

Академія Наук України

На правах рукопису

УДК 537.531:669.15

КРАВЧЕНКО ІВАН ІВАНОВИЧ

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ ПОТРІЙНИХ
ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК ІЗ СТРУКТУРАМИ ТИПУ
 ThCr_2Si_2 ТА CeMn_4Al_8 НА ОСНОВІ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА 3d- ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.

Спеціальність 01.04.07- фізика твердого тіла.

АВТОРЕФЕРАТ

Дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико- математичних наук.

Київ- 1993



00820035 (1)

Робота виконана в Інституті металофізики АН України

Наукові керівники: академік АН України
В.Нємошкаленко
кандидат фізико-математичних наук
І.Щєрба

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук
М.Василь'єв (Київ)
доктор фіз.-мат. наук
Є.Жураківський (Київ)

Провідна організація: Київський університет
ім.Тараса Шевченка

Захист дисертації відбудеться "26" квітня 1993 р.
о 14 годині на засіданні Спеціалізованої Ради К 016.37.01
при Інституті металофізики АН України за адресою: 252142,
м.Київ-142, пр.Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотечі ІМФ АН України

Відгуки на автореферат у двох примірниках, засвідчені
печаткою, просимо направляти за адресою: 252680, МСП,
м.Київ-142, пр.Вернадського, 36, Інститут металофізики
АН України.

Автореферат розіслано "25" березня 1993 р.

Учений секретар
Спеціалізованої Ради КОІ6.37.01
доктор фіз.-мат. наук

О.Фєдоров

4B-26.939

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останніми роками науковці та виробничники багато уваги приділяють дослідженню сполук і сплавів на основі рідкісноземельних металів (РЗМ): скандій, ітрій та лантаноїди, які є маловивченим резервуаром речовин з унікальними властивостями, вже частково застосовуваних у металургії, електроніці, оптиці та лазерній техніці, каталізі, зварюванні, ядерній техніці, тощо. Сполуки РЗМ є цікавими і в плані фундаментальної науки. Однією з найважливіших проблем конденсованого стану безумовно є пояснення фізичних властивостей інтерметалічних сполук, особливо, з проміжною валентністю (ІВ) та Кондо- систем. Незважаючи на те, що властивості визначаються всією гамою міжатомних зв'язків, однак, вплив певного типу взаємодії на будь-яку з них може бути домінуючим, а тому становить науковий інтерес виявлення у спектрах атомів енергетичних зон, які відображують згадані міжатомні взаємодії.

Велика кількість експериментальних робіт по дослідженню валентних флуктуацій, Кондо-ґратки та важких ферміонів у сполуках рідкісних земель і актинидів, а також високотемпературних надпровідниках є відображенням високого рівня активності у дослідженні електронних кореляційних ефектів у твердих тілах. Прогрес же в розумінні цих явищ у названих класах об'єктів частково залежить і від пошуку, відкриття та дослідження нових матеріалів.

Інтерметалічні сполуки виду RM_2Si_2 (кристалічний тип $ThCr_2Si_2$), де R- РЗМ, M- перехідний 3d- метал (ІМ) досить інтенсивно досліджувались завдяки тому, що для них характерне різноманіття аномалій фізичних властивостей, обумовлених наявністю недобудованої 4f- оболонки РЗМ, вплив котрої різний в залежності від її положення відносно рівня Фермі. Найбільший інтерес ці інтерметаліди спричиняють з точки зору фізики валентних флуктуацій, оскільки останні були відкриті в непропорційно великій кількості сполук саме $ThCr_2Si_2$ структури (не менше 30 з більше ніж 130 відомих, що проявляють цю властивість, але належать до різних кристалічних систем).

Інтерметалічні сполуки виду RM_4Al_8 (кристалічний тип $CeMn_4Al_8$) вперше були синтезовані у Львівському університеті

Кришякевичем. На сьогоднішній день вони все ще залишаються малодослідженими. Нечисленні наявні дані дозволяють стверджувати, що ці інтерметаліди багато в чому подібні до сполук типу RM_2Si_2 , а саме різноманіттям магнітних властивостей, а також можливим існуванням явища проміжної валентності РЗМ (Ce, Eu, Yb) у значній кількості сполук.

Наукові цілі роботи. Методами рентгенівської емісійної, абсорбційної та фотоелектронної спектроскопії, а також квантовомеханічних розрахунків в X_α -РВ наближенні дослідити закономірності формування електронно-енергетичної будови інтерметалічних систем: RM_2Si_2 (R= Sc, Y, Ce; M= Mn, Co, Cu, Ce, La) структурного типу $ThCr_2Si_2$; RM_4Al_8 (R=Y, Ce, Yb; M= Mn, Cr, Fe, Cu) структурного типу $CeMn_4Al_8$, вияснити характер хімічної взаємодії між компонентами, що якісно пояснює зміни фізико-хімічних властивостей при варіації ближнього оточення. Вияснити ті спільні особливості електронної будови, що є сприятливими для появи перемінної валентності в цих системах. Побудувати модель електронної структури малодослідженої системи RM_4Al_8 .

Наукова новизна. При рішенні сформульованої задачі дисертантом: -на основі рентгенівських емісійних, абсорбційних та фотоелектронних спектрів, а також використовувачи квантовомеханічні розрахунки модельних кластерів, вивчені закономірності формування електронної будови досліджуваних інтерметалічних сполук;

-запропоновано методіку одержання чистої поверхні інтерметалідів на основі рідкісноземельних елементів при їх дослідженні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії;

-вперше одержано дані про електронну будову тернарних алмінідів типу RM_4Al_8 (R=Y, Ce, Yb; M= Mn, Cr, Fe, Cu);

-виявлено ті особливості електронної структури, що можуть сприяти появі та стабілізації стану проміжної валентності РЗМ;

-одержано дані про вплив ближнього оточення на розподіл заряду між компонентами сполук;

-виявлено нові інтерметалічні сполуки, в яких спостерігається явище проміжної валентності рідкісноземельного елемента.

Наукова та практична цінність. Результати, одержані в рамках даної роботи, дозволяють розвинути уявлення про основні

особливості формування електронної структури інтерметалідів на базі рідкоземельних елементів, що є необхідним для розробки та ціленаправленого синтезу нових матеріалів.

Положення до захисту.

1. Для сполук інтерметалічних систем: RM_2Si_2 ($R = Sc, Y, Ce$; $M = Mn, Co, Cu, Ce, La$) структурного типу $TnCr_2Si_2$; RM_4Al_8 ($R = Y, Ce, Yb$; $M = Mn, Cr, Fe, Cu$) структурного типу $SeMn_4Al_8$ в електронно-енергетичному спектрі валентної смуги наявна квазіщільна в р-станах, де локалізуються d- стани перехідного металу; така побудова є сприятливою для виникнення явища проміжної валентності.

2. У досліджених інтерметалідах з міддю внаслідок ковалентної взаємодії її d- станів із р- станами sp- металу виникає явище p-d резонансу.

3. Іони Ce в інтерметалічних сполуках $CeFe_4Al_8$, $SeMn_4Al_8$ та Yb в $YbCr_4Al_8$ знаходяться у стані проміжної валентності.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на:

1. На XV Всесоюзній нараді по рентгенівській та електронній спектроскопії.- 1988.- Ленінград.

2. Конференції по квантовій хімії та спектроскопії.- 1989.- Свердловськ.

3. Конференції "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь".- 1992.- Ростов-на-Дону.

Публікації: Основний зміст роботи наведений в 6 публікаціях.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із п'яти розділів, основних результатів та висновків і переліку посилань з 231 найменування, викладена на 146 сторінках, в тому числі 39 рисунків та 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Вступ присвячений обґрунтуванню актуальності роботи, її цілям, а також формулюванню положень, що виносяться на захист.

У першому розділі зроблено огляд літератури по темі дисертації.

У першій його частині розглянуто питання експериментальних і теоретичних досліджень кореляційних ефектів у сполуках РЗМ.

Особлива увага приділяється явищу флукуаційної (проміжної) валентності.

У другій частині викладені дані досліджень потрійних інтерметалідів RM_2X_2 (R- PЗМ, M- перехідний 3d-метал, X-Si, Ge).

У третій частині огляду викладені дані досліджень потрійних інтерметалідів RM_4Al_8 (R- PЗМ, M- перехідний 3d-метал).

У другому розділі дано огляд експериментальних методик: теоретичні підвалини, одержання даних, інтерпретація результатів, характеристики обладнання. В рамках дисертації застосовувались методи рентгенівських фотоелектронної (РФЕС), емісійної (РЕС) та абсорбційної (РАС) спектроскопій.

Рентгенівські фотоелектронні спектри були одержані з допомогою спектрометра ЕС-2402 (СРСР) з напівсферичним аналізатором. В якості монохроматичного випромінювання збудження використовувалась K_{α} лінія магнію (1253,6 еВ); при енергії пропускання аналізатору в 50 еВ роздільна здатність, визначена по $Au4f_{7/2}$ лінії, становила 1.2 еВ. Робочий вакуум у камерах спектрометра був не гіршим за 10^{-7} Па.

Рентгенівські емісійні та абсорбційні спектри були одержані на спектрографі з фотореєстрацією РРС-2М. При одержанні $SiK_{\beta-x}$ емісійного спектру в якості кристалу-аналізатора використовувався кварц з відбивною площиною (1010); $AlK_{\beta I, \bar{x}}$ кристал RbAr у другому порядку відбивання; $Cu L_{\alpha}$ - слюда, (001); $Cu K_{\beta}$ - кварц, (1340). Роздільна здатність приладу в області K_{β} -смуг складала 0.2 еВ; L-смуги- 0.4 еВ. При реєстрації CeL_{III} -спектрів поглинання використовувався кварц з відбивною площиною (1011) у другому порядку відбивання; YbL_{III} - та CuK - спектрів-кварц, (1340).

Спектри реєструвались на плівці РФ-3. Спектограми фотометрувались візуально на мікрофотометрі МФ-4 при збільшенні в шість разів. Фотометрування і калібрування спектрограм проводились згідно стандартної методики. Вакуум в камері спектрографа був не гірше за 10^{-5} тор.

$Si L_{II, III}$ и $Al L_{II, III}$ емісійні спектри були одержані на спектрографі РСМ-500, з використанням в якості диспергуючого пристрою дифракційної ґратки (600 штрих/мм) з золотим покриттям; роздільна здатність становила 0.35 еВ.

У третьому розділі наведені параметри зразків, а також методику одержання чистої поверхні інтерметалічних сполук на основі рідкісноземельних металів при їх дослідженні методом РФЕС.

Зразки для досліджень були синтезовані у Львівському університеті шляхом сплавлення навісок компонент у електро-дуговій печі на мідному, охолоджуваному водою поді в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізація зразків проводилась у запаяних під вакуумом кварцевих ампулах при 1070°C на протязі 750 годин. Фазовий вміст визначався з допомогою рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-2.0, FeK_{α} - випромінювання). Розрахунок параметрів ґратки проводився з допомогою комплексу програм на ЗММ-4.

У другій частині розділу описано методику одержання чистої поверхні та контроль її якості під час досліджень методом РФЕС.

Як відомо, цей метод вимагає спеціальних зусиль по очищенню поверхні та контролю її чистоти під час експерименту. При дослідженні інтерметалічних сполук РЗМ виникають додаткові труднощі, оскільки їх окисли залишаються стабільними відносно бомбардуванням іонами аргону або ж нагріву. У нашому випадку найбільш задовільним методом чищення поверхні виявилось механічне скрайбування поверхні у надвисокому вакуумі безпосередньо перед одержанням спектрів.

Враховуючи високу реакційну здатність РЗМ та їх сполук по відношенню до кисню та випарів води, нами був проведений спеціальний експеримент по дослідженню окислення металічного церію залишковими газами надвисоковакуумної системи спектрометра з метою оцінки верхньої межі часу проведення фотоелектронних досліджень, на протязі котрого внеском від окислу, що утвориться на поверхні, можна знехтувати. Для цього після очищення безпосередньо у вакуумі поверхні пластини церію проводилась періодична реєстрація Ce3d - та O1s - спектрів. Встановлено, що окислення поверхні металу відбувається завдяки взаємодії з молекулами води, і кінцевою її стадією є утворення окислу Ce_2O_3 . Верхня межа часу проведення фотоелектронного експерименту становить 10 хв. (3 L), що є цілком достатньою величиною.

З допомогою методу РФЕС проводився також кількісний аналіз, результати якого свідчать, що в межах похибки поверхня по даному

параметру репрезентує об'єм.

У четвертому розділі наведені оригінальні дані досліджень електронної будови потрійних інтерметалідів RM_2Si_2 .

У перших двох його частинах наведені дані комплексних досліджень електронної будови сполук типу RM_2Si_2 ($R=Ce, Y, Sc$) та обговорено ті її особливості, що можуть сприяти появі стану проміжної валентності РЗМ.

Особливістю структури сполук RM_2Si_2 [1] є те, що кожен атом М та РЗМ оточений атомами Si, і характерною є перевага енергії атомної взаємодії М-Si та М-R над енергією взаємодії М-М і Si-Si. Кожен атом М оточений чотирма атомами Si, розташованих у вершинах дещо деформованого тетраедру. Наступну координаційну сферу утворюють атоми ПМ, котрі розміщені у вершинах квадрата на відстанях, дещо більших суми їх атомних радіусів. Атоми РЗМ, так само як і атоми Si, утворюють zdeформований тетраедр. Поскільки, як слідує з вищеприведеного опису координації атомів, пряма взаємодія М-М не реалізується, то d- зона досліджуваних сполук може формуватись завдяки М-Si-М ковалентним зв'язкам. Дійсно, з табл. I видно, що для сполук RCu_2Si_2 ($R= Ce, Y, Sc$) виміряна методом РФЕС ширина d- смуги змінюється слабо у цьому ряді, тоді як у випадку прямого d-d перекриття вона повинна була б характеризуватись досить сильною залежністю від відстані до найближчого сусіда, а саме $\sim r^{-5}$ [2].

За даними табл. I спостерігається кореляція між енергетичним положенням d- зони, енергією зв'язку Si2p і Cu2p остовних рівнів та величиною α електронегативності Ce, Y, Sc, що свідчить про вплив РЗМ на формування валентної зони сполук, а саме, можливе відтягування гібридизованих p-d електронів з атомів Si та Cu на РЗМ з відповідним ослабленням Cu-Si зв'язку. Розрахунок парціальної та повної густини станів кластеру $Sc_4Cu_8Si_8$ (D_{4h}), проведений методом X_{Cu} -РВ з обмінним потенціалом у наближенні Барта-Хедина показує (рис. I), що перенос заряду відбувається, в основному, у міжатомну область. Поряд із відсутністю Sc-Cu взаємодії, спостерігається сильна Si p - Cu d взаємодія, а також значно слабша Sc d- Si p взаємодія. Із сукупності експериментальних та розрахованих даних можна зробити висновок, що у досліджених інтерметалідах дійсно має місце ковалентний

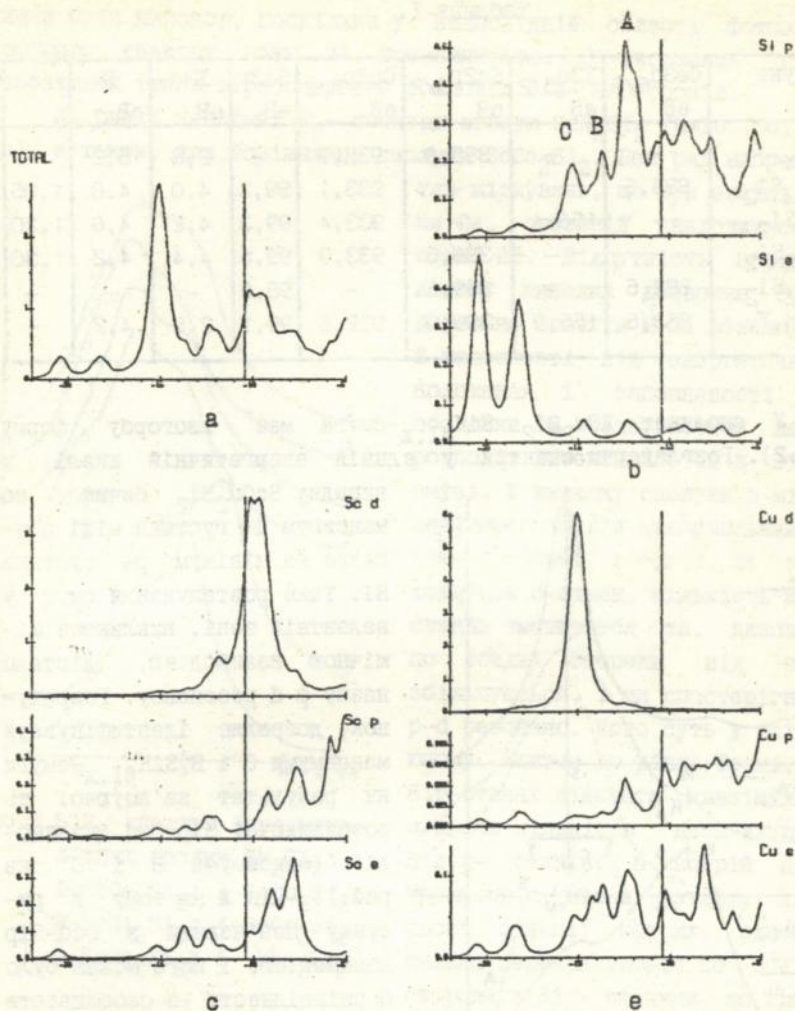


Рис.1. Розраховані густини станів кластеру $Sc_4Cu_8Si_8$.
 Загальна густина станів (а); парціальні густини станів: кремнію (b), скандію (c), міді (e);

$Cu d - Si p$ зв'язок, причому максимальна густина відповідної електронної хмари знаходиться у міжатомному просторі і є дещо зміщеною до атомів кремнію.

Таблиця І.

Сполука	Ce3d _{5/2} еВ	Y3d _{5/2} еВ	Sc2p _{3/2} еВ	Cu2p _{3/2} еВ	Si2p еВ	E3d еВ	Г	а
ScCu ₄	-	-	399,9	932,9	-	2,8	5,2	-
CeCu ₂ Si ₂	883,6	-	-	933,1	99,2	4,0	4,8	1,05
YCu ₂ Si ₂	-	156,4	-	933,4	99,3	4,2	4,6	1,20
ScCu ₂ Si ₂	-	-	399,6	933,9	99,6	4,4	4,2	1,30
ScCe ₂ Si ₂	883,6	-	399,5	-	98,6	-	-	-
Sc, Cu, Y, Ce	883,6	155,9	399,0	932,6	99,1	2,8	4,2	-

У сполуках RCu_2Si_2 $SiK_{\beta 1, x}$ -смуга має двогорбу форму (рис.2). Розглядаючи спектри у єдиній енергетичній шкалі, у

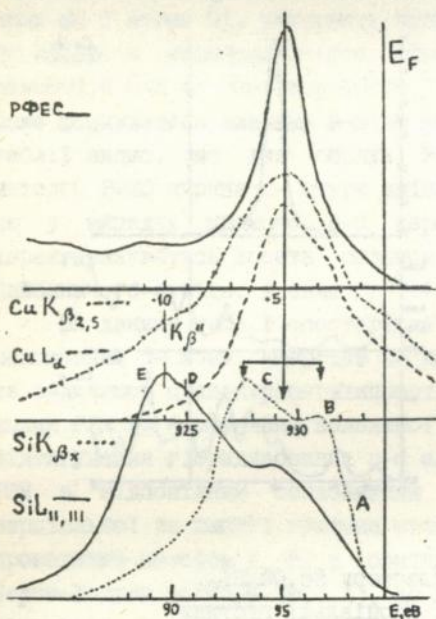


Рис.2. Електронно-енергетична будова інтерметалічної сполуки $ScCu_2Si_2$

випадку $ScCu_2Si_2$ бачимо, що максимум d- густини міді припадає на мінімум p- густини Si. Таке розташування смуг у валентній зоні, викликане хімічною взаємодією, дістало назву p-d резонансу. Розрахунок дозволяє ідентифікувати максимуми С і В $SiK_{\beta 1, x}$ -смуги як результат зв'язуючої та розриваючої $Si p-Cu d$ взаємодії (максимуми В і С на рис.1). Пік А на тому ж рисунку пов'язаний з $Sc d-Si p$ взаємодією, і його можна було б співвіднести з особливістю А $SiK_{\beta 1, x}$ -смуги; суттєва відмінність між розрахунком і експериментом у співвідношенні інтенсивностей особливостей А, В, С може бути пов'язана з кластерним ефектом. Густина d- станів Sc не по-

винна бути високою, оскільки у відповідній області фотоелектронного спектру вони не проявляються. В загальних рисах розрахунків також вірно передає розподіл S_{1s} -електронів.

На рис.3 наведені K_{β} -спектри сполук ScM_2Si_2 ($M=Fe, Co, Ni, Cu$), а також, для порівняння сполуки $ScCe_2Si_2$. Цей ряд вибрано з

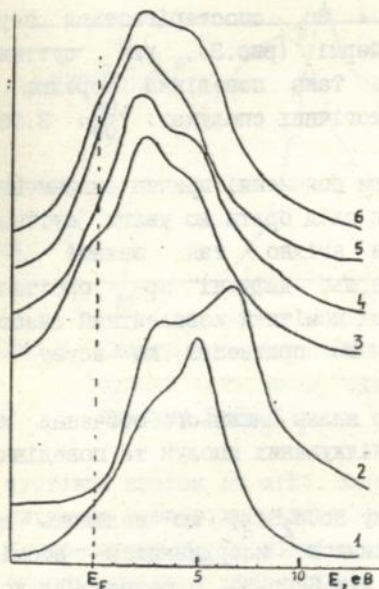


Рис.3. $S_{1s}K_{\beta}$ -спектри інтерметалічних сполук RM_2Si_2 :
 1- $ScCe_2Si_2$; 2- $ScCu_2Si_2$;
 3- $ScNi_2Si_2$; 4- $ScCo_2Si_2$;
 5- $ScFe_2Si_2$; 6- YMn_2Si_2 .

тих міркувань, що при заміні Sc на Ce, останній знаходиться у стані ІВ. Відсутність церію у нашому випадку дозволяє більш детально вивчити M-Si взаємодію. В залежності від енергетичного положення і заповненості d-оболонки ПМ відбувається перерозподіл інтенсивностей в $S_{1s}K_{\beta}$ -смугі. У випадку сполуки з міддю цей перерозподіл максимальний, а саме в області енергій, де знаходяться d-стани, кількість S_{1s} -станів зменшується та, навпаки, по обидві сторони від них збільшується, і ми спостерігаємо p-d резонанс. Його суть у наступному. Близьче до рівня Фермі, в S_{1s} -станах відкрита квазіциліна з малою кількістю незв'язаних S_{1s}, p -станів, в котрій центруються d-стани металу, хвильові функції котрих, однак, сильно перекриваються по обидві сторони з S_{1s} -станами, що призводить до зв'язаних і антизв'язаних сил між кремнієм та перехідним металом. У випадку сполуки з міддю, коли відбувається заповнення і атомізація її d-оболонки, рівень Фермі зсувається в середину антизв'язаних станів із одночасним їх заповненням, а також спостерігається скачкоподібний зсув по енергії зв'язку усієї валентної смуги на величину ~ 3 еВ. Із S_{1s} -станами d-стани ПМ взаємодіють менш сильно, про що свідчить наявність

особливості $SiL_{II,III}$ - спектрів в області локалізації d- станів. Характерним досліджуваних сполук є те, що центри ваги $Sis-$ та $p-$ станів знаходяться в різних інтервалах по енергії: 7-13 eВ та 2-6 eВ, відповідно; густина s- станів на рівні Фермі (як і $p-$ станів) ненульова, хоча і невелика.

Слідуючи ряду $Co \rightarrow Fe \rightarrow Ni \rightarrow Cu$, спостерігається зсув центра ваги SiK_{β} - смуги від рівня Фермі (рис.3), уже суттєво помітний у випадку сполуки з Ni . Така поведінка корелює з величиною валентності церію у гомологічних сполуках: $V_{Ce}^{Co} = 3.18$; $V_{Ce}^{Fe} = 3.18$; $V_{Ce}^{Ni} = 3.15$; $V_{Ce}^{Cu} = 3.07$.

Тому можна стверджувати, що при поясненні причин виникнення явища ПВ у сполуках даної структури слід брати до уваги суттєву роль f-p гібридизації, оскільки згідно так званої f-p гібридизаційної моделі [3] достатньо дифузні sp- орбіталі партнера РЗМ по сполуці, можуть дати помітний ковалентний внесок в енергію 4f- рівня РЗМ, що може призвести до зсуву і стабілізації його в зоні провідності.

У третій частині розділу розглянуто вплив ближнього оточення на електронно- енергетичну будову досліджуваних сполук та поведінку рідкісноземельного елемента.

Для початку, розглянемо сполуку $ScCe_2Si_2$, що належить до структури з тригонально- призматичною координацією атомів найменшого радіусу [II], на відміну від $ScCu_2Si_2$ з тетрагонально- антипризматичною. Для атомів Si в $ScCe_2Si_2$ координаційне число, як і в $ScCu_2Si_2$, дорівнює 9, але координаційним багатогранником є тригональна призма, утворена 6 атомами Ce , 2 додатковими атомами Sc та 1 атомом Si . Характерною особливістю цієї структури є відсутність скорочених міжатомних відстаней у порівнянні із сумами атомних радіусів, та, як наслідок, довгохвильова частина $L_{II,III}$ - смуги Si , відповідальна за формування зв'язку $Si-Si$, відображена практично одним максимумом (рис.4). Густина p- станів біля вершини валентної зони помітно зменшується, а низькоенергетичне зміщення максимуму B' , порівнюючи з B на рис.2, вказує на локалізацію p- електронів біля атомного остова Si .

Із L_{III} - спектрів поглинання та РФЕС однозначно слідує, що іони церію знаходяться у стані з цілочисельною валентністю Ce^{3+} .

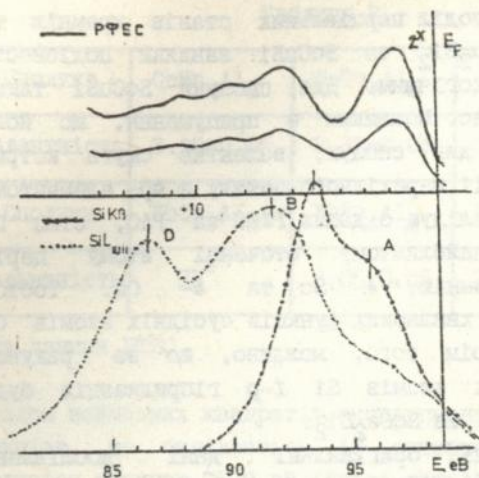


Рис. 4. Електронно-енергетична будова інтерметалічної сполуки ScCe_2Si_2 .

суттєвий внесок до $\alpha(T)$, хоча він і є аномально малим. Така ситуація може відповідати стану Се в області переходу "ІВ-Кондо-система". На відміну від ScCu_2Si_2 , у сполуці ScCe_2Si_2 , енергія зв'язку $\text{Si}2p$ -рівня (табл. I) зменшується на 0.5 еВ, порівняно з чистим кремнієм, тобто у даному випадку атоми Si мають від'ємний заряд.

Вплив ближнього оточення на поведінку електронних станів елементів вивчався також на прикладі сполук ScCeSi та ScCuSi . Їх фотоелектронні спектри є схожими до одержаних від ScCe_2Si_2 та ScCu_2Si_2 , відповідно, оскільки з допомогою РФЕС досить важко спостерігати зміни у розподілі електронних станів, обумовлених варіаціями ближнього оточення. У цьому відношенні рентгенівські емісійні спектри є більш чутливими. Одинакова, а саме тетрагонально-антипризматична координація атомів кремнію у сполуках ScCeSi та RM_2Si_2 обумовлює подібність розподілу $\text{Si}p$ -станів в них, на відміну від випадку ScCe_2Si_2 . Форма $\text{Si}K_{\beta}$ - та $\text{Si}L$ -смуг ґрунтовно відрізняється від випадку чистого кремнію, що може бути свідченням того, що в першій координаційній сфері

У ближньому оточенні атомів церію є 6 атомів Si та 4- Sc, тоді як у випадку сполуки ScCu_2Si_2 у ближньому оточенні Се знаходиться по 8 атомів Si та Cu, тому можна чекати, що i -р гібридаційний параметр в останньому випадку більший, тобто в інтерметаліді ScCe_2Si_2 він недостатній, щоб одержати ІВ-систему. Порівнюючи температурні залежності диференціальної термо-ЕРС $\alpha(T)$ для ScCe_2Si_2 і ізоструктурної їй сполуки ScLa_2Si_2 видно, що іони Се дають

біля кремнію знаходяться тільки металічні атоми.

У загальних рисах розподіл парціальних станів кремнію та міді в інтерметалідах ScCu_2Si_2 та ScCuSi завдяки подібності близької координації є аналогічним. Для сполуки ScCuSi також спостерігається p-d резонанс. Можливим є припущення, що його поява є загальним правилом для сполук, валентна смуга котрих формується завдяки взаємодії перехідного металу з sp-елементом.

У сполуці ScCeSi , як слідує з даних РФЕС та PAC, стан ІВ іонів Ce відсутній. У найближчому оточенні атому церію знаходиться 5 атомів кремнію, 4- Sc та 4- Ce. Тобто, безпосереднє перекриття f- хвильових функцій сусідніх атомів Ce стабілізує 4f- оболонку. Крім того, можливо, що за рахунок зменшення кількості ближніх атомів Si f-p гібридизація буде меншою, порівнюючи, навіть, із ScCe_2Si_2 .

У п'ятому розділі наведені оригінальні дані досліджень електронної будови потрібних інтерметалідів RM_4Al_8 .

В рамках даної роботи було вперше одержано рентгенівські фотоелектронні спектри сполук CeM_4Al_8 ($M=\text{Cr, Fe, Cu}$), YbCr_4Al_8 , а також рентгенівські L- спектри поглинання (рис.5) РЗМ у сполуках

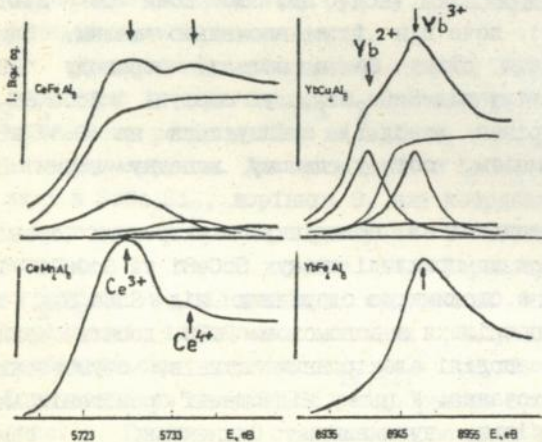


Рис.5. L_{III}- краї поглинання РЗМ у інтерметалічних сполуках RM_4Al_8 .

CeFe_4Al_8 , CeMn_4Al_8 , YbCu_4Al_8 , YbCr_4Al_8 , YbCu_4Al_8 , YbFe_4Al_8 , та встановлено, що іони РЗМ у випадку CeFe_4Al_8 , CeMn_4Al_8 , CeCu_4Al_8 , YbCr_4Al_8 знаходяться у стані ІВ.

L_{II,III}- поглинання дає інформацію про $4f^{n+1}(5d6s)^{m-1}$ та $4f^n(5d6s)^m$ конфігурації шляхом детектування $(5d6s)^m$ та $(5d6s)^{m+1}$ конфігурації кінцевого стану. Відповідні

дві "білі лінії", рознесені в спектрі на величину в 7-8 еВ.

Таблиця 2.

Сполука	CeMn_4Al_8	CeFe_4Al_8	CeCu_4Al_8
Валентність	3.18 ± 0.05	3.28 ± 0.05	3.00 ± 0.05
Сполука	YbCr_4Al_8	YbFe_4Al_8	YbCu_4Al_8
Валентність	ПВ*	3.00 ± 0.05	2.47 ± 0.05

*За даними РФЕС

Методом найменших квадратів експериментальний спектр моделювався функцією, що складається із суперпозиції двох асиметричних лоренціан ширинов $\sim 5-8$ еВ ("білі лінії", які можна уявити собі як суперпозицію $5p_{3/2}-nd$ ($n=5 \rightarrow \infty$) ліній атомного поглинання) та двох арктангенціальних функцій (поглинання континууму) (рис.5). Нецілочисельна валентність означувалась як відношення інтенсивностей "білих ліній", оскільки воно є пропорційним середньому по часу відношенню імовірностей заповнення двох цілочисельних станів. У табл.2 наведені розраховані таким способом валентності іонів Ce та Yb. Видно, що заселеність f -рівня Ce збільшується, залишаючись в обмеженому інтервалі, при переході від Mn до Fe і надалі стає цілочисельною у сполучі з Cu. (Аналогічна залежність валентності Ce при заміні ПМ є відомою для системи CeM_2Si_2). Ітербій знаходиться у валентно-нестабільному стані при $M=\text{Cr}, \text{Cu}$. Таким чином, хоча Ce та Yb є електронно-дірковими аналогами, їх поведінка ізоструктурних сполук типу RM_4Al_8 різна. Зокрема, на відміну від церієвих, Yb знаходиться у валентно-нестабільному стані в інтерметалідах з міддю, що може бути пояснено суттєвою роллю гібридизації між $4f$ -рівнем ітербій та sp -електронами алюмінію.

Із наведених на рис.6 у єдиній шкалі фотоелектронних та AlK_{β} -емісійних (що відображують розподіл p -станів) спектрів інтерметалідів RCu_4Al_8 ($R=\text{Y}, \text{Ce}$), видно, що аналогічно випадку сполук RCu_2Si_2 також спостерігається $p-d$ резонанс. Відстань по енергії між піками А та С спектру для CeCu_4Al_8 (2,8 еВ) менша,

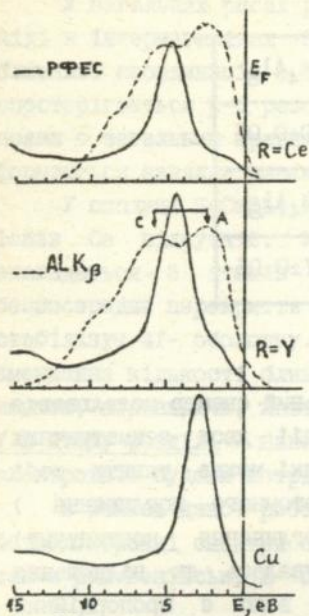


Рис.6.Зведені у єдиній шкалі AlK_{β} -емісійний та фотоелектронний спектри сполук RCu_4Al_8

зменшенні об'єму елементарної комірки, а значить збільшенні дії кристалічного поля, максимум А зміщується в низкоенергетичну сторону. При цьому положення максимуму В густини Als - станів залишається постійним. Тобто, вплив кристалічного поля є суттєвим лише для d- станів заліза.

На основі одержаних даних є можливим запропонувати модель розміщення електронних станів у валентній зоні (рис.8). Als - та p - електронні смуги, що знаходяться у одному і тому ж енергетичному інтервалі, складаються з 3-х підзон А,В,С. S-електрони мають значну густину станів на рівні Фермі завдяки гібридизації з d- електронами ПМ. Максимуми А для s- та p-електронів не співпадають по енергії. В залежності від положення

ніж у YCu_4Al_8 (3,4 eВ), що є наслідком зменшення ширини $Cu3d$ -зони (ширина фотоелектронних піків дорівнює 4.2 і 4.7 eВ, відповідно), поскільки відстань між розщепленими піками залежить як від ширини d- смуги, так і величини матричного елементу гібридизації H_{dp} , котрий, в свою чергу, зменшується з ростом локалізації взаємодіючих станів. Відсутність у найближчому оточенні атома міді іншого мідного атома [4] дозволяє стверджувати, що аналогічно сполукам RCu_2Si_2 d- смуга формується завдяки $Cu-Al-Cu$ взаємодії.

$L_{II,III}$ -емісійні спектри алюмінію (рис.7), котрі, згідно правил добору, відображують розподіл електронів s- та d- симетрії, суттєво відрізняються, порівнюючи зі смугою чистого алюмінію, і можуть бути розділені на дві основні підсмуги: високоенергетичну, яка формує зв'язки M-Al, та низкоенергетичну (максимуми В і С), що відповідає за Al-Al зв'язок. У випадку інтерметалідів із залізом при

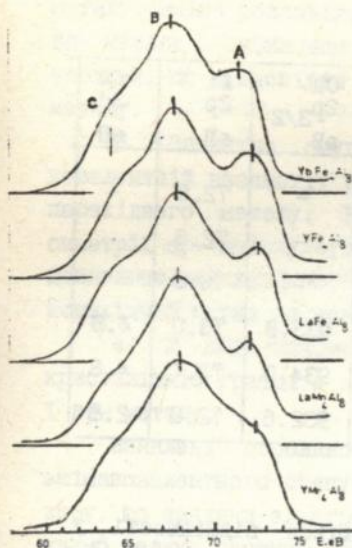


Рис.7. Al $L_{II,III}$ спектри сполук RM_4Al_8 .

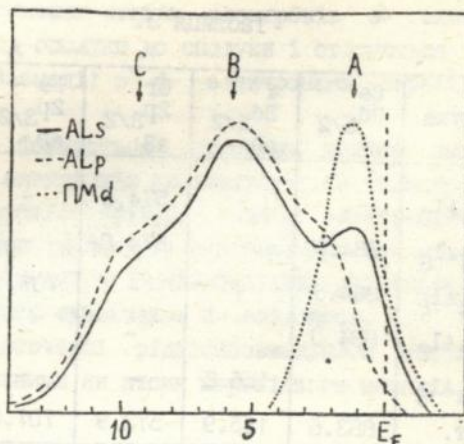


Рис.8. Модель розміщення електронних станів у валентній зоні інтерметалічних сполук RM_4Al_8 .

d-зони ПМ густина станів s-електронів у цій області буде модифікуватися незначним чином, а найбільш суттєві зміни будуть спостерігатись у розподілі p-електронів Al; у випадку сполуки з міддю це призводить до появи p-d резонансу.

Хімічний зсув енергій зв'язку (табл.3) основних рівнів компонент сполук RM_4Al_8 є позитивним і незначним, за винятком інтерметалідів з міддю, де, аналогічно випадку RCu_2Si_2 , спостерігається значний зсув в сторону більших енергій зв'язку $Cu3d$, $Cu2p_{3/2}$ і $Al2p_{3/2}$ рівнів. В сукупності можна зробити висновок про відсутність суттєвого зарядового переносу між компонентами в цих інтерметалідах, а та частина заряду, який вони втрачають, розподіляється в міжатомному просторі.

У четвертій частині п'ятого розділу наведені дані досліджень CuK-краю поглинання.

На дивлячись на те, що інтерметалічні сполуки RCu_4Al_8 (R=Y, Ce, Eu, Yb) є ізоструктурними, у випадку з Eu та Yb

Таблиця 3.

Сполука	Ce 3d _{5/2} eВ	Y 3d _{5/2} eВ	Cr 2p _{3/2} eВ	Fe 2p _{3/2} eВ	Cu 2p _{3/2} eВ	Al 2p eВ	Cu 3d eВ
YbCr ₄ Al ₈	-	-	574.0	-	-	72.8	-
CeCr ₄ Al ₈	884.0	-	574.0	-	-	72.8	-
CeFe ₄ Al ₈	884.5	-	-	707.1	-	72.8	-
CeCu ₄ Al ₈	884.0	-	-	-	933.8	73.0	4.8
YCu ₄ Al ₈	-	156.2	-	-	934.0	73.1	4.6
Мет.	883.6	155.9	573.9	707.0	932.6	72.8	2.8

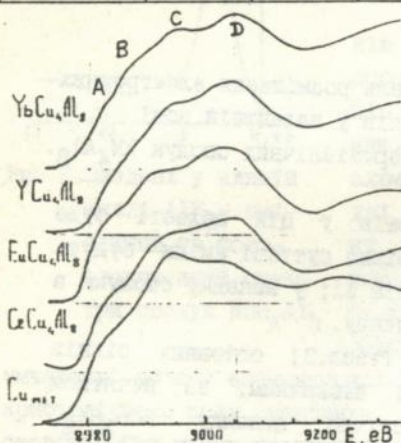


Рис.9. Близькопорогова тонка структура CuK- країв поглинання сполук RM_4Al_8 .

спостерігаються відмінності у формі CuK- спектрів поглинання (рис.9) в приферміївській області, а саме, наявність додаткового максимуму А. Якщо взяти до уваги наявність стану ПВ іонів Yb у сполуці $YbCu_4Al_8$, як було показано вище, то його появу можна пояснити змінов в розподілі периферійних електронів поблизу поглинаючого атому, обумовлену наявністю стану проміжної валентності рідкісноземельного металу.

Підсумовуючи результати наших досліджень, можна стверджувати, що інтерметалічні сполуки розглянутих систем мають наступні спільні риси:

І. Відсутній помітний ефективний перенос заряду між атомами різного сорту; найбільша густина хвильових функцій валентних орбіталей знаходиться у міжатомному просторі.

2. Спостерігається тенденція до локалізації s - станів sr - металу. Зміна розподілу густини станів електронів s - симетрії sr - металу є незначним від сполуки до сполуки і стосуються тієї частини, що відповідає взаємодії з d - електронами перехідного металу.

3. Валентна смуга формується, головним чином, завдяки ковалентній взаємодії p - електронів sr - металу з d - електронами перехідного металу. Розподіл густини станів електронів p - симетрії sr - металу суттєво змінюється від сполуки до сполуки, досягаючи максимального розмаху в інтерметалідах, де складовою є перехідний метал із повністю заповненою d - оболонкою.

4. У найближчому оточенні рідкісноземельного металу в кристалічній ґратці є наявними як атоми перехідного металу, так і sr - металу.

Виявлені особливості є сприятливими для стабілізації змішановалентного стану рідкісноземельного йону з тієї точки зору, що завдяки електронам d - симетрії перехідного металу ми маємо велику густину станів на рівні Фермі, а p - електрони sr - металу, що займають по енергії широкий інтервал, надають усій системі делокалізований характер.

Основні результати та висновки.

1. Вперше проведено систематичне рентгеноспектральне та рентгеноелектронне дослідження та запропоновано модель електронно- енергетичної будови, зарядового стану РЗМ та хімічного зв'язку інтерметалічних сполук із структурою $CeMn_4Al_8$.

2. Встановлено, що у сполуках з міддю спостерігається явище p - d резонансу, результатом якого є розщеплення p - станів sr - металу.

3. Характерною ознакою досліджених інтерметалічних сполук є відсутність помітного зарядового переносу між компонентами. У сполуках з міддю збільшення зарядової густини у міжсферному просторі є максимальним, про що свідчить високоенергетичне зміщення основних рівнів Cu .

4. За допомогою даних L_{III} - абсорбційної спектроскопії проведено розрахунок валентності іонів РЗМ у сполуках Rm_4Al_8 . Для сполук $CeFe_4Al_8$, $CeMn_4Al_8$ та $YbCr_4Al_8$ вперше виявлено стани

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

РЗМ з проміжною валентністю.

5. Виявлено ті особливості електронно-енергетичної побудови, що можуть бути сприятливими для виникнення явища проміжної валентності.

6. Запропоновано методика одержання чистої поверхні інтерметалідів на основі рідкісноземельних елементів при їх дослідженні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В СЛІДУЮЧИХ РОБОТАХ:

1. Щерба И.Д., Кравченко И.И., Сенкевич А.И., Синишко В.Г. Добрянская Л.О. Котур Б.Я. Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры и электронная структура соединений ScM_2Si_2 (M=Ce, Cu) // Металлофизика.-1990.-12, №5.- с.115-117.

2. Кравченко И.И., Сенкевич А.И., Шпак А.П. Окисление металлического церия под воздействием остаточной атмосферы сверхвысоковакуумной системы // Металлофизика.-1991.-13, №2.- с.93-98.

3. В.В.Немошкаленко, И.Д.Щерба, И.И.Кравченко, М.Д.Котерлин, А.П.Шпак, О.М.Яресько Электронно-энергетическая структура соединений RCu_2Si_2 (R=Sc, Y, Ce) // ДАН України.- 1992.- №8.- с.80-83.

4. И.Д.Щерба, И.И.Кравченко, М.Д.Котерлин, А.П.Кушнир, А.П.Шпак Валентное состояние ионов церия и иттербия в соединениях со структурой ThMn_2 // Металлофизика.- 1992.- 14, №6.- с.3-6.

5. Немошкаленко В.В., Николаев Л.И., Юценко А.В., Гель П.В., Сенкевич А.И., Котерлин М.Д., Кравченко И.И. Электронная структура псевдобинарных соединений $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ // Металлофизика.- 1988.-10, №4.- с.3-9.

6. Немошкаленко В.В., Николаев Л.И., Юценко А.В., Гель П.В., Котерлин М.Д., Сенкевич А.И., Кравченко И.И., Исследование электронной структуры соединений системы Ce-Ni методами рентгеновской и электронной спектроскопии // Металлофизика.- 1988.-10, №5.- с.3-7.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений.- 1977.- М.:Наука.- 288 с.
2. Mackintosh A.R., Andersen O.K. in: Electrons at the Fermi surface, ed. by M.Springford.- 1980.- Cambridge.- p.150-224.
3. Takahashi H., Kasuya T. Anisotropic p-f mixing mechanism explaining anomalous magnetic properties in Ce monopnictides// J.Phys.C.- 1985.- 18,N13.- p.2697-2765.
4. Заречник О.С., Крипьякевич П.И. Кристаллические структуры тройных соединений в системах церий-переходный металл-алюминий// Кристаллография.- 1962.- 7, вып.4.- с.543-554.

Крипьякевич

Подп. в печ. 18.03.93 . Формат 60x84/16. Бум. офс.
Печ. офс. Усл. печ. л. 15 . Усл.кр.-отт. 115.
Уч.-изд.л. 0,8 . Тираж 100 экз. Заказ 686.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.
Участок оперативной полиграфии
Института проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.

471105

AB 26.939

AB 26.939