

## 过渡金属二硼化物的金属 K 边 XAS 研究\*

储旺盛<sup>1,2</sup> S. Agrestini<sup>3</sup> A. Bianconi<sup>3</sup> 买买提依明<sup>1</sup>

胡天斗<sup>1</sup> 谢亚宁<sup>1</sup> 刘文汉<sup>2</sup> 吴自玉<sup>1,1</sup>

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

3 (Universit di Roma 'La Sapienza', and Unità INFM, Piazzale Aldo Moro 2, 00185 Roma, Italy)

**摘要** 结合 X 射线衍射实验(XRD)和金属 K 边的 X 射线吸收谱(XAS)研究了过渡金属二硼化物(TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> 和 CrB<sub>2</sub>). 在近边吸收区,除了主吸收峰之外,还观察到了 3 个弱的边前峰,它们是由于金属吸收原子的 3d 轨道在 D<sub>6h</sub> 配位场下分裂,分裂后的 3 个 d 轨道与高层金属原子 4p 轨道发生杂化而引起的. 此外,还根据 XRD 实验得到的晶格参数初步拟合了金属 K 边 EXAFS 谱,得到了一些有意义的结果.

**关键词** 过渡金属二硼化物 X 射线衍射 扩展 X 射线吸收谱 X 射线近边吸收谱

### 1 引言

由于过渡金属二硼化物(TMB<sub>2</sub>)展现出的许多奇特性,例如它们具有很高的熔点、良好的硬度和化学稳定性、高热传导和低电阻等<sup>[1]</sup>,一直都是人们研究的热点. 2001 年人们发现 MgB<sub>2</sub> 为超导体,其超导转变温度高达 39K,这是迄今为止人们所发现的超导转变温度最高的非铜氧超导体<sup>[2]</sup>. 因为二硼化物具有比铜酸盐简单得多的晶体结构,所以对这类化合物进行结构和超导电性的研究要比高温超导的铜酸盐容易得多. 因此,近年来人们对 MgB<sub>2</sub> 及其相似化合物的晶体精细结构<sup>[3,4]</sup>、能带和电子结构<sup>[5-7]</sup>、超导电性<sup>[8-10]</sup>等倾注了极大的研究热情. 但是到目前为止 MgB<sub>2</sub> 的超导机理仍不清楚;它到底是传统超导体还是高温超导体目前还存在着很大的争议,虽然它的超导临界温度高于 BCS 理论所预言的理论值<sup>[11]</sup>. 因此,系统地对一系列的过渡金属二硼化物的局域几何结构(特别是在常温和低温下的晶格无序度)和电子结构进行研究是非常有必要.

X 射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)(它包括扩展 X 射线吸收精细结构谱(extend X-ray absorption fine structure, EXAFS)和 X 射线近

边吸收谱(X-ray absorption near-edge structure, XANES)两部分)是研究局域几何结构和电子结构的有利工具<sup>[12-14]</sup>. X 射线吸收系数  $\mu(E)$  由电子从初态向末态跃迁的矩阵元和联合态密度的乘积给出. 可以用吸收原子的出射球面波和被它的近邻原子散射回来的背散射波的干涉来描述电子从初态局域芯能级向末态跃迁的过程,从这个角度出发我们可以在实空间里理解 XAS 谱<sup>[15,16]</sup>. XAS 的时间尺度与其激发的光电子的寿命相关,大约为 10<sup>-15</sup>s 量级,这个时间小于晶格涨落的特征时间,因此可以利用它来研究瞬时局域晶格涨落和局域电子结构<sup>[17]</sup>. 本文就测量了一些过渡金属的二硼化物(TMB<sub>2</sub>, TM = Ti, V, Cr)的金属 K 边 XAS 谱,观察到在金属 K 边 XANES 谱中存在两个边前峰,分别起源于金属吸收原子自身的 3d 和 4p 轨道杂化、吸收原子 4p 轨道与第二配位金属原子 3d 轨道的杂化. 此外,还初步拟合了这些金属元素的 EXAFS 谱,获得了这些过渡金属二硼化物的一些有意义的结构参数.

### 2 实验

本实验中的样品由意大利合作方提供,都是高

\* 国家自然科学基金纳米研究重大项目(90206032)和国家杰出青年基金(10125523)资助

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn

纯度的商业样品,其制作过程在其它的文献中都有报道<sup>[18]</sup>.  $TiB_2$ ,  $VB_2$  和  $CrB_2$  的金属 K 边 XAS 实验数据是在北京正负电子对撞机 (BEPC) 同步辐射室的 4W1B 束线上 (能量为 2.2003 GeV, 亮度为  $1.0E30/cm^2 s$ ) 收集的. Ti, V 和 Cr K 边的 XAS 数据在透射模式下使用 Si(111) 面的双晶单色器收集得到,在整个实验过程中束流强度从 97 mA 下降到 57.4 mA. 同时还在北京同步辐射的 4B9A 束线上收集了这些样品的 X 射线衍射数据;衍射波长为  $1.547 \text{ \AA}$ , 扫描步长为  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $20^\circ \sim 90^\circ$ .

### 3 结果和讨论

#### $AIB_2$ 型过渡金属二硼化物的晶体结构

$AIB_2$  型过渡金属二硼化物的晶体结构为 C32, 空间群为  $P6/mmm$ . 这个结构是六角密堆的, 金属层和 B 层相间排列, 硼层的结构和石墨相似, 如图 1 所示. 事实上, 这些二硼化物并不是严格的层状结构, 因为在这些化合物中层与层之间的相互作用非常强烈, B 层是插在两个金属层之间的. B 原子位于六角形的角上, 在每层每个 B 原子都有 3 个最近邻的 B 原子. 过渡金属原子(TM) 位于 B 六角形的中心处, 且在两个硼层的中间位置. 每个金属原子的最近邻 B 原子数为 12; 在同一个层中它的最近邻的金属原子数为 6, 在上下两个金属层各有一个金属原子与之近邻. 在图 1 的右边给出的是这种结构的一个晶胞, 其中两个硼原子分别位于  $(1/3, 1/6, 1/2)$  和  $(2/3, 1/3, 1/2)$  处<sup>[3-5]</sup>, TM 和 TM 在垂直方向的距离就等于晶格常数  $c$ .

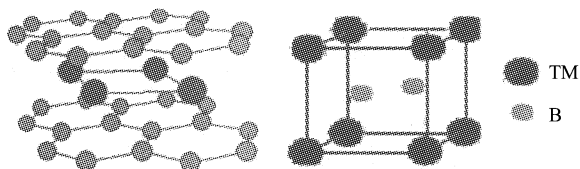


图 1  $TMB_2$  的结构示意图, 图的右边为  $TMB_2$  的一个晶胞示意图

#### XRD 结果

图 2 所示的是  $TiB_2$ ,  $VB_2$  和  $CrB_2$  的 X 射线衍射曲线, 由这 3 个衍射曲线利用 Cryscon 和 Unitcell 软件拟合得到了这些二硼化物的晶格参数, 结果见表

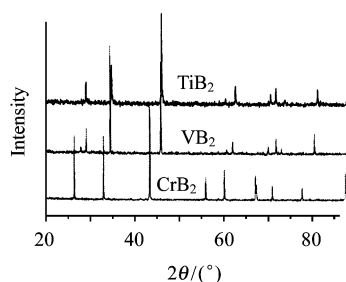


图 2  $TiB_2$ ,  $VB_2$  和  $CrB_2$  的 X 射线衍射曲线

1, 在表中还给出了其它文献中<sup>[5]</sup>所列的晶格参数作为参考. 在这个表中也给出了由实验所得的晶格参数算出来的金属和金属、硼和硼以及硼和金属之间的距离.

表 1  $TMB_2$  的参考晶格参数和实验晶格参数

	文献值/ $\text{ \AA}$		实验值/ $\text{ \AA}$		原子间距离/ $\text{ \AA}$			
	$a$	$c$	$a$	$c$	TM-TM 同层	TM-TM 非同层	TM-B	B-B
$TiB_2$	3.070	3.262	3.076	3.284	3.076	3.284	2.418	1.776
$VB_2$	2.983	3.047	3.001	3.060	3.001	3.060	2.311	1.732
$CrB_2$	2.949	3.045	2.974	3.073	2.974	3.073	2.304	1.717

#### TM K 边 XANES 谱的定性分析

图 3 给出的是归一化的过渡金属 K 边 XANES 谱. 为了更好地分析过渡金属 K 边 XANES 谱特征, 将 3 个过渡金属的 XANES 谱放在了同一个图中. 在这些样品中 Ti, V, Cr 的  $1s$  吸收边分别为 4967.0 eV, 5466.7 eV 和 5987.5 eV. 在图 3 中可明显看到这些谱的形状及其相似, 这是因为这些过渡金属二硼化物具有相同的对称性, 吸收原子周围的配位环境类似. 在这 3 个过渡金属 K 边 XANES 谱中都存在 4 个特征峰, 分别标记为  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  和 B. 它们距离吸收边的位置基本相同, 边前峰  $A_1$  距离吸收边大约 6 eV; 边前峰  $A_2$  距离吸收边大约在 3 eV 以内;  $A_3$  峰在边后大约 1 eV. 主吸收峰反映的是金属吸收原子  $1s \rightarrow 4p$  的偶极跃迁, 在实空间中 B 峰应归功于吸收原子  $1s$  态跃迁电子在相邻配位层中的多重散射效应. 过渡金属二硼化物中金属吸收原子周围近邻有 8 个金属配位原子, 它们组成的配位结构属于  $D_{6h}$  群, 在这个对称群下五重简并的  $d$  分属于  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  和  $E_{2g}$  3 个对称表示, 这样金属吸收原子的  $3d$  轨道将分裂为  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  和  $E_{2g}$  3 个  $d$  轨道, 其中后两个轨道为二重简并. 分裂的 3 个  $d$  轨道将与高层金

属原子的 4p 轨道发生杂化形成类 p 轨道 (p-like orbital)<sup>[17,19]</sup>, 这种杂化效应使得本来禁戒的 1s→3d 跃迁成为可能, 从而导致了 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> 峰的出现. 在图 4 中示意性地给出了二硼化物中电子跃迁和 XANES 谱峰特征的对对应关系, 在图中心吸收原子各能级比高层配位原子相应的能级要低, 这是因为中心吸收原子电离出一个电子后在 1s 能级留下一个空穴, 其空穴和高壳层电子的库仑相互作用导致其轨道能级下移. 一般边前峰的形状和强度应反映出这些过渡金属 3d 态的电子分布情况, 在理论上其强度应随原子 3d 电子数的增加而减少, 这一点在所测量的 XANES 谱上体现得并不是很好.

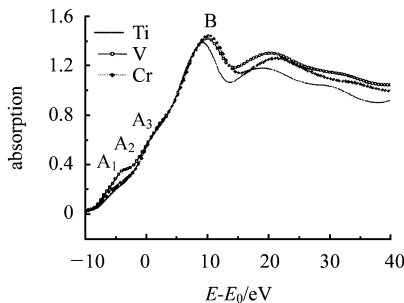


图 3 透射模式下测量的金属 K 边 XANES 谱, 这些谱都已归一化

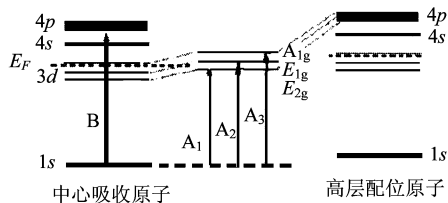


图 4 过渡金属二硼化物中电子跃迁与 XANES 谱峰特征的对对应关系

**TM K 边 EXAFS 谱的拟合**

图 4 给出的是经过了背景扣除、 $\mu_0$  拟合、 $E-k$  转换并加权到  $k^3$  的过渡金属 K 边 EXAFS 振荡信号. EXAFS 振荡信号经过 Fourier 变换后, 获得径向结构函数, 就在 R 空间拟合实验谱. 根据 XRD 实验得到的样品的几何结构和晶格参数, 利用 feff7 软件包计算了理论谱. 根据理论谱, 采用 WinXAS 软件固定配位数拟合了样品第一和第二配位层的配位距离、无序度等结构参数. 在拟合过程中, 由于第二配位的 8 个金属原子分为两类, 一类为与吸收原子同层的 6 个金属原子, 另一类为上下两个金属层中与吸收原子近邻的两个金属原子, 这两类金属原子到吸

收原子的距离不同, 故我们将之分为两个小壳层进行拟合. 另外, 在这种对称结构中, 存在两个配位金属原子和吸收原子共线的情形, 有着很强的多重散射效应, 这在将来进一步的拟合中需要小心处理. 图 5 和表 2 分别给出了初步的拟合结果和拟合得到的结构参数. 从拟合结果看来, 有 EXFAS 得到的配位距离和 XRD 得到的原子间距离相差不大. 虽然 EXAFS 在拟合标准样品的配位距离和配位数方面已经没有多大意义, 但是对于这些样品的晶格无序度的研究 EXAFS 还是非常有利的工具. 我们将进一步测定这些过渡金属二硼化物以及其它过渡金属二硼化物在常温和低温下的无序度, 为理解这些金属二硼化物的奇特性质 (例如良好的导电性能) 提供必要的帮助.

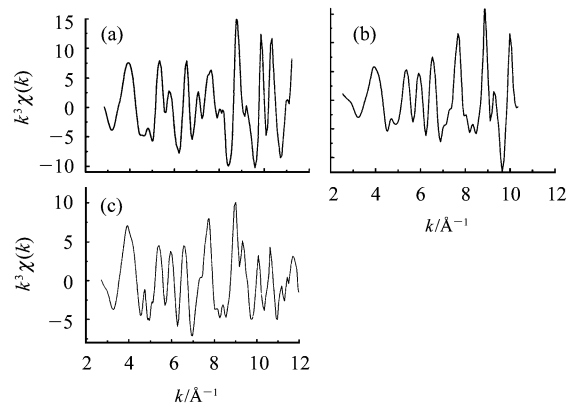


图 5 过渡金属 K 边 EXAFS 谱的  $k^3\chi(k)$  函数 (a)、(b) 和 (c) 图分别为 Ti, V 和 Cr EXFAS 谱的  $k^3\chi(k)$  函数

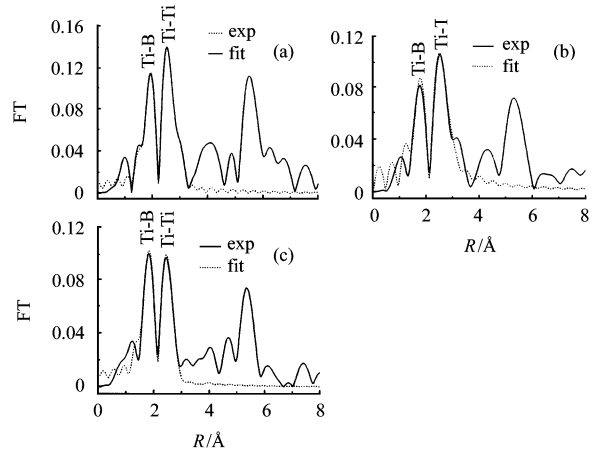


图 6 对径向分布函数 (RDF) 的第一和第二配位的拟合 (a)、(b) 和 (c) 分别为 Ti, V 和 Cr 的 RDF 拟合

表 2 TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> 和 CrB<sub>2</sub> 的拟合

	距离	N	R	Sigma <sup>2</sup>
	Ti-B	12	2.402	0.004
TiB <sub>2</sub>	Ti-Ti (同层)	6	3.019	0.007
	Ti-Ti (非同层)	2	3.379	0.007
	V-B	12	2.280	0.012
VB <sub>2</sub>	V-V (同层)	6	2.852	0.022
	V-V (非同层)	2	2.991	0.003
	V-V	12	2.313	0.005
CrB <sub>2</sub>	V-V (同层)	6	2.958	0.012
	V-V (非同层)	2	3.007	0.017

## 4 总结

在这个实验中测量了 TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> 和 CrB<sub>2</sub> 3 个二硼化物的过渡金属 K 边的 XAS 谱. 在近边区,除了主吸收峰之外我们还清楚地观察到了在配位场中分

裂的 *d* 轨道和高层金属配位原子的 *p* 轨道杂化所引起的 3 个弱的边前峰. 这些在标样中观察到的特征峰可以作为元素的"指纹"来鉴定未知样品中吸收原子的价态和周围配位环境. 此外,为理解这些化合物的奇特性质,我们初步拟合了这些过渡金属 K 边的 EXAFS 谱,得到了一些有价值的结构参数,特别是这些二硼化物的结构无序度,它对这些化合物性质的理解有着重要的意义.

本实验得到了北京同步辐射室 EXAFS 实验站的刘涛老师和杜永华博士的大力帮助,在此向他们表示衷心的感谢;并感谢 XRD 实验站的吴忠华老师和孙民华博士后在 XRD 实验过程中提供的大力帮助以及巫翔博士在 XRD 数据处理过程中所给予的帮助.

## 参考文献 (References)

- Gordon W, Soffer S B. J. Phys. Chem. Solids, 1975, **36**: 627
- Nagamatsu J, Nakagawa N et al. Nature, 2001, **410**: 63
- LIU S H, Kopp L et al. Phys. Rev. B, 1975, **11**: 3465
- Ihara H, Hirabayashi M, Nakagawa H. Phys. Rev. B, 1977, **16**: 726
- Vajeeston P et al. Phys. Rev. B, 2001, **63**: 045115
- WANG X B, TIAN D C, WANG L. J. Phys. : Condens. Matter, 1994, **6**: 10185
- AN L M, Pickett W E. Phys. Rev. Lett. 2001, **86**: 4366
- Haas S, Maki K. Phys. Rev. B, 2002, **65**: R20502
- Hirsch J E, Marsiglio F. Phys. Rev. B, 2001, **64**: 144523
- Profeta G et al. Phys. Rev. B, 2001, **65**: 054502
- McMillan W L. Phys. Rev. , 1968, **167**: 331
- Ankudinov A L. J. Synchrotron Rad. , 1999, **6**: 236
- Binsted N et al. J. Synchrotron Rad. , 1999, **6**: 239
- Delphine Cabaret et al. J. Synchrotron Rad. , 1999, **6**: 258
- Schaich W L. Phys. Rev. B, 1984, **29**: 6513
- Benfatto M, Natoli C R. Phys. Rev. B, 1986, **34**: 5774
- WU Zi-Yu et al. J. Phys. : Condens. Matter, 2000, **12**: 6971
- QIN M J, WANG X L, Soltain S et al. Phys. Rev. B, 2001, **64**: 060505(R)
- WU Z Y, Jollet F, Gautier-Soyer M. J. Phys. : Condens. Matter, 1999, **11**: 7185

## Metal K-Edge XAS Study of $AlB_2$ -Type Transition-Metal Diborides \*

CHU Wang-Sheng<sup>1,2</sup> S. Agrestini<sup>3</sup> A. Bianconi<sup>3</sup> M. I. Abbas<sup>1</sup>

HU Tian-Dou<sup>1</sup> XIE Ya-Ning<sup>1</sup> LIU Wen-Han<sup>2</sup> WU Zi-Yu<sup>1;1)</sup>

1 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

2 (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3 (Universit di Roma 'La Sapienza', and Unità INFN, Piazzale Aldo Moro 2, 00185 Roma Italy)

**Abstract** We have measured Metal K-edge X-ray absorption spectra (XAS) and X-ray diffraction (XRD) spectra of transition-metal diborides ( $TiB_2$ ,  $VB_2$  and  $CrB_2$ ). We observed there are two weak pre-edge peak which may be separately due to hybridization between the  $3d$  and  $4p$  orbitals of the central metal atom and hybridization between the  $3d$  orbitals of the central metal atom and the coordinational metal atoms except two strong peaks in near-edge area. Moreover, we also simply fit the metal K-edge EXAFS spectra and got some structural parameters of the first and second shell of three transition metal absorption atoms.

**Key words**  $TiB_2$ ,  $VB_2$ ,  $CrB_2$ , EXAFS, XANES

---

\* Supported by NSFC(90206032) and National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar(10125523)

1)E-mail:wuzy@mail.ihep.ac.cn