związana z czasem życia wzbudzonego stanu elektronowego Δt zasadą nieoznaczoności Heisenberga $\Delta E \cdot \Delta t < \hbar$. Z tej relacji wynika, że im krótszy jest czas życia stanu elektronowego w stanie wzbudzenia, tym większa jest jego półszerokość energetyczna. Powyższe cechy stanów rdzeniowych wpływają na stromość rentgenowskiej krawędzi absorpcji. Jeżeli założyć, że elektron zostaie wzbudzonv ze stanu rdzeniowego opisanego rozkładem Lorentza do pasma przewodnictwa o gęstości stanów stałej i niezależnej od energii, oznacza że w takim paśmie przewodnictwa zachowuje się jak swobodny. W takim przypadku elektron absorpcja $\mu(E)$ bedaca całkowita suma współczynników absorpcji lorenzowskich oscylatorów elementarnych opisuje formuła

$$\mu(E) = \int_0^\infty \left[\frac{B(E')}{1 - 4\left[\frac{E - E'}{\Gamma}\right]} dE' \right]$$
(5)

gdzie B(E') jest słabo zmienną funkcją energii. Wobec tego można przyjąć, że B(E') = const. Po scałkowaniu wzór (5) przyjmie postać

$$\mu(E) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{2E}{\Gamma}\right)$$
(6)

Stąd wynika, że teoretycznie przewidywana rentgenowska krawedź dla elektronów swobodnych jest opisana przez gładką funkcję arctg⁴. Przytoczone rozważania teoretyczne Richtmyer i współpracownicy⁵ potwierdzili doświadczalnie analizując krawędzie rentgenowskie L₁, L₂ i L₃ metalicznego złota. W złocie rozkład gestości stanów elektronowych w paśmie przewodnictwa praktycznie nie zależy od energii i wobec tego elektrony wzbudzone z poziomów przewodnictwa rdzeniowych do pasma odtwarzają z niewielkim błędem zachowanie elektronów swobodnych. Punkt przegięcia na krzywej arctg jest związany z położeniem energii poziomu Fermiego ośrodka pochłaniającego i wobec tego określa położenie krawędzi absorpcji względem poziomu próżni. Punkt przegięcia łatwo wyznaczyć ponieważ w tym punkcie pierwsza pochodna krzywej absorpcji ma (maksimum). Struktura najwieksza wartość subtelna widma XANES, która pojawia się zwykle wokół rzeczywistej krawedzi absorpcii rentgenowskiej, jest rezultatem nałożenia się rozkładu gęstości stanów charakterystycznych dla pasma przewodnictwa analizowanego materiału rozkład gęstości stanów elektronów na swobodnych w paśmie przewodnictwa. Często w praktyce ze względu na występowanie również struktury przy-krawędziowej na stromości krawędzi absorpcji, jest wygodnie porównywać widma absorpcji odnosząc je, nie do punktu przegięcia zmodyfikowanego nałożoną strukturą subtelna, ale do pierwszego maksimum powyżej stromości krzywej absorpcji. To maksimum jest nazywane z motywów historycznych biała linia. Badanie struktury subtelnej przy krawędzi absorpcji rentgenowskiej (XANES) odsłania bogactwo struktury elektronowej pasma przewodnictwa i zatem służv do cennei charakteryzacji własności elektronowych fazy skondensowanej.

Struktura subtelna nałożona na rentgenowską krawędź absorpcyjną (struktura XANES)

Analiza struktury subtelnej rentgenowskiej krawędzi absorpcyjnej (XANES), różnych rentgenowskich krawędzi absorpcji, dostarcza unikatowych informacji o odpowiednich udziałach rzutowanych gęstości stanów w całkowitej gęstości stanów pasma przewodnictwa badanych materiałów. Zapewnia to pełniejszą weryfikację danych eksperymentalnych z teoretycznie obliczoną strukturą elektronową pasma przewodnictwa. Położenie i kształt krawędzi absorpcji w widmie XANES zależy od kilku istotnych czynników wymagających bardziej szczegółowego omówienia.

Istotnym i nie elementarnym problemem poprawnych teoretycznych obliczeń rozkładu gęstości stanów⁶ jest uwzględnienie w obliczeniach oddziaływania wzbudzanego elektronu z utworzoną dziurą po elektronie. Uwzględnienie tego oddziaływania istotnie modyfikuje funkcje falowe i energie własne opisujące strukturę elektronową ciała stałego. Oprócz modyfikacji rozkładu gestości stanów w funkcji rozkład energii, ten doznaje znacznych przesunięć na skali energii sięgających kilku a nawet kilkunastu eV. Jednakże ze względu na poważne trudności powstające w trakcie obliczeń z pierwszych zasad z uwzględnieniem oddziaływania elektron – dziura, rezultaty teoretyczne są często porównywane z wynikami doświadczalnymi z zaniedbaniem tej ważnej poprawki.

Eksperymentalna krawędź absorpcji rentgenowskiej i przy-krawędziowa struktura subtelna są rozmywane nie tylko przez lorentzowską szerokość rdzeniowego stanu podstawowego Γ_{L} ale również przez poszerzenie ΔE_{ε} spowodowane skracaniem czasu życia stanów elektronowych wzbudzonych powyżej energii poziomu Fermiego³. Zwykle przyjmuje się, że to poszerzenie wynosi ok. 0,1 eV na każdy eV powyżej energii poziomu Fermiego. Również istotne jest poszerzenie eksperymentalne Γ_{G} zdolności rozdzielcze narzucone przez monochromatora oraz układu detekcyjnego. Jak wiadomo, poszerzenie to jest opisane rozkładem Gaussa. Ostatecznie poszerzenie całkowite eksperymentalnej krawędzi absorpcji $\Gamma_{całk}$ po odpowiednim dopasowaniu szerokości rozkładów lorentzowskiego i gaussowskiego, wyraża się przybliżonym wzorem

$$\Gamma_{calk} = \Gamma_{\rm L} + \frac{1}{2}\Gamma_G + \Delta E_{\varepsilon}$$
(7)

współczynnik ½ wynika z dopasowania szerokości energetycznej rozkładów Lorentza i Gaussa. Otrzymana eksperymentalnie struktura XANES jest zwykle porównywana z pasmowymi obliczeniami teoretycznymi rzutowanych gęstości stanów pasma przewodnictwa. Przy porównywaniu wyników teoretycznie obliczonych krawędzi absorpcji z rezultatami eksperymentalnymi zawierającymi opisane poszerzenia jest konieczne uwzględnianie w obliczeniach poszerzenia $\Gamma_{całk}$. Eksperymentalną strukturę XANES można wyznaczać w szerokim zakresie energii, niestety na obliczenia teoretyczne są nałożone zwykle drastyczne ograniczenia, w wyniku których zakres energetyczny wiarygodnych obliczeń, wynikających z natury przybliżeń teoretycznych stosowanych metod, nie przekracza 25 eV (2 Rydbergów). Wyjątkiem są obliczenia teoretyczne dla niektórych czystych metali, w których rozważa się przejścia z atomowo-podobnych stanów rdzeniowych do orbitali z potencjałem miseczkowym (maffin tin orbitals) gazu elektronowego w paśmie przewodnictwa metalu. Odpowiednią metodą obliczeniową dla tych metali jest zwykle metoda dołączonych fal płaskich APW (Augmented Plane Waves). Bardzo dobrym przykładem możliwości teoretycznych obliczeń dla metali są rezultaty otrzymane dla palladu7. Rzutowane gęstości stanów pasma przewodnictwa palladu były obliczane w szerokim zakresie energii przy pomocy zlinearyzowanej wersji metody APW, która umożliwia bardzo wiarygodne obliczenia w szerokim zakresie energii. Zgodność obliczeń teoretycznych z eksperymentem jest bardzo dobra i sięga aż do około 200 eV. Warto podkreślić, że obliczenia teoretyczne, w tym powyżej przypadku, odtwarzają 50 eV oscylacyjną strukturę EXAFS. Niestety, tak dogodne warunki do wiarygodnych obliczeń teoretycznych z pierwszych zasad są raczej rzadkim wyjątkiem.

XANES związków półprzewodnikowych grupy II – VI

Rozkład gęstości stanów pasma przewodnictwa w kryształach różnych związków chemicznych jest określany przez rozmieszczenie i rodzaj atomów w otoczeniu wzbudzanego atomu. Dobra ilustracją są związki półprzewodnikowe ZnTe, CdTe i HgTe⁸, które krystalizują w strukturze regularnej blendy cynkowej i posiadają takie same tetraedryczne uporządkowanie bliskiego zasięgu. Jednakże ze względu na różne otoczenie atomu Te w tetraedrze (Zn, Cd lub Hg) mają różną strukturę XANES. Jest to szczególnie widoczne na Rys. 1 przy porównywaniu przebiegu pierwszych pochodnych. Za wyjątkiem raczej nielicznych obliczeń teoretycznych dla metali, obliczenia struktury elektronowej kryształów są zwykle obłożone poważny-

mi ograniczeniami. Dotyczy to wspomnianego ograniczenia już wcześniej interwału energetycznego wiarygodnych obliczeń. Właściwe porównanie eksperymentalnych wyników XANES mierzonych w szerokim zakresie energii z obliczeniami teoretycznymi otrzymywanymi w bardzo ograniczonym zakresie energii. wymaga albo (1) uzupełnienia obliczonego rozkładu rzutowanej gęstości stanów powyżej zakresu wiarygodnych obliczeń przez stałą gestość stanów (niezależna od energii) lub (2) dopasowania eksperymentalnego widma XANES do zakresu obliczeń przez odcięcie (zredukowanie) widma doświadczalnego powyżej poziomu wiarygodności obliczeń.



Rys. 1 Struktura subtelna krawędzi rentgenowskiej L_1 i L_3 Te w ZnTe, CdTe i HgTe.

Reprinted Fig. 1 with permission from A Kisiel, A., G. Dalba, P. Fornasini, M. Podgórny, J. Oleszkiewicz, F. Rocca & E. Burattini, Phys. Rev. B **39**, 7895-7904 (1989-1). Copyright 2020 by the American Physical Society. Licence Number RNP/20/NOV/032730.

Dogodniejsze i bardziej poprawne wydaje się stosowanie rozwiązania (2). Redukcję widma doświadczalnego⁸ dokonuje się odcinając z tego widma krawędź arctg dla elektronów swobodnych przy szacowanej granicy wiarygodności obliczeń teoretycznych ε . Procedurę i rezultat redukcji zaznaczony linią przerywaną ilustruje Rys. 2. Rys. 3 pokazuje zredukowane eksperymentalne widma rentgenowskie dla krawędzi absorpcji L_1 Te dla ZnTe, CdTe i HgTe z Rys. 2. Rezultat redukcji danych eksperymentalnych został porównany z teoretyczną absorpcją przykrawędziową wyliczoną na podstawie, pokazanych na Rys. 1, rzutowanych *DOS* typu *p* pasma przewodnictwa dla wymienionych związków.



Rys. 2 Procedura redukcji rezultatów doświadczalnych dla dwu (a) i (b) typów krawędzi absorpcji rentgenowskiej. 1 widmo eksperymentalne, 2 udział widma elektronów swobodnych powyżej energii odcięcia. Linia przerywana ilustruje rezultat redukcji. Reprinted Fig. 5 with permission from A Kisiel, A., G. Dalba, P. Fornasini, M. Podgórny, J. Oleszkiewicz, F. Rocca & E. Burattini, Phys. Rev. B **39**, 7895-7904, (1989-1). Copyright 2020 by the American Physical Society. Licence Number RNP/20/NOV/032730.



Rys. 3 Porównanie zredukowanego doświadczalnego widma absorpcji (linia ciągła) z wyliczonym teoretycznie (linia przerywana) oraz ich pierwszych pochodnych dla krawędzi rentgenowskiej L1 Te. Pod krzywymi pokazano teoretycznie wyliczone rzutowane DOS typu p pasma przewodnictwa.

Reprinted Fig. 8 with permission from A Kisiel, A., G. Dalba, P. Fornasini, M. Podgórny, J. Oleszkiewicz, F. Rocca & E. Burattini, Phys. Rev. B **39**, 7895-7904 (1989-1). Copyright 2020 by the American Physical Society. Licence Number RNP/20/NOV/032730.

W strukturach krystalicznych przy takim samym otoczeniu chemicznym i identycznym uporządkowaniu bliskiego zasięgu wokół wzbudzanego atomu, lecz o różnym uporządkowaniu dalekiego zasięgu, pasmo przewodnictwa takich różnych faz krystalicznych, posiada inny rozkład rzutowanych gęstości stanów. Ilustracją takiego przypadku⁹ jest Rys. 4 prezentujący rozkład gęstości stanów pasma przewodnictwa dla CdSe. CdSe posiada tetraedryczne uporządkowanie bliskiego zasięgu

ale może krystalizować w strukturze regularnej powierzchniowo centro-wanej fcc. blendv cynkowej oraz w heksagonalnej strukturze wurcytu. Rozkład DOS dla tych obydwu faz krystalicznych CdSe różni się9 i w konsekwencji należy spodziewać się różnic w strukturze XANES dla tych faz. Powyżej wykazano, że przy jednakowym sąsiedztwie atomu wzbudzonego i różnym uporządkowaniu dalekiego zasięgu jest obserwowana odmienna struktura XANES. Warto zaznaczyć, że zazwyczaj w takich przypadkach położenie energetyczne krawędzi absorpcji rentgenowskiej różni się tylko nieznacznie.



Rys. 4 Rozkład gęstości stanów w strukturze pasmowej CdSe krystalizującej w strukturze krystalicznej, kubicznej blendy cynkowej (linia przerywana) i heksagonalnej wurcytu (linia ciągła).

Reprinted Fig. 1 with permission from J. Konior & S. Kaprzyk Acta Phys Pol A **87**, 269 (1995). Copyright 2020 by Acta Physica Polonoca A.

XANES związków chemicznych pierwiastków na różnym stopniu utlenienia

W wielu związkach chemicznych, w których występuje ten sam pierwiastek w otoczeniu złożonym z różnej liczby najbliższych sąsiadów, jego struktura XANES nie tylko różni się struktura subtelna lecz także położenia krawędzi energetyczne absorpcji rentgenowskiej mogą różnić się między sobą nawet o kilka elektronowoltów w porównaniu z pozycja energetyczna krawędzi dla czystego pierwiastka. Jednym z najbardziej istotnych czynników jest w tym przypadku możliwość występowania związkach chemicznych W analizowanego pierwiastka na różnym stopniu utlenienia, z którym może się wiązać odmienna symetria przestrzenna rozmieszczenia najbliższych sąsiadów. Problem jest złożony bo stopień utlenienia jest definiowany ściśle jedynie dla wiązań jonowych, które występują jednakże rzadko w czystej postaci. Pełniejszy obraz można uzyskać przez analizę funkcji termodynamicznych opisujących własności tworzenia się związków chemicznych Warunki równowagi termodynamicznej w związkach chemicznych są określane przez potencjał chemiczny, który z kolei definiuje w ciele stałym położenie energetyczne poziomu Fermiego w temperaturze 0 K. Hormes i współpracownicy¹⁰ pokazali, że w kilku związkach chromu, które mogą występować na 3, 4, 5 i 6 stopniu utlenienia, położenia energetyczne krawędzi absorpcji K Cr z dobrym przybliżeniem zależą liniowo od stopnia utlenienia (Rys. 5). Podobnie jak Cr inne pierwiastki mogą również występować w związkach chemicznych na różnych stopniach utlenienia. W szczególności w analizie materiałów biologicznych ważną rolę odgrywa stopień utlenienia siarki zawartej w tych materiałach. Stopień utlenienia istotnie modyfikuje kształt krawędzi absorpcji rentgenowskiej siarki i przesuwa położenie krawędzi rentgenowskiej na skali energii. Pickering i inni¹¹ pokazali takie zależności dla kilku związków nieorganicznych biologicznie czynnych. Podobnie Kwiatek i inni¹² porównali obliczone pakietem FEFF8 teoretyczne krawedzie rentgenowskie K S kilku referencyjnych zwiążków nieorganicznych i organicznych z eksperymentalnymi krawędziami absorpcji rentgenowskiej dla komórek rakowych i wycinków tkanek rakowych prostaty.



Rys. 5 Położenia energetyczne rentgenowskich krawędzi K Cr w zależności od stopnia utlenienia Cr w związkach chemicznych.

Reprinted Fig. 4 with permission from Hormes, J., Chauvistré, R., Schmitt, W. & Pantelouris, M. Acta Phys Pol A **82**, 37 (1992). Copyright 2020 by Acta Physica Polonica A.



Rys. 6 Porównanie obliczonych teoretycznie rentgenowskich krawędzi K S dla referencyjnych związków organicznych i nieorganicznych z eksperymentalnymi krawędziami K S wycinków i komórek rakowych prostaty (górne krzywe). W dolnej części rysunku teoretycznie obliczone p-DOS dla siarki na –II (aminokwas metionina) i –II i IV (Na₂S₂O₃) stopniu utlenienia.

Reprinted from Radiation Physics and Chemistry, vol. **80**, W.M. Kwiatek, J. Czapla, M. Podgórczyk, A.Kisiel, J. Konior, A. Balerna, "First approach to studies of sulfur electron DOS in prostate cancer cell lines and tissues studied by XANES", 1104-1108 (2011). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

Rozległe możliwości badawcze XANES w zastosowaniu do analizy struktury elektronowej materii skondensowanej powodują, że ta metoda znajduje zastosowanie i jest doskonalona. Nieustannie rozwija się technika pomiarowa i opracowywanie danych doświadczalnych widm XANES a także są doskonalone skomplikowane teoretyczne obliczenia struktury elektronowej badanych materiałów. Dobrym przykładem dokonującego się postępu mogą być kompleksowe badania XANES dla międzymetalicznych związków krzemu z metalami ziem rzadkich i metalami przejściowymi.

XANES związków międzymetalicznych¹

Analiza widm XANES związków międzymetalicznych pozwala określić rodzaj tworzonego wiązania pomiędzy atomami, jak pokazano poniżej nie zawsze są to jedynie wiązania metaliczne. Międzymetaliczne związki krzemu z metalami ziem rzadkich i metalami przejściowymi budzą uzasadnione zainteresowanie ze wzgledu na zdiagnozowana obecność niektórych z nich ciężkich fermionów, magnetyzmu wynikającego z geometrycznej frustracji kryształów oraz zauważalne współistnienie w strukturze elektronowej elektronów zlokalizowanych i wędrownych. Obserwowane efekty mogą wskazywać na niepoznane do końca interesujace cechy magnetyczne. Osobliwe własności tych materiałów wiąże się przede wszystkim z modyfikacjami struktury elektronowej, powodowanej zmianami liczby elektronów w obsadzeniu częściowo zapełnionych powłok związków typu R₂PdSi₃ (R=Ce, Nd, Tb, Dy, Ho i Er) oraz oRh_{2-x}Pd_xSi₂ (x= 0,0, 0,5, 075, 1, 1,5, 1,8, 2)¹³.



Rys. 7 Krawędzie K Si dla rodziny związków R₂PdSi₃ (R = Ce, Nd, Tb, Dy, Ho, Er,) (a) i ich pierwsze pochodne dla obszaru przy-krawędziowego (b). Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. **364**, P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła J. Goraus, A. Balerna A. Banaś. P. Starowicz, J. Konior, G. Cinque, A. Grilli, "Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh L_{2,3} XANES and LAPW numerical studies" 76–84 (2015). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

Dane doświadczalne XANES zostały uzyskane przy użyciu promieniowania synchrotronowego z 510 MeV colidera DAΦNE w Frascati², a następnie opracowane z użyciem programu ATHENA¹⁴. Normalizacje przeprowadzono w oparciu o model CL_{norm} bazujący na atomowych przekrojach czynnych (C-L) Cromera-Libermana¹⁵. Szczegółowa widm analiza

¹ Ten rozdział został zredagowany wspólnie

z dr hab. Pawłem Zajdlem

² Colider DAΦNE Light w Laboratori Nzazionali di Frascati, Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Frascati



Rys. 8 Krawędzie K Si dla rodziny związków HoRh_{2-x}Pd_xSi₂ (x= 0,0, 0,5, 075, 1, 1,5, 1,8, 2) (a) i ich pierwsze pochodne wokół maksimum A (b). Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. **364**, P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła J. Goraus, A. Balerna A. Banaś. P. Starowicz, J. Konior, G. Cinque, A. Grilli, "Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si Kand Pd/Rh L_{2,3} XANES and LAPW numerical studies" 76–84 (2015). Copyright 2020 with permission from Elsevier.



Rys. 9 Krawędzie L_3 Pd dla rodziny związków R_2 PdSi₃ (R = Ce, Nd, Tb, Dy, Ho, Er,) (a) i krawędzie L_2 Pd dla Ce₂PdSi₃ i Er₂PdSi₃ (b).

Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. **364**, P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła J. Goraus, A. Balerna A. Banaś. P. Starowicz, J. Konior, G. Cinque, A. Grilli, "Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh L_{2,3} XANES and LAPW numerical studies" 76–84 (2015). Copyright 2020 with permission from Elsevier.



Rys. 10 Udział Si w DOS Ho₂PdSi₃ (a), porównanie eksperymentalnej zredukowanej krawędzi K Si z krawędzią obliczoną teoretycznie (b) i porównanie ich pierwszych pochodnych (c).

Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. **364**, P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła J. Goraus, A. Balerna A. Banaś. P. Starowicz, J. Konior G. Cinque, A. Grilli, "Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si Kand Pd/Rh L_{2,3}XANES and LAPW numerical studies" 76–84 (2015). Copyright 2020 with permission from Elsevier.



Rys. 11 Udział Pd w DOS Ho₂PdSi₃ (a), porównanie eksperymentalnej zredukowanej krawędzi L₃ Pd z teoretycznie obliczoną krawędzią absorpcji (b). Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. **364**, P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła J. Goraus, A. Balerna A. Banaś. P. Starowicz, J. Konior, G. Cinque, A. Grilli, "Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si Kand Pd/Rh L_{2,3}XANES and LAPW numerical studies" 76–84 (2015). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

zakwestionowała występowanie jedynie wiązań międzymetalicznych w obydwu analizowanych rodzinach związków. Wiązania krzem – ziemie rzadkie mają charakter polarny na co wskazują, przesunięcia energii krawędzi K Si wraz ze zmianą ziemi rzadkiej (Rys. 7). Natomiast brak przesunięć krawędzi K Si przy stopniowej zamianie Rh przez Pd potwierdza metaliczny charakter wiązania ich pasma 4d5s (Rys. 8).

Podobnie metale ziem rzadkich i Pd (Rys. 10) oraz Rh maia metaliczny charakter wiazania. Obliczenia teoretyczne gęstości stanów pasma przewodnictwa zostały przeprowadzone dla Ho₂PdSi₃ i HoPd₂Si₂. Do obliczeń użyto pakietu obliczeniowego Wien2K'0916 z formalizmem LDA U (tzn. z uwzględnieniem oddziaływania Hubbarda dla Ho)17. Porównania skomplikowanych obliczeń teoretycznych gęstości stanów pasma przewodnictwa ze zredukowanymi wynikami doświadczalnymi dla krawędzi K Si i L₃ Pd wykazują zadawalającą zgodność, która świadczy o rozległych możliwościach badawczych analizy XANES (Rys. 10 i Rys. 11).

Struktura subtelna powyżej rentgenowskiej krawędzi absorpcyjnej (struktura EXAFS)

Powyżej rentgenowskiej krawędzi absorpcji, współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego posiada słabą, subtelna, strukturę zwykle o charakterze oscylacyjnym. Takiej struktury nie obserwuje się dla wzbudzanych atomów swobodnych np. dla gazów szlachetnych, natomiast taka strukture oscylacyjną obserwuje się już w drobinach dwu atomowych. Subtelna struktura ponad rentgenowską krawędzią absorpcji, nazwana strukturą EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), dostarcza przede wszystkim cennych informacji o odległościach i liczbie najbliższych sąsiadów wokół centrum wybranego przez eksperymentatora. Te informacje, określające tzw. strukturę lokalną materiału, są nadzwyczaj cenne przy bardziej szczegółowym opisie struktury kryształów i materiałów amorficznych.

W celu opisania mechanizmu powstawania oscylacji współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego powyżej krawędzi absorpcji rentgenowskiej, należy prześledzić proces propagacji elektronów, wzbudzonych z głębokich stanów rdzeniowych, do wysoko wzbudzonych stanów pasma przewodnictwa^{18–20}. Jak wiadomo, elektron poruszający się w paśmie może być opisany również przez rozchodzącą się w ośrodku kulistą falę materii elektronu o energii kinetycznej $E_{kin} = (\hbar \omega - E_0)$ i o wektorze falowym **k** równym

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar \omega - E_0)}$$
(8)

Rozchodzenie się tej fali może być rozpatrywane w oparciu o teorię uwzględniającą porządek dalekiego zasięgu z wykorzystaniem własności funkcji Blocha lub o teorię porządku bliskiego zasięgu uwzględniającą rozproszenia pochodzące tylko od sąsiednich atomów. Jak zostało udowodnione obydwa podejścia okazały się równoważne i komplementarne. W rozważauwzględniających uporządkowanie niach dalekiego zasięgu należy mieć na uwadze, że wzbudzeniu elektronu przy do pasma przewodnictwa pojawia się dodatkowe oddziaływanie elektron-dziura, а ponadto elektron w stanie wzbudzonym posiada skończony czas życia, odpowiedzialny za tłumienie amplitudy elektronowej fali materii. Z tych powodów elektrony atomów wzbudzonych są opisywane przez inne funkcje Blocha niż elektrony rdzeniowe i walencyjne atomów nie wzbudzonych. W końcu należy również pamiętać o drganiach sieci krystalicznej będących źródłem rozproszeń fali elektronowej. Nie wchodząc zatem w kolizję z bezrozproszeniowym opisem propagacji elektronów Blocha w idealnej sieci krystalicznej, jest w pełni umotywowane rozważanie rozpraszania fali materii elektronów ze wzbudzonego atomu centralnego na powłokach elektronowych



Rys. 12 Ilustracja rozproszenia elektronowej fali materii elektronu wzbudzonego w atomie centralnym A (krążek zaczerniony) na sąsiednich atomach B. Pierścienie oznaczone linią przerywaną ilustrują czoła fal rozproszonych wstecznie.

atomów sąsiadujących (Rys. 12). Elektronowe fale materii rozproszone wstecz, przez atom rozpraszający, interferują z elektronową falą wyniku rozpraszana, dając w oscylacie współczynnika absorpcji. Można wykazać, że oscylacyjny charakter współczynnika absorpcji tkwi w elementach macierzowych oddziaływania M_{if} z wzoru (4), a nie w modyfikacji gęstości stanów pasma przewodnictwa ρ wokół atomu wzbudzonego. W strukturach uporządkowanych (w kryształach) oscylacje współczynnika absorpcji mogą być wzmacniane, gdy kilka jednakowych atomów znajduje się w takich samych odległościach wokół analizowanego centrum. Taki zespół atomów tworzy tzw. strefę koordynacyjną. Proces interferencji fal materii, opisany teoretycznie w przybliżeniu jednoelektronowym, można wyrazić w przestrzeni wektorów falowych k funkcją EXAFS-u

$$\chi(k) = \frac{1}{\nu} \sum A_j(k) \sin \phi_j(k)$$
 (9)

gdzie $\Phi(k)$ jest fazą rozproszonej fali elektronowej, wskaźnik *j* wyraża sumowanie po kolejnych strefach koordynacyjnych, a $A_j(k)$ amplitudą funkcji $\chi(k)$, daną wzorem

$$A_{j(k)} = \frac{N_j}{R_j^2} f_j(\pi, k) e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right)} e^{(-2\sigma_j^2 k^2)} \quad (10)$$

w tym wzorze $f_i(\pi, k)$ jest amplitudą rozproszenia wstecznego od sąsiednich atomów leżących w tej samej strefie koordynacyjnej, o liczbie koordynacyjnej $N_{j,}$, oddalonej od wzbudzanego centrum o odległość R_j , $\exp(-2\sigma_j^2k^2)$ jest czynnikiem Debye'a–Wallera opisującym termiczne drgania wibracyjne sieci o kwadra-

towym średnim przesunieciu σ_i ; czynnik $\exp(-2R_i/\lambda)$ jest odpowiedzialny za straty energii spowodowane niesprężystym rozpraszaniem elektronów z czynnikiem tłumienia λ . Łatwo zauważyć, że amplituda funkcji $\chi(k)$ jest proporcjonalna do liczby sąsiadów (liczby w kolejnych koordynacyjnej) strefach i odwrotnie proporcjonalna kwadratu do odległości od wzbudzanego centrum. Wskutek silnego tłumienia amplitudy (wywołanego tłumieniem fali elektronowej w ciele stałym), istotna rolę w tej analizie odgrywaja głównie pierwsi (NN) i drudzy sąsiedzi (NNN), tzn. atomy z pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej. Tylko w wyjątkowo dogodnych warunkach eksperymentalnych mogą być analizowane trzecia dalsze strefy koordvnacvine. i Fourierowska analiza oscylacji ponad krawędziowego współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego, przy znajomości amplitudy i fazy funkcji $\chi(k)$, prowadzi do określenia odległości R_i oraz liczby atomów N_i leżących w tych samych odległościach od atomu centralnego. W rezultacie otrzymuje się średnie odległości atomów od wybranego centrum, dla którego jest mierzona krawędź absorpcji rentgenowskiej i ciąg oscylacji pojawiający się powyżej krawędzi absorpcji. Rozpatrywanie tych oscylacji jako superpozycji rozproszeń wielokrotnych od wszystkich sąsiadów z kolejnych stref koordynacyjnych tworzy złożony układ, który jest opisywany przez sieć rozproszeń wielokrotnych. Obecnie w praktyce do symulacji sieci rozproszeń wielokrotnych w zadanej sieci krystalicznej oraz porównania tej analizy z danymi eksperymentalnymi absorpcji rentgenowskiej stosuje się pakiet IFEFFIT¹⁴.

Analizowanie metoda EXAFS położeń atomów z najbliższych stref koordynacyjnych względem wybranego atomu centralnego otwiera tej metodzie rozległe obszary zastosowania w badaniach struktur uporządkowanych (krystalicznych) a także nieuporzadkowanych (amorficznych). struktury Opis lokalnej materiału, znalazł zastosowanie w badaniach procesów katalitycznych, w których określanie otoczenia atomowego stosowanych katalizatorów ma istotne znaczenie techniczne. EXAFS jest stosowany w biologii i medycynie przy określaniu bardzo złożonych sekwencji procesów zachodzących w organizmach żywych, np. w analizie procesów przyswajania wapnia i strontu przez organizm oraz odkładania ich w kościach względnie w układzie krążenia. Analiza EXAFS stała się również źródłem ważnych informacji o strukturze lokalnej potrójnych i poczwórnych roztworów stałych (stopów) związków półprzewodnikowych. Badania te łączą wraz z ważnymi celami poznawczymi nadzieje na cenne zastosowania w elektronice roztworów stałych, przede wszystkim związków półprzewodnikowych, należących do związków grup III-V i II-VI.

EXAFS w analizie struktury lokalnej potrójnych związków półprzewodnikowych

(roztwory stałe) półprzewodników Stopy powstają ze stopienia i krystalizacji dwu lub więcej mieszających się ze sobą półprzewodników np. C, Si i Ge lub związków półprzewodnikowych takich jak np. GaAs i InAs lub ZnTe i CdTe, itp. Z dowolnych dwu związków binarnych AC i BC lub AC i BD otrzymujemy odpowiednio potrójny stop (roztwór stały) ABC, lub poczwórny roztwór stały ABCD. Binarne związki półprzewodnikowe typu AC lub BC, gdzie A i B są atomami (kationami) z kolumn II lub III, a C i D odpowiednio atomami (anionami) z kolumn VI lub V tablicy Mendelejewa, krystalizują w strukturze regularnej blendy cynkowej (struktura sfalerytu) lub rzadziej w heksagonalnej strukturze wurcytu. Obydwie te struktury charakteryzuja sie przestrzennym uporządkowaniem tetraedrycznym, tzn., że atom (kation) A lub B leżący w centrum tetraedru jest otoczony czterema atomami (anionami) C lub D położonymi w narożach tetraedru i na odwrót każdy atom C lub D jest otoczony przez 4 atomy A lub B. Każdy atom w takiej sieci krystalicznej ma w pierwszej strefie koordynacyjnej czterech najbliższych sąsiadów, a w drugiej i następnych strefach koordynacyjnych po 12 atomów. Wzajemne odległości atomowe w pierwszej (NN) i drugiej (NNN) strefie koordynacyjnej oraz liczby koordynacyjne N_i dla tych związków można wyznaczyć posługując się analizą EXAFS. Jeżeli binarne składniki AC i BC lub AC i AD stopu potrójnego względnie poczwórnego, rozpuszczają się w sobie w dowolnych proporcjach, można otrzymać wówczas nieograniczoną liczbę różnych stopów (roztworów stałych), różniących się między sobą kontrolowanymi zmianami własności fizycznych. Związki potrójne i poczwórne powstałe ze związków binarnych o strukturze blendy cynkowej zachowują strukturę krystaliczną składników binarnych i tetraedryczne uporządkowanie atomów. W przypadku, gdy jeden ze składników

binarnych krystalizuje w strukturze blendy cynkowej lub wurcytu, a drugi w innej strukturze krystalicznej, wówczas tworzony stop potrójny zachowuje strukturę pierwszego składnika binarnego do określonego składu, przy którym zachodzi strukturalne przejście fazowe. Powyżej tego składu stop potrójny krystalizuje w strukturze drugiego składnika lub tworzy mieszaninę kilku różnych faz. Typowym przykładem takiego zachowania są stopy związków grupy II-VI z metalami przejściowymi (np. Mn, Fe itp.). Związki binarne metali przejściowych z S, Se i Te nie krystalizują w strukturze regularnej i w związku z tym powyżej strukturalnego przejścia fazowego układy takie mogą się stać mieszaniną kilku faz. Przy tworzeniu się kryształu potrójnego typu A_xB_{1-x}C o strukturze blendy cynkowej lub wurcytu, można wyróżnić w krysztale pięć różnych rodzajów tetraedrów elementarnych: T₀(4AC), T₁(3A1BC), T₂(2A2BC), T₃(1A3BC) i T₄(4BC), pokazanych na Rys. 13. Ich obecność powinna być uwzględniana w opisie teoretycznym własności stopów potrójnych (roztworów stałych). Dla stopów poczwórnych liczba możliwych różnych tetraedrów elementarnych wynosi 15 lub 18 w zależności czy składają się odpowiednio z dwu kationów i dwu anionów czy z trzech kationów (anionów) i jednego anionu (kationu).

W celu określenia wzajemnych położeń atomów w stopach potrójnych z użyciem analizy EXAFS, opisanej formułami (9) i (10), na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku zostały przeprowadzone badania przez Mikkelsona i Boyce^{21,22} ³. Badania te dotyczyły, krystalizujących w strukturze blendy cynkowej, półprzewodnikowych potrójnych roztworów stałych In_{1-x}Ga_xAs. Roztwory stałe In_{1-x}Ga_xAs otrzymuje się z InAs, gdy sukcesywnie atomy In podstawiane są atomami Ga. Stała sieci wyznaczona dla tego roztworu metodami dyfrakcji rentgenowskiej zależy liniowo od zawartości Ga w krysztale. Pomiary EXAFS wykazały, że atomy Ga nie podstawiają atomów In w odległościach charakterystycznych dla związku InAs, lecz w przybliżeniu lokują się w odległościach charakterystycznych dla GaAs. (Rys. 14a). Takie zachowanie par atomów In-As i Ga-As nie było wtedy w pełni zrozumiałe.



Rys. 13 Pięć możliwych położeń anionu C w tetraedrach elementarnych modelu sztywnej sieci kationów. W tetraedrach otwarte punkty i linie przerywane pokazują położenie anionu C oraz wiązania w przypadkach bez dystorsji. Zaczernione punkty i linie ciągłe wyznaczają tetraedry z dystorsją.

Wytłumaczeniem tworzenia się takiej struktury dwumodułowej, były różne promienie jonowe Ga i In a więc różne oddziaływania pomiędzy In-As i Ga-As. Zaskakujące wyniki badań EXAFS dla In_{1-x}Ga_xAs wyjaśnił, teoretyczny model sztywnej sieci kationów zastosowany do interpretacji wyników EXAFS dla potrójnych związków Cd_{1-x}Mn_xTe^{23,24 4}. Model ten również wyjaśnił zadawalająco podobne zachowanie związków Cd_{1-x}Zn_xTe^{23,24} i HgSe_{1-x}Te_x ²⁵. Rys. 14 ilustruje wyniki badań dla struktury lokalnej In_{1-x}Ga_xAs ²¹ (a) oraz $Cd_{1-x}Zn_xTe$ i $Cd_{1-x}Mn_xTe^{26}$ (b). Model sztywnej sieci kationów przyjmował arbitralnie, że, pokazane na Rys. 13 tetraedry elementarne z kationami A i B w narożach nie są zdeformowane, natomiast anion C znajdujący się wewnątrz tetraedru lokuje się w położeniu określonym przez oddziaływania atomów AC i BC, opisane przez przybliżenie pola sił walencyjnych Keatinga²⁷ i Martina²⁸. Według tego modelu wszystkie 5 rodzajów tetraedrów elementarnych rozmieszczone są chaotycznie w objętości kryształu zgodnie z dwumianowym rozkładem statystycznym Bernoulli'ego, który przewiduje, pokazany na Rys. 15 rozkład statystyczny dla tetraedrów elementarnych $T_0(4AC)$, $T_1(3A1BC)$, $T_2(2A2BC)$, $T_3(1A3BC)$

³ Przy użyciu the wiggler site station at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL)

⁴ Rentgenowska linia pomiarowa DX1+PWA

⁽Progamma della Luce ADONE), Programa Utilizatione di Luce Sinchrotrone (PULS) ADONE, Frascati.

i T₄(4BC). Suma jednakowych udziałów wszystkich wymienionych tetraedrów elementarnych opisywała z dobrym przybliżeniem rezultaty uzyskane z analizy EXAFS. Model sztywnej sieci kationów był pierwszym, ale jeszcze niedoskonałym opisem wyników



EXAFS Rys. Analiza struktury 14 lokalnej In_{1-x}Ga_xAs ²¹ (a) oraz Cd_{1-x}Zn_xTe i Cd_{1-x}Mn_xTe ²⁴ (b). Na rysunku (a) punkty pełne oznaczają doświadczalnie wyznaczone odległości par jonów In-As i Ga-As, kwadraty niewypełnione - przewidywania teoretyczne modelu sztywnej sieci kationów. Średnią odległość jonów w funkcji składu wyznaczoną metodą dyfrakcji rentgenowskiej ilustrują punkty doświadczalne (małe otwarte kółka) oraz krzywa przerywana (krzywa Vegarda). Na rysunku (b) pełne punkty oznaczają wyniki doświadczalne. Linie ciągłe są przewidywaniami teoretycznymi modelu sztywnej sieci kationów.

Reprinted from Opto-Electronic Review, vol. **25**, A. Kisiel, B.V. Robouch & A. Marcelli, "Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distribution", 242-250 (2017). Copyright 2020 with permission from Elsevier.



Rys. 15 Dwumianowy rozkład Bernoulliego chaotycznego rozmieszczenia tetraedrów elementarnych w krysztale potrójnym $A_{1-x}B_xC$. Rozkłady prawdopodobieństwa p_i w funkcji składu dla tetraedrów elementarnych $T_0 4AC (p_0), T_1 3A1BC (p_1), T_2 2A2BC (p_2), T_3 1A3BC (p_3), T_4 4BC (p_4).$

doświadczalnych uzyskiwanych z analizy EXAFS dla związków potrójnych. Niedostatkiem tego modelu było nieuwzględnianie możliwości występowania deformacji elementarnych tetraedrów. Ten niedostatek usuwały częściowo prace wykorzystujące symulacje Monte Carlo i zmodyfikowane przybliżenia quasi-chemiczne^{26,29}. Startując z modelu sztywnej sieci kationów Wiedmann i inni³⁰ rozwinęli elementy teorii relaksacji naprężeń elastycznych dla potrójnych $A_{1-x}B_xC$ zwiazków i właczyli relaksowanie tetraedrów elementarnych przez wprowadzenie klasterów w schemacie iteracyjnym (random iterative cluster model). Znacznie pełniejszy opis struktury lokalnej związków potrójnych przyniósł jednak dopiero statystycznv model zdeformowanych tetraedrów (Strained tetrahedra model)^{31,32}, który uwzględnił możliwość wprowadzania w rozważaniach udziału, pokazanych na Rys. 16, zdeformowanych tetraedrów T₁, T₂ i T₃ z różnymi wagami statystycznymi. Wprowadzone w tym modelu aksjomaty umożliwiły jednoczesne rozszerzenie modelu sztywnej sieci kationów i modelu klasterów w schemacie iteracyjnym. Model zdeformowanych tetraedrów uwzględnił deformacje elementarnych tetraedrów i relaksacyjny wpływ drugiej strefy koordynacyjnej. Model wykorzystywał wyznaczane z analizy EXAFS odległości atomów w pierwszej (NN) i drugiej strefie koordynacyjnej (NNN), kąty pomiedzy parami wiązań oraz liczby koordynacyjne jonów N_i. Umożliwiło to analizę statystyczną odległości atomów w zdeformowanych tetraedrach w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej dla badanych związków potrójnych. Na Rys. 17 pokazano dopasowanie krzywych teoretycznych modelu zdeformowanych tetraedrów z uwzględnieniem odstępstw od stochastycznego obsadzania tetraedrami elementarnymi do doświadczalnych odległości między atomami dla pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej w Ga_{1-x}In_xAs i Cd_{1-x}Zn_xTe³¹. Porównując te wyniki z pokazanymi na Rys. 13 wynikami dopasowania modelem sztywnej sieci kationów widać, że model zdeformowanych tetraedrów jest lepszy. Model ten umożliwił wyznaczenie odstępstw od stochastycznego obsadzania realnei sieci krystalicznej tetraedrami elementarnymi dla Ga_{1-x}In_xAs oraz dla wielu innych stopów potrójnych^{31,32}. Pierwsze doniesienia o preferencyjnym (niestochastycznym) obsadzaniu miejsc atomów (Site Occupation Preferences (SOP)) w strukturze krystalicznej związków potrójnych znalazły się w pracach Verleura i Barkera^{33,34}. Proponowany przez nich model teoretyczny opisujący dane doświadczalne przejść fononowych w GaAs_yP_{1-y} i CdSe_yS_{1-y} uwzględniał w skali mikroskopowej efekt klasterowania par jonów, czyli przyjmował niestochastyczny rozkład atomów w krysztale, wyrażony przez parametr klasterowania β .



B.V. Robouch, A. Kisiel, & J. Konior, "Statistical model for the occupation preferences and shapes of elemental tetrahedral in the zinc-blende type semiconductors GaInAs, GaAsP, ZnCdTe", 1-17 (2002). Copyright 2020 with permission from Elsevier.



Rys. 17 Dopasowanie średnich odległości atomów w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej dla Ga_{1-x}In_xAs i Cd_{1-x}Zn_xTe modelem zdeformowanych tetraedrów³¹.

Reprinted from Opto-Electronics Review, vol. **25**, A. Kisiel, B.V. Robouch & A. Marcelli, "Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distribution", 242-250 (2017). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

Preferencyjne obsadzenia atomów Ga wokół As zaobserwowano w badaniach EXAFS związków poczwórnych $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ³⁵ (Rys. 18a). Onabe³⁶, analizując termodynamiczne własności związków poczwórnych grupy III-V, wykazał, że

preferencje zaburzające chaotyczne rozmieszczenie par atomów mogą być wynikiem klasterowania bliskiego zasięgu najbliższych par odznaczających się silnym wiązaniem. Wiązanie par może być opisywane przez potencjał chemiczny µ. W przypadku Ga_xIn_{1-x}As_vSb_{1-v} zachodzi relacja μ_{GaAs} + μ_{InSb} > μ_{InAs} + μ_{GaSb} . Preferencje obsadzania miejsc atomów zostały zaobserwowane również w badaniach EXAFS dla krawędzi rentgenowskich K Mn i K Se w poczwórnych związkach Cd_xMn_{1-x}Te_ySe_{1-y} ^{37,38}. Badania zostały przeprowadzone dla składów x < 0,2 i y < 0,2 gdyż związek ten tylko w tym zakresie składów krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, a poza tymi granicami jest układem wielofazowym. Stwierdzono preferencje par atomów Mn-Se (Rys. 18b) w porównaniu z parami Cd-Se, co wskazuje na odstępstwo od rozkładu statystycznego dla Mn wokół Se. Do opisania tego zachowania została zastosowana analiza probabilistyczna uwzględniająca najlepsze dopasowanie do punktów doświadczalnych. Podane na Rys. 18 współczynniki w1, w2, w3 i w4 w wielomianach czwartego stopnia, najlepiej dopasowanych do danych doświadczalnych, wyrażają odpowiednie prawdopodobieństwa obsadzania tetraedrami elementarnymi^{39,40}. Bunker⁴¹ oraz Pong i inni⁴² analizując dystorsje w krysztale roztworu stałego $Zn_{1-x}Mn_xSe$, przeprowadzili temperaturze pokojowej i ciekłego azotu, szczegółowe badania odległości pierwszych (NN) i drugich (NNN) sąsiadów oraz katów w zdeformowanych tetraedrach elementarnych.



Rys. 18 (a) Średnia liczba atomów Ga otaczająca każdy atom As. N(Ga) w poczwórnym roztworze stałym Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y} dla różnych składów x ³⁵ (b) Średnia liczba atomów Mn wokół Se w Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y ³⁸. Linia przerywana opisuje stocha-styczne rozmieszczenie atomów.

Reprinted from Opto-Electronics Review, vol. **25**, A. Kisiel, B.V. Robouch & A. Marcelli, "Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distribution", 242-250 (2017). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

111

Przeprowadzili również szczegółową analizę liczb koordynacyjnych N_i (definiowanych w formule (10)) dla rentgenowskich krawędzi K Zn, Mn i Se. Stwierdzili oni, że pokazane na Rys. 19, wartości liczb koordynacyjnych dla par Zn-Zn nieco niższe od wartości sa przewidywanych rozkładem stochastycznym (linie przerywane na Rys. 19) a wartości dla par Zn-Mn są nieco wyższe. Różnice te zostały związane przez nich z niepełną relaksacją naprężeń w drugiej strefie koordynacyjnej. Aby rozpatrzyć ewentualną możliwość preferencyjnego obsadzania parami jonów, dane doświadczalne Ponga i innych⁴² zostały przeanalizowane przy użyciu modelu zdeformowanych tetraedrów^{31,32}. Przeprowadzona analiza wykazała, że obserwowane w Zn_{1-x}Mn_xSe odchylenia od rozkładu statystycznego rzeczywiście można wytłumaczyć preferencyjnym obsadzaniem struktury krystalicznej zdeformowanymi tetraedrami elementarnymi. W modelu zdeformowanych tetraedrów^{31,32} obsadzenie struktury krystalicznej tetraedrami elementarnymi określa prawdopodobieństwo które Wk, definiuje się jako

 $\{W_k\} = \{p_k w_k\} \,\mathrm{dla}\,k = 1,2,3 \tag{11}$

gdzie p_k jest statystycznym rozkładem prawdopodobieństwa Bernoulli'ego.

Dla przypadku tetraedrów zdeformowanych T₁, T₂ i T₃ prawdopodobieństwa obsadzania W₁, W₂ i W₃ mogą być \neq 1. Na podstawie tej analizy



Rys. 19 Średnie wartości liczb koordynacyjnych drugiej strefy koordynacyjnej dla Zn (kółka otwarte) i Mn (kółka wypełnione) w ZnMnSe⁴². Linie przerywane ilustrują liczby koordynacyjne w przypadku stochastycznego rozmieszczenia Zn i Mn.

Reprinted Fig. 12 with permission from W.-F. Pong, R. A. Mayanovic, B. A. Bunker, J. K. Furdyna, & U. Debska, Phys. Rev. B **41**, 8440–8448 (1990). Copyright 2020 by the American Physical Society. Licence Number RNP/20/NOV/032732. można określić zatem preferencyjne obsadzenia parami atomów (SOP). W tym modelu przyjmuje się arbitralnie, że prawdopodobieństwa obsadzania W_0 i W_4 niezdeformowanymi tetraedrami elementarnymi T_0 i T_4 są równe 1. Wartości prawdopodobieństwa obsadzenia { W_k } mają sens fizyczny, gdy posiadają wartość dodatnią, tzn. gdy współczynnik w_k mieści się w granicach $0 \le w_k \le N/k$. Oznacza to, że przy uporządkowaniu tetraedrycznym dla najbliższych sąsiadów (NN)

$$0 \le W_1 \le 4, 0 \le W_2 \le 2, 0 \le W_3 \le \frac{4}{3}$$
 (12)

W związku z tymi ograniczeniami jest wygodne zdefiniowanie dla najbliższych sąsiadów współczynnik populacji konfiguracji C_k jako

$$C_k = \min\left[W_k, 1, \frac{(4-kW_k)}{4-k}\right] \le 1$$
 (13)

Ζ formuły (13)wynika, że rozkład prawdopodobieństwa dla zdeformowanych tetraedrów T_k jest obniżony w porównaniu do rozkładu Bernoulli'ego statystycznego p_k. Wielkość tego obniżenia jest wyrażana za pomocą współczynnika populacji konfiguracji C_k, który jest zawsze mniejszy lub co najwyżej równy jedności. Tak wiec dla zdeformowanych tetraedrów T₁, T₂ i T₃ rozkłady prawdopodobieństwa można wyrazić w prostszej formie

$$\{P_k\} = \{C_k p_k\} \,\mathrm{dla}\,k = 1, 2 \,\mathrm{i}\,3 \tag{14}$$

Z warunku (14) wynika, że skoro współczynnik populacji konfiguracji C_k jest mniejszy a co najwyżej równy jedności, to rozkłady prawdopodobieństwa P_k dla tetraedrów zdeformowanych Tk są niższe lub co najwyżej równe chaotycznemu rozkładowi prawdopodobieństwa Bernoulli'ego pk. Dla omawianego powyżej zwiazku potrójnego Zn_{1-x}Mn_xSe^{41,42} wyznaczone preferencje obsadzania zdeformowanymi tetraedrami elementarnymi wynoszą odpowiednio $\{W_1, W_2, W_3\} = \{0, 67, 1, 67, 0\}$ a związane z nimi współczynniki {C1, C2, C3}, opisujace populacie konfiguracii tetraedrów zdeformowanych, są równe odpowiednio {0,67, 0,33, 0,0}²⁶. Przytoczone wartości C_k informują, że w Zn_{1-x}Mn_xSe najbardziej preferowanymi są tetraedry elementarne T₁ natomiast brak jest tetraedrów elementarnych T₃. Podobny brak tetraedrów T3 zaobserwowano również w kilku innych związkach potrójnych grupy II-VI z manganem (patrz Tabela II).

Rys. 20^{43} pokazuje obliczone na podstawie danych doświadczalnych rozkłady prawdopodobieństwa P_k dla tetraedrów zdeformowanych

 $(T_1 T_2 i T_3)$ oraz niezdeformowanych $(T_0 i T_4)$ dla roztworów stałych ZnCdTe, ZnHgTe, GaInAs i Ni₃(Al,Fe). Dla porównania zostały pokazane dodatkowo na Rys. 20 odpowiednie rozkłady prawdopodobieństwa dla statystycznego rozkładu Bernoulli'ego. Łatwo zauważyć różnice pomiędzy populacjami konfiguracji statystycznego rozkładu Bernoulli'ego i populacjami konfiguracji tetraedrów zdeformowanych P₁, P₂ i P₃ oraz populacjami konfiguracji niezdeformowanych tetraedrów, opisanymi w realnych kryształach przez krzywe P₀ i P₄.



Rys. 20 Populacja konfiguracji p_k stochastycznego rozkładu Bernouliego i wyznaczone z eksperymentu populacje konfiguracji tetraedrów elementarnych P_k dla ZnCdTe, ZnHgTe, GaInAs i Ni₃AlFe ⁴³.

Reprinted from Opto-Electronics Review, **25**, A. Kisiel, B.V. Robouch & A. Marcelli, "Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distribution", 242-250 (2017). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

Model zdeformowanych tetraedrów^{31,32} został użyty do analizy wyników EXAFS szeregu tetraedrycznie uporządkowanych potrójnych stopów półprzewodnikowych, jak również do analizy tetraedrycznie uporządkowanego kubi-(fcc) międzymetalicznego związku cznego Ni₃(Al,Fe) ⁴⁴. Model ten po odpowiednim uogólnieniu mógł być zastosowany również do analizy nadprzewodnika Ce1-xLaxRu2 o strukturze krystalicznej C15⁴⁵. Niektóre wyniki analizy zaczerpnięte z publikacji⁴⁶ zestawia Tabeli I. Ocene wewnetrznych preferencji dla tetraedrów zdeformowanych również umożliwiły prowadzone w dalekiej podczerwieni (FIR) badania doświadczalne częstości drgań i natężeń poprzecznych fononów optycznych (TO) dla potrójnych roztworów stałych ZnCdTe^{47,48} oraz CdHgTe i ZnHgTe⁴⁹ analizowane przy użyciu modelu statystycznego⁵⁰. Zastosowanie tego modelu umożliwiło bezpośrednie porównanie preferencji wewnętrznych uzyskanych z badań częstości i natężeń drgań fononowych Z

odpowiednimi preferencjami uzyskanymi z analizy wyników doświadczalnych EXAFS przy użyciu modelu zdeformowanych tetraedrów. Takie porównanie wyników jest uprawnione gdyż częstości i natężenia w widmie drgań fononowych, podobnie jak położenie rentgenowskiej krawędzi absorpcji i struktura EXAFS, są funkcjami mas drgajacych atomowych par atomów, ich wzajemnych odległości i stałych siłowych oddziaływujących par. Model zdeformowanych tetraedrów stosowany do analizy EXAFS i model statystyczny użyty do analizy struktury widma fononowego umożliwiają liczbowe określenie i porównanie preferencyjnego obsadzania elementarnymi tetraedrami w realnych kryształach. Tabeli II zestawia wartości preferencyjnego obsadzenia tetraedrami elementarnymi Wk wartości populacji konfiguracji C_k oraz sumę wartości C_k (ΣC_k) dla kilkunastu stopów półprzewodnikowych grupy III-V, II-VI oraz II-VI z Mn i związku międzymetalicznego Ni₃Al_{1-x}Fe_x. Preferencje wewnetrzne uzyskane z analizy EXAFS oraz z analizy drgań fononowych wykazuja podejść podobne dla obydwu tendencie zachowania współczynników C_k. Stopy zebrane w Tabeli I zostały uporządkowane w zależności od zestawionej w przedostatniej kolumnie wielkości ΣC_k . ΣC_k jest miarą odchodzenia rozkładów prawdopodobieństwa struktury lokalnej określonego roztworu stałego od chaotycznego rozkładu Bernoulli'ego. Dla maksymalnej wartości $\Sigma C_k = 3$ struktura lokalna roztworu stałego jest opisywana przez statystyczny rozkład Bernoulli'ego. Wyniki zestawione w Tabeli II reprezentują związki potrójne, dla których wartość ΣC_k jest, jak w przypadku ZnCdTe, dla różnych eksperymentów równa lub bliska 3. Oznacza to, że struktura lokalna tego związku może być opisana z dobrym przybliżeniem przez statystyczny rozkład Bernoulli'ego. Na końcu Tabeli II są zestawione stopy takie jak ZnSeS i ZnSeTe posiadające bardzo małe lecz niezerowe wartości ΣC_k. Na gruncie modelu zdeformowanych tetraedrów wartość ΣC_k = 0 oznacza brak tetraedrów mieszanych (zdeformowanych) w badanym układzie potrójnym ABC. W konsekwencji tego brakuje drogi oddziaływania wzajemnego pomiędzy składnikami binarnymi AC i BC. W takim przypadku składniki te powinny się zachowywać się nie jak jednorodny stop lub roztwór stały ABC a jedynie jako mieszanina składników binarnych AC i BC. Tak postawiona hipoteza wymaga jednakże potwierdzenia doświadczalnego.

Tab. I Współczynniki preferencji dla zdeformowanych tetraedrów elementarnych w niektórych związkach potrójnych o uporządkowaniu tetraedrycznym.

Reprinted from Opto-Electronics Review, vol.25, A. Kisiel, B.V. Robouch & A. Marcelli, "Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distribution", 242-250 (2017). Copyright 2020 with permission from Elsevier.

Alloy	Experiment	W 1	W ₂	W 3	C 1	C ₂	С3	ΣCk	Ref.
ZnCdTe	Exafs ^{23,24}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.00	31
ZnCdTe	FIR ^{48,50}	1.66	1	1	0.780	1	1	2.78	48,51
CdHgTe	FIR ^{48,50}	1.01	1.20	1.01	1.0	0.80	1.0	2.80	48,51
ZnCdTe	Exafs ⁵²	0.93	1.15	1.07	0.930	0.85	0.79	2.57	46
AlFeNi ₃	Exafs ⁵³	1.01	0.86	1.33	0.997	0.86	0.0	1.86	44
GaInAs	Exafs ^{21,22}	0.58	0.25	1.05	0.58	0.25	0.85	1.68	31
CdMnTe	Exafs ^{54,55}	0.68	1.33	0.003	0.68	0.67	0	1.35	32
ZnMnSe	Exafs R1 41,42	0.67	1.67	0.04	0.67	0.33	0.04	1.04	32
ZnMnSe	Exafs N1 41,42	0.62	1.7	0	0.62	0.3	0	0.92	32
HgSeTe	Exafs ⁴⁵	0.217	1.944	0.517	0.217	0.056	0.517	0.79	
ZnHgTe	FIR ⁴⁸	0.76	2.0	1.33	0.76	0.0	0.0	0.76	51,56
ZnMnS	Exafs ^{57–59}	1.78	0	0.01	0.74	0	0.01	0.75	32
HgMnTe	Exafs ⁶⁰	0.33	1.75	0	0.33	0.25	0	0.58	32
ZnHgTe	Exafs ⁶¹	0.37	2.0	1.33	0.37	0.0	0.0	0,37	48,51
ZnMnTe	Exafs ⁶²	0.37	2.0	0	0.37	0.0	0	0.37	32
ZnSeS	Exafs ⁶³	0.12	0	0.03	0.12	0	0.03	0.15	52
	Exafs ⁶⁴ &								
ZnSeTe	N-Scater ⁶⁵	0.037	0	1.299	0.037	0	0.103	0.14	51

Tab. II Wartości liczbowe całek Δp_0 i Δp_4 dla niektórych stopów potrójnych.

Związki grupy II – VI	Stopy	Metody	Δp_0	Δp_4	Preferencje
	ZnCdTe	EXAFS	0.00	0.00	ZnTe = CdTe
	ZnCdTe	FIR	0.01	0.07	ZnTe < CdTe
	ZnCdTe	EXAFS	0.01	0.12	ZnTe < CdTe
	ZnHgTe	EXAFS	0.13	0.66	ZnTe < HgTe
	ZnHgTe	FIR	0.05	0.67	ZnTe < HgTe
	CdHgTe	FIR	0.0	0.23	HgTe > CdTe
	ZnSeS	EXAFS	0.38	0.32	ZnSe > ZnS
	ZnSeTe	EXAFS	0.35	0.33	ZnSe > ZnTe
	HgSeTe	EXAFS	0.25	0.31	HgTe > HgSe
Związki grupy III – V	GaInAs	EXAFS	0.11	0.10	GaAs > InAs
Związki grupy II-VI z Mn	ZnMnS	EXAFS	0.40	0.09	ZnS > MnS
	ZnMnSe	EXAFS (N1)	0.26	0.22	ZnSe > MnSe
	ZnMnSe	EXAFS (R1)	0.26	0.13	ZnSe > MnSe
	ZnMnTe	EXAFS	0.35	0.33	ZnTe > MnTe
	CdMnTe	EXAFS	0.26	0.11	CdTe > MnTe
	HgMnTe	EXAFS	0.33	0.25	HgTe > MnTe
Związek międzymetaliczny	AlFeNi ₃	EXAFS	0.11	0.10	AlNi ₃ > FeNi ₃

Dla tetraedrów niezdeformowanych $T_0 \mbox{ i } T_4$ rozkłady prawdopodobieństwa 46 można wyrazić jako

$$P_0 = p_0 + \Delta p_0, P_4 = p_4 + \Delta p_4 \qquad (15)$$

gdzie p_0 i p_4 są odpowiednimi rozkładami prawdopodobieństwa Bernoulli'ego dla niezdeformowanych tetraedrów, a Δp_0 i Δp_4 są tymi częściami rozkładów prawdopodobieństwa niezdeformowanych tetraedrów AC i BC związku potrójnego ABC, które w wyniku minimalizowania energii układu w procesie naturalnego wzrostu kryształu, nie mogły uczestniczyć w tworzeniu zdeformowanych tetraedrów T_1 , T_2 lub T_3 . Na Rys. 20 krzywe P_0 i P_4 przedstawiają udziały niezdeformowanych tetraedrów T_0 i T_4 związków potrójnych. Są one funkcjami koncentracji skład-nika BC w roztworze stałym ABC. Zgodnie z formułami funkcje Δp_0 i Δp_4 mogą wnosić, widoczny na Rys. 20, istotny wkład w kształt krzywych P_0 i P_4 . Porównanie rozkładów prawdopodobieństwa P_0 i P_4 w całym zakresie składów związku potrójnego niesie zatem ważne informacje o wewnętrznych preferencjach w związkach potrójnych. Łatwo widać, że za wielkość preferencji wewnętrznych pomiędzy P₀ i P_4 będą odpowiadały funkcje Δp_0 i Δp_4 całkowane w całym zakresie koncentracji związków potrójnych. Tak więc wartości tych całek opisują preferencje wewnętrzne związane z niezdeformowanymi tetraedrami T₀ i T₄ w strukturze krystalicznej realnych kryształów. Tabela II zestawia wartości liczbowe całek Δp_0 i Δp_4 dla związków potrójnych zestawionych w Tabeli II. Warto zauważyć, że dla niektórych związków potrójnych wartości liczbowe całek Δp_0 i Δp_4 znacznie różnią się między sobą a zatem preferencje wewnętrzne pomiędzy populacjami tetraedrów typu T₀ i T₄ mogą być znaczne. Trzeba podkreślić. że preferencie wewnetrzne obserwowane dla tetraedrów zdeformowanych i niezdeformowanych wzajemnie się kompensują zgodnie z prawem zachowania masy i nie naruszają stechiometrii roztworów stałych.

Model zdeformowanych tetraedrów^{31,32} po odpowiednich modyfikacjach47,66 był również zastosowany do analizy danych doświadczalnych EXAFS poczwórnych związków półprzewodnikowych GaInAsSb 35, CdMnTeSe 37,38, ZnCdHgTe 47 i InAsPSb 67,68. Analiza wyników dla GaInAsSb i CdMnSeTe przy użvciu zmodyfikowanego modelu zdeformowanych tetraedrów potwierdziła i uzupełniła rezultaty wcześniejszych badań^{39,40}. Podobnie jak dla związków potrójnych, użycie modelu statystycznego do badań częstości drgań i natężeń poprzecznych fononów opty-(TO) do poczwórnych cznych związków Cd_xMn_{1-x}Te_ySe_{1-y}⁶⁶ i Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te^{47,69} istotnie wzbogaciło wiedzę o istniejących preferencjach wewnętrznych w strukturze lokalnej związków poczwórnych.

Literatura

- 1. Kisiel A. Spektroskopia fazy skondensowanej w skrypcie Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych: wybrane zagadnienia. pod redakcją Kowalski, B. J., Paszkowicz, W. & Görlicha, E. A. (Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego, 2011).
- 2. Bassani, G. F. & Pastori Parravicini, G. *Electronic states and optical transitions in solids*. (Pergamon Press, 1975).
- 3. Parratt, L. G. Electronic Band Structure of Solids by X-Ray Spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **31**, 616– 645 (1959).

- 4. Agarwal, B. K. *X-ray spectroscopy: an introduction*. (Springer-Verlag, 1991).
- 5. Richtmyer, F. K., Barnes, S. W. & Ramberg, E. The Widths of the L-Series Lines and of the Energy Levels of Au(79). *Phys. Rev.* **46**, 843–860 (1934).
- 6. *Unoccupied Electronic States*. vol. 69 (Springer Berlin Heidelberg, 1992).
- 7. Müller, J. E. & Wilkins, J. W. Band-structure approach to the x-ray spectra of metals. *Phys. Rev. B* **29**, 4331–4348 (1984).
- 8. Kisiel, A. *et al.* X-ray-absorption spectroscopy of ZnTe, CdTe, and HgTe: Experimental and theoretical study of near-edge structures. *Phys. Rev. B* **39**, 7895–7904 (1989).
- Konior, J. & Kaprzyk, S. Electronic Structure of Zinc-Blende and Hexagonal Semiconductors: Comparative Theoretical Study. *Acta Phys. Pol. A* 87, 269–274 (1995).
- 10.Hormes, J., Chauvistré, R., Schmitt, W. & Pantelouris, M. Examples for the Industrial Use of Synchrotron Radiation. *Acta Phys. Pol. A* 82, 37– 50 (1992).
- 11.Pickering, I. J., Prince, R. C., Divers, T. & George, G. N. Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy for determining the chemical speciation of sulfur in biological systems. *FEBS Lett.* **441**, 11–14 (1998).
- Kwiatek, W. M. *et al.* First approach to studies of sulphur electron DOS in prostate cancer cell lines and tissues studied by XANES. *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 1104–1108 (2011).
- 13.Zajdel, P. *et al.* Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh L2,3 XANES and LAPW numerical studies. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **364**, 76–84 (2015).
- 14.Ravel, B. & Newville, M. *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Radiat*. **12**, 537–541 (2005).
- 15.Cromer, D. T. & Liberman, D. Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays. *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898 (1970).
- 16.Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P. & Trickey, S. B. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399–415 (1990).
- 17. Miletić, G. I. & Blažina, Ž. Magnetic properties of and from the electronic structure calculations. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3888–3892 (2009).
- 18.*EXAFS Spectroscopy*. (Springer US, 1981). doi:10.1007/978-1-4757-1238-4.
- 19.Stern, E. A., Bunker, B. A. & Heald, S. M. Manybody effects on extended x-ray absorption fine structure amplitudes. *Phys. Rev. B* **21**, 5521–5539 (1980).

- 20.Lee, P. A., Citrin, P. H., Eisenberger, P. & Kincaid, B. M. Extended x-ray absorption fine structure—its strengths and limitations as a structural tool. *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769–806 (1981).
- 21.Mikkelsen, J. C. & Boyce, J. B. Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of Ga 1 – x In x As. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1412–1415 (1982).
- 22.Mikkelsen, J. C. & Boyce, J. B. Extended x-rayabsorption fine-structure study of Ga 1 – x In x As random solid solutions. *Phys. Rev. B* **28**, 7130– 7140 (1983).
- 23.Motta, N. *et al.* EXAFS of Cd1–xZnxTe: A test of the random distribution in zincblende ternary alloys. *Solid State Commun.* **53**, 509–512 (1985).
- 24.Motta, N. *et al.* Random distribution and miscibility of Cd1–xZnxTe alloy from exafs. *J. Cryst. Growth* **72**, 205–209 (1985).
- 25.Balzarotti, A et al. 'EXAFS of Cd1-xZnxTe: A Test of the Random Distribution in Zinc-blende Ternary Alloys' Festkorperprobleme XXV, Advances in Solid State Physics 25 (1985) 689. (Vieweg, 1985).
- 26.Balzarotti, A et al"The Local Structure of Random Ternary Alloys by EXAFS" Internat. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Caracas 1984, Progress in Crystalline Growth and Characterization 10 (1985) 55.
- 27.Keating, P. N. Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure. *Phys. Rev.* **145**, 637–645 (1966).
- 28.Martin, R. M. Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1**, 4005–4011 (1970).
- 29.Czyżyk, M. T. *et al.* Thermodynamic properties of ternary semiconducting alloys. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **62**, 153–161 (1986).
- 30.Weidmann, M. R., Gregg, J. R. & Newman, K. E. Local structure in Zn _{1-x} Mn _x Se alloys. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1895–1904 (1992).
- 31.Robouch, B. V., Kisiel, A. & Konior, J. Statistical model for site occupation preferences and shapes of elemental tetrahedra in the zinc-blende type semiconductors GaInAs, GaAsP, ZnCdTe. *J. Alloys Compd.* **339**, 1–17 (2002).
- 32.Robouch, B. V., Kisiel, A. & Konior, J. Statistical model for atomic distances and site occupation in zinc-blende diluted magnetic semiconductors (DMSs). *J. Alloys Compd.* **340**, 13–26 (2002).
- 33.Verleur, H. W. & Barker, A. S. Infrared Lattice Vibrations in Ga As y P 1 – y Alloys. *Phys. Rev.* 149, 715–729 (1966).
- 34.Verleur, H. W. & Barker, A. S. Optical Phonons in Mixed Crystals of Cd Se y S 1 – y. *Phys. Rev.* 155, 750–763 (1967).

- 35.Islam, S. M. & Bunker, B. A. Studies of atomic correlations in quaternary semiconductor alloys using the extended X-ray absorption fine structure technique. *Phys. Lett. A* **156**, 247–252 (1991).
- 36.Onabe, K. Thermodynamics of type A1–xBxC1–yDy III–V quaternary solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1071–1086 (1982).
- 37.Kisiel, A., Łażewski, J., Zimnal-Starnawska, M., Burattini, E. & Mycielski, A. Manganese Distribution in CdMnTeSe Crystals. EXAFS Data Analysis. *Acta Phys. Pol. A* **90**, 1032–1034 (1996).
- 38.Kisiel, A., Lazewski, J., Zimnal-Starnawska, M., Burattini, E. & Mycielski, A. Site Occupation Preferences in CdMnTeSe Quaternary Alloys. EXAFS Data Analysis. J. Phys. IV 7, C2-1197-C2-1198 (1997).
- 39.Robouch, B. V. & Kisiel, A. Probabilistic Analysis of Site-Occupation Preferences in Ga x In 1-x As y Sb 1y and Cd 1-x Mn x Se y Te 1-y Quaternary Compounds. Acta Phys. Pol. A 94, 497–502 (1998).
- 40. Robouch, B. V. & Kisiel, A. EXAFS data resolved into individual site occupation preferences in quaternary compounds with tetrahedral coordinated structure. *J. Alloys Compd.* **286**, 80– 88 (1999).
- 41.Bunker, B. A. Extended x-ray absorption finestructure studies of semiconductor structure. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 5, 3003–3008 (1987).
- 42.Pong, W.-F., Mayanovic, R. A., Bunker, B. A., Furdyna, J. K. & Debska, U. Extended x-rayabsorption fine-structure studies of Zn 1 – x Mn x Se alloy structure. *Phys. Rev. B* **41**, 8440–8448 (1990).
- 43.Robouch, B. V., Marcelli, A., Robouch, P. & Kisiel, A. Occupation preferences in doped CmIm' multinaries by correlated analysis of EXAFS and FTIR data. *Low Temp. Phys.* **37**, 241–244 (2011).
- 44.Robouch, B. V., Burattini, E., Kisiel, A., Suvorov, A. L. & Zaluzhnyi, A. G. Strained-tetrahedra statistical model for atomic distances and site occupations in ternary intermetallic M3(XX') structures Ni3(AlFe) case. *J. Alloys Compd.* **359**, 73–78 (2003).
- 45.Robouch, B. V., Marcelli, A., Saini, N. L. & Kisiel, A. Statistical model structure of A1–xZxB2 Laves phase C15 system—the superconducting alloy Ce1–xLaxRu2. *Low Temp. Phys.* **35**, 89–93 (2009).
- 46.Kisiel, A., Robouch, B. V. & Marcelli, A. Local crystalline structure of multinary semiconducting alloys: Random vs. ordered distributions. *Opto-Electron. Rev.* **25**, 242–250 (2017).
- 47.Robouch, B. V. *et al.* Statistical model analysis of local structure of quaternary sphalerite crystals. *Low Temp. Phys.* **33**, 214–225 (2007).

- 48.Robouch, B. V. *et al.* Ion distribution preferences in ternary crystals ZnxCd1–xTe, Zn1–xHgxTe and Cd1–xHgxTe. *Eur. Phys. J. B* **84**, 183–195 (2011).
- 49.Robouch, B. V., Sheregii, E. M. & Kisiel, A. Statistical analysis of inter-ionic distances and occupation preferences in ternary zincblende and wurtzite structured crystals. *Phys. Status Solidi C* 1, 3015–3018 (2004).
- 50.Polit, J. J. *et al.* Analysis of phonon spectra of the Zn Cd1– Te solid-solution. *J. Alloys Compd.* **371**, 172–176 (2004).
- 51.Robouch, B. V. *et al.* The complex stoichiometry of ternary alloys: What lies beyond the canonical Bernoulli distribution? *Solid State Commun.* **192**, 75–78 (2014).
- 52.Letardi, P., Motta, N. & Balzarotti, A. Atomic bonding and thermodynamic properties of pseudo-binary semiconducting alloys. *J. Phys. C Solid State Phys.* **20**, 2853–2884 (1987).
- 53.Pascarelli, S., Boscherini, F., Mobilio, S., Lawniczak-Jablonska, K. & Kozubski, R. Local structure of *L* 1 2 -ordered Ni 75 (Al 1 – x Fe x) 25 alloys. *Phys. Rev. B* 49, 14984–14990 (1994).
- 54.Balzarotti, A. *et al.* Local structure of ternary semiconducting random solid solutions: Extended x-ray-absorption fine structure of Cd 1 – x Mn x Te. *Phys. Rev. B* **30**, 2295–2298 (1984).
- 55.Balzarotti, A. *et al.* Model of the local structure of random ternary alloys: Experiment versus theory. *Phys. Rev. B* **31**, 7526–7539 (1985).
- 56.Vodopyanov, L. *et al.* Effect of band inversion on the phonon spectra of Hg1-xZnxTe and Hg1-xCdxTe semiconductor alloys. *Phys. Status Solidi C* 1, 2836–2839 (2004).
- 57.Zimnal-Starnawska, M. *et al.* EXAFS Studies of Zn _{1-x} Mn _x S Ternary Compounds. *Acta Phys. Pol. A* **86**, 763–766 (1994).
- 58.Łażewski, J. *et al.* Local structure in Zn1–xMnxS: EXAFS study. *Phys. Status Solidi B* **197**, 7–12 (1996).
- 59.Iwanowski, R. J., ławniczak-Jabłońska, K., Winter, I. & Hormes, J. EXAFS studies of local atomic

structure in Zn1–xMnxS. *Solid State Commun.* **97**, 879–885 (1996).

- 60.Mayanovic, R. A., Pong, W.-F. & Bunker, B. A. Xray-absorption fine-structure studies of Hg 1 – x Cd x Te and Hg 1 – x Mn x Te bond lengths: Bond relaxation and structural stability of ternary alloys. *Phys. Rev. B* **42**, 11174–11182 (1990).
- 61.Marbeuf, A. *et al.* EXAFs and XPS studies of Hg1-xZnxTe: Determination of local atomic structure and valence band maximum. *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 975–979 (1989).
- 62.Happo, N. *et al.* Zn, Mn and Te K-edge EXAFS studies of the diluted magnetic semiconductor. *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 4315–4323 (1996).
- 63.Valeev, R. G. *et al.* Structure and properties of ZnS x Se 1-x thin films deposited by thermal evaporation of ZnS and ZnSe powder mixtures. *Mater. Res. Express* **2**, 025006 (2015).
- 64.Pellicer-Porres, J. *et al.* X-ray-absorption finestructure study of ZnSexTe1-x alloys. *J. Appl. Phys.* **96**, 1491–1498 (2004).
- 65.Peterson, P. F. *et al.* Local atomic strain in ZnSe 1 – x Te x from high real-space resolution neutron pair distribution function measurements. *Phys. Rev. B* **63**, 165211 (2001).
- 66.Robouch, B. V. *et al.* Statistical model of sphalerite structured quaternary A1–xBxYyZ1–y systems. *J. Alloys Compd.* **426**, 31–42 (2006).
- 67.Wu, C.-J. et al In Extended X-ray absorption fine structure of InAsPSb, Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2011 and 23rd Internat. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, 2011; 2011; pp 1-2.
- 68.Robouch, B. V. *et al.* First attempt to identify site occupation preference coefficients of a quaternary alloy: The InAsxPySb1-x-y system. *J. Alloys Compd.* **738**, 218–223 (2018).
- 69.Sheregii, E. *et al.* First interpretation of phonon spectra of quaternary solid solutions using fine structure far-IR reflectivity by synchrotron radiation. *Infrared Phys. Technol.* **49**, 13–18 (2006).