

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. Ів. ФРАНКА

На правах рукопису

Ж У К

Тарас Володимирович

**ЕЛЕКТРОННА БУДОВА СПОЛУК
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
З 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ,
КРЕМНІЄМ ТА ГЕРМАНІЄМ**

01.04.07 — фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

ЛЬВІВ 1994

В. 29. 062

Робота виконана на кафедрі рентгенометалофізики Львівського державного університету ім. Ів. Франка.

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук, доцент СИНЮШКО В. Г.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор ПРОХОРОНКО В. Я.,

доктор фізико-математичних наук, професор КУНИЦЬКИЙ Ю. А.

Провідна організація — Прикарпатський університет ім. В. Стефаника.

Захист відбудеться « 3 » березня 1994 р. в 15¹⁵ год.
на засіданні спеціалізованої Ради Д 068.26.05 при Львівському державному університеті ім. Ів. Франка (290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського держуніверситету (290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, засвідчені печаткою, просимо надсилати за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, вченому секретарю.

Автореферат розіслано « 28 » січня 1994 року.

Вчений секретар
спеціалізованої Ради 068.26.05
доктор фіз.-мат. наук, професор

НОСЕНКО А. Є.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00801520 (G)

Актуальність теми: Інтерметалічні сполуки на основі рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу дослідників рядом унікальних властивостей, які не мають аналогів в інших класах сполук і сплавів. У першу чергу це відноситься до явищ проміжної валентності (ПВ) і виникнення Кондо-системи (КС). У обох випадках біля рівня Фермі формується вузька f -смуга з високою густиною станів, що суттєво впливає на всі фізико-хімічні властивості кристалу. Не зважаючи на значні успіхи в теоретичному і експериментальному дослідженні цих явищ, ясність у розумінні реальних механізмів появи ПВ і КС - станів дещо не повна. Остання значною мірою зумовлено не достатністю вивчення електронної структури деяких систем.

Принципові труднощі теоретичних зонних розрахунків, які в багатьох випадках пов'язані зі складністю атомної будови кристалів, призводить до того, що важливим, а інколи й єдиним джерелом інформації про електронно-енергетичний спектр є експериментальні методи дослідження. Серед останніх слід виділити методи рентгенівської емісійної, абсорбційної і фотоелектронної спектроскопії. Можливість роздільного вивчення різних серій від кожної компоненти сплаву, суміщення їх в єдиній енергетичній шкалі, дає в кінцевому результаті повну інформацію про електронну структуру речовин. При вивченні сполук з проміжною валентністю іонів РЗЕ і концентрованих КС важливе значення набуває можливість визначення зарядового стану атому за даними L_{II} - абсорбційних і фотоелектронних спектрів.

Наявність в системах $R-M-X$ / де R - РЗЕ; M - перехідний метал; X - Si , Ge / великого класу ізоструктурних сполук, які в багатьох випадках існують при відхиленні від стехіометрії, дає можливість за допомогою зміни складу змінювати ближнє оточення іонів РЗЕ і в кінцевому випадку ініціювати в них спінову чи зарядову флуктуацію. Дослідження рентгенівських спектрів, вивчення структурних параметрів, кінетичних та магнітних властивостей необхідне для більш глибокого розуміння фізичних процесів, що відбуваються в складних інтерметалічних сполуках на основі d - та f - металів.

Мета роботи. Метою роботи було встановлення особливостей формування електронно-енергетичного спектра складних інтерметалічних сполук на основі РЗЕ перемінної валентності, дослідження закономірностей змін параметрів спектра при варіаціях у ближньому координаційному оточенні атомів РЗЕ і їх взаємозв'язок з кінетичними і магнітними властивостями.

Наукова новизна. В роботі використано комплексний підхід, до вивчення електронної структури потріяних силіцидів і германідів церію, єрспію та самарію, який ґрунтується на застосуванні взаємодоповнюючих експериментальних методів (рентгеноструктурного аналізу, рентгеноспектральної і рентгеноелектронної спектроскопії, термоелектричних і магнітних вимірювань), що дозволило отримати наступні нові результати:

- вперше для сполук формульного складу $R(M_1, Si)_2$ (де $R = Ce, Sm, Eu$) визначено валентний стан іонів РЗЕ, при цьому встановлено, що у всій області гомогенності сполуки $Eu(M_1)_{1-x}(Si)_x$ існують іони Eu^{+2} і Eu^{+3} - типу, а зміщення атомів нікелю кремнієм викликає зменшення величини ефективної валентності $Eu^{v_{ef}}$;

- показано, що для сполук $R(M, X)_2$ - типу /де $R = Ce, Sm, Eu$; $M = Co, Ni, Cu$; $X = Si, Ge$ / незалежно від формульного складу сполуки іони РЗЕ знаходяться у валентно стабільному Ce^{+3}, Sm^{+2} і Eu^{+2} станах.

- вперше показано, що в $R(M_1, Si)_2$ підґратка Eu і Ce утворюють Ковдо-систему, а у випадку самарію реалізується валентно-стабільний Sm^{+2} -стан;

- вперше встановлено взаємне енергетичне розташування смуг різної симетрії атомів компонент у валентній зоні сполук $Eu(M_1)_{1-x}(Si)_x$ і $Eu(M_1)_{1-x}(Si)_x$, (де $M = Ni, Cu$) і проаналізовано характер їх змін при $Si \rightarrow Ni, Cu$ заміщенні.

Наукова і практична цінність. Результати, отримані в даній роботі, дозволяють більш глибоко зрозуміти реальні механізми формування електронно-енергетичного спектра і характер міжатомної взаємодії в потріяних силіцидах і германідах валентно- нестабільних Ce, Sm та Eu , більш детально розвинути уявлення про причини виникнення і зміни режимів міжконфігураційних флуктуацій і КС. Значення ефективної валентності Ce, Sm, Eu для ряду потріяних силіцидів і германідів необхідні при теоретичних розрахунках електронної структури

сполук РЗЕ, з такою для пояснення ряду фізичних властивостей цих сполук: граткових, термодинамічних, електричних і магнітних.

Встановлені кореляції між параметрами електронно-енергетичного спектра, структурою, термоелектричними та магнітними властивостями є послідовним кроком у вирішенні проблеми синтезу матеріалів з конкретними властивостями.

Наукові положення, які виносяться на захист:

1. У всій області гомогенності сполуки $\text{Eu}(\text{M}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ одночасно існують іони Eu^{+2} - і Eu^{+3} - типу, $\text{Si} \rightarrow \text{M}$ -заміщення приводить до зменшення ефективною валентності іонів Європію..

2. Валентна зона сполук $\text{Eu}(\text{M}, \text{Si})_2$ має трьохкутну структуру із різною енергетичною локалізацією і ступінню перекриття s, p, d, - електронних станів атомів-компонент. Біля дна зони зосереджені, в основному, s-стани кремнію, які відповідають за Si-Si зв'язки. Середина зони являє собою змішану смугу, в утворенні якої беруть участь s, p, - стани кремнію і нікелю. Верх зони утворення електронними станами, що приймають участь у зв'язках металічного типу.

3. У потрійних інтерметалічних сполуках формульного складу EuM_2X_2 , де R = Ce, Eu; M = Ni, Cu; X = Si, Ge реалізується валентно-стабільний Ce^{+3} - та Eu^{+2} - стан іонів РЗЕ.

Апробація роботи Основні результати дисертації відповідались і обговорювались:

на семінарі кафедри рентгенометалофізики та конференціях ДДУ ім. Ів. Франка в 1984-1983рр;

на XIV Нараді з рентгенівської та електронної спектроскопії /Іркутськ, 1984/;

на IX Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Жгород, 1986);

на Всесоюзних семінарах "Рентгенівські спектри і хімічні зв'язки" /Одеса, 1986; Івано-Франківськ, 1989/;

на Міжнародній конференції "Фізика перехідних металів" /Київ, 1988/;

на XV нараді з рентгенівської та електронної спектроскопії /Ленінград, 1988/;

на V, VI Народах з неорганічних та координаційних сполук /Львів, 1988/;

на 5-тій Міжнародній конференції з електронної спектроскопії /Київ, 1988/.

Публікації

По темі дисертації опубліковано 11 друкованих праць, список яких подано в кінці автореферата.

Структура і об'єм дисертації

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, , містить 140 сторінок машинописного тексту, в тому числі має 15 таблиць, 23 рисунки та список літератури з 131 посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі викладено загальну характеристику роботи, обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету і основні положення, які виносяться на захист, показано наукову новизну та її практичну цінність.

В першому розділі погляно літературний огляд особливостей атомної і електронної структури потрійних силіцидів і германідів систем R-M-X .

Аналіз кристалічних структур систем (Ce, Eu, Sm) - (Co, Ni, Cu) - (Si, Ge) дозволив зробити висновок про те, що сполуки структурних типів M_2Zn_{13} , $CaMg_2$, $Si_{4,5}$ і AlB_2 є зручними об'єктами для моделювання ближнього оточення Ce, Eu, Sm. Це дозволяє прослідкувати вплив ближнього оточення на електронну підсистему РЗЕ і електронно-енергетичного спектру кристалу в цілому. В подальшому в розділі розглянуто механізми формування електронного спектра з різним валентним станом іонів церію, європію самарію, та його взаємозв'язок з фізико-хімічними властивостями. Особливу увагу приділено випадкам реалізації в кристалі режиму міжконфігураційних флуктуацій та виникненню КС.

Коротко розглянуто методи дослідження електронної структури речовин. Більш детально проаналізовано можливості рентгенівської емісійної, абсорбційної і фотоелектронної спектроскопії для дослідження зарядового і спінового стану атомів в сполуках. Цей аналіз показує, що одним із найбільш поширених методів дослідження валентного стану РЗЕ являється метод рентгенівської L_3 - абсорбційної спектроскопії. В цьому методі інформацію про число f-електронів дістають безпосередньо з електронної підсистеми іону, з не побічно за допомогою ґратки, спінової системи чи електронів провідності, як в "непрямих" методах,

заснованих на вимірах параметрів ґратки чи фізичних властивостей. Подано проблеми $L_{2,3}$ -спектроскопії, можливі причини відмінності значень ефективної валентності при її визначенні різними методами.

Детально розглянуто результати досліджень рентгенівських емісійних $K-1L$ -смуг α -перехідних металів, кремнію і германію в сполуках $R-M-X$ систем. Для потрібних силіцидів і германідів Eu та Se проаналізовано взаємозв'язок параметрів спектру і характеру міжтомної взаємодії, роль s, p, d -електронних станів атомів компонент у формуванні валентної зони цих сполук.

У другому розділі наведена методика виготовлення зразків, умови одержання рентгенівських емісійних, абсорбційних, рентгеноелектронних спектрів, методи вимірювань диференціальної термоерс і магнітної сприйнятливості.

Рентгенівські флуоресцентні $K_{2,3}$ -смуги металу і L_{III} -спектри поглинання РЕ отримані на спектрографі ДРС-2М з допомогою кристал-аналізаторів кварцу /відбиваючі площини /1010/; /1340/; /1011/. $K_{\alpha, \beta}$ - та $L_{2,3}$ -смуги кремнію одержані при електронному збудженні на спектрографі ДРС-2М і довгохвильовому спектрометри-монохроматорі РСМ-500 відповідно. Рентгенофотоелектронні спектри одержані на спектрометрі ХСАМ-800 фірми "KRATOS", з використанням AlK_{α} -випромінювання ($h\nu=1,4866$ кеВ). Під час зйомки підтримувався робочий вакуум 10^{-5} тор (ДРС-2М); 10^{-6} тор (РСМ-500); 10^{-8} тор (KRATOS). У двох останніх перед дослідженням проводився аргонова очистка зразків. Роздільна здатність складала 0,1-0,3 еВ для K -смуг перехідних металів; 0,3-0,6 еВ для смуг кремнію; 1,2 еВ для фотоелектронних спектрів.

Значення ефективної валентності, коли в структурі $L_{2,3}$ -країв були присутні два максимуми поглинання, визначались із співвідношення інтенсивностей $I_{\max}(R^{*n})/I_{\max}(R^{*(n+1)})$, розкладеного на складові спектру.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ вимірювались методом Фарадея в полях до 10 ке. Температурний інтервал вимірювань 78-293К. В якості еталону використовувався зразок Gd_2O_3 . Погрешність вимірювань $\approx -3\%$.

Вимірювання температурних залежностей $\alpha(T)$ проводилось у гелієвому кристаті. Градієнт температур складав 3-7К. Максимальна відносна помилка при визначенні абсолютних значень α

не перевищувала 10%.

Рентгенівські спектри, електронна структура, результати вмірювань диференціальної термоерс і магнітної сприйнятливості інтерметалічних сполук $R(Mi, Si)_{13}$ -типу (де $R=Co, Sm, Eu$) подані в третьому розділі.

В системі $Eu-Mi-Si$ на ізоконцентраті 0,07 ат. дол. Eu виявлено сполуку перемінного складу $EuMi_{0,3-3,7}Si_{4,7-9,3}$ Сингонія, тип ґратки Браве, величини періодів вказують на належність всіх співів до структури $CaMg_{0,5}Si_{4,5}$. Аналіз рентгеноструктурних даних показав, що при $Si \rightarrow Mi$ заміщенні місцях 16 (1), які в структурі $CaMg_{0,5}Si_{4,5}$ займає статистична суміш атомів Mi і Si , поступово дозаповнюються атомами Si , що вносить зміни в координаційний многогранник $[CaMg_{16}Si_9]$. Виявлено, що величини параметрів кристалічної ґратки $a, c, c/a$ та об'єм елементарної комірки V_c залежать від складу. При збільшенні вмісту кремнію спостерігається скачкоподібне зменшення цих параметрів (рис. I). Було припущено, що така поведінка кристалографічних параметрів при заміщенні нікелю кремнієм може бути обумовлена як вкороченням зв'язків $Si-Si$, як у випадку вищих силіцидів Zr -металів, так і валентним переходом на іонах европію, оскільки іони Eu^{+2} та Eu^{+3} мають різні ефективні радіуси.

Для визначення ефективної валентності іонів европію в опілуках досліджено ближню тонку структуру рентгенівських спектрів поглинання в області L_3 -краю. У всіх спектрах виразно проявляються два максимуми: при енергії фотонів $E_1 = 6973,2 \pm 0,3$ еВ і $E_2 = 6962, \pm 0,6$ еВ. Суміщення одержаних спектрів із спектрами від сполук з відомою валентністю, дозволило встановити, що перший максимум, у межах точності вимірювання енергетичного положення, співпадає з максимумом L_3 -спектра від $Eu^{+2}Si_2$, а високоенергетичний - з максимумом L_3 -краю в $Eu^{+3}Mg_5$. При $Mi \rightarrow Si$ заміщенні в спектрах виразно прослідковується перерозподіл інтенсивності: відносна інтенсивність в області поглинання Eu^{+3} зменшується.

Концентраційна залежність значень ефективної валентності европію ν_{ef} показана на рис. 1. Видно, що по мірі $Si \rightarrow Mi$ -заміщення ефективна валентність Eu досить різко зменшується від величини $\nu_{ef} = +2,42 \pm 0,03$ до $\nu_{ef} = +2,10 \pm 0,03$.

Разом з тим L_3 -абсорбційна спектроскопія не дає можливості однозначно вказати в якому валентному стані знаходяться іони

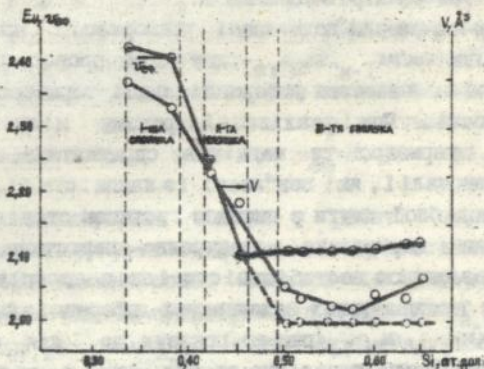


Рис.1. Концентраційні залежності Eu та ефективної валентності V в $EuSi_{1-x}Si_x^{13}$

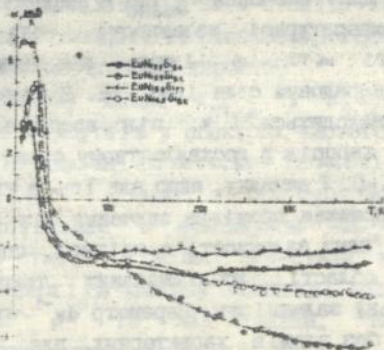


Рис.2. Температурні залежності диференціальної термоємності α в $EuSi_{1-x}Si_x^{13}$

РЗЕ: реалізується в кристалі режим міжконфігураційних флуктуацій соднорідна проміжна валентність (ПВ)» чи має місце просторовий розподіл валентностабільних Eu^{+2} -і Eu^{+3} - іонів. В обох випадках тонка структура спектрів однакова.

З метою одержання додаткової інформації про електронну систему сполук $EuSm_{1-x}Si_x$ типу нами проведено дослідження температурних залежностей диференціальної термоерс і магнітної сприйнятливості. При реалізації режиму міжконфігураційних флуктуацій, термоерс та магнітна сприйнятливості виявляє характерні аномалії, які пов'язані із наявністю біля рівня Фермі вузької f -подібної смуги з високою густиною станів, що викликано особливостями формування електронно-енергетичного спектру кристалу з валентною нестійкістю іонів європій.

Аналіз температурних залежностей диференціальної термоерс сполуки $EuSm_{1-x}Si_x$ (рис 2) показує, що для всіх сплавів характерна аномальна поведінка кривих $\alpha(T)$ в області низьких температур (наявність позитивних екстремумів α_{\max}). Інверсія знаку в області 30-40 К і подальший плавний хід в області вищих температур. При цьому T_{\max} в залежності від складу лежить у температурному інтервалі ≈ 22 К. Відмітимо, що значення T_{\max} для систем із ПВ лежать при значно вищих температурах. Дані значення T_{\max} є характерними для КС.

Крім температурної залежності $\alpha(T)$, хід магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ є іншим важливим параметром, що характеризує зарядовий стан іону РЗЕ. В залежності від того, в якому стані знаходиться R , він володіє певним магнітним моментом: для європій в двоцвалентному стані $\mu_{\text{еф}} = 7,94 \mu_B$, з Eu^{+3} іони мають $\mu_{\text{еф}} = 0$. У випадку, якщо для іонів європій реалізується стан ПВ, $\mu_{\text{еф}}$ приймає проміжне значення між даними величинами.

Отримані нами залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ показують в області досліджуваних температур ($\approx 80-300$ К) Кюри-Вейсівську залежність. Параметр $d\chi^{-1}/dT$ для кожного сплаву є постійним, без зломів характерних для ПВ. З даного ряду виділяється сплав складу $EuSm_{7,6}Si_{2,4}$ (0,54 ат.дол. мі). Для нього виявлено найбільше значення $\mu_{\text{еф}} = 9,72 \mu_{\text{еф}}$, що перевищує $\mu_{\text{еф}}(Eu^{+2}) = 7,94 \mu_{\text{еф}}$. Обчислені за даними $\mu_{\text{еф}}$ значення ефективної валентності добре узгоджуються із тими, які отримані із рентгенівських спектрів поглинання.

Таким чином, сумісний аналіз рентгеноструктурних даних, результатів рентгенівської абсорбційної спектроскопії, вимірів диференціальної термоерс і магнітної сприйнятливості дозволяє стверджувати, що у всій області існування сполуки $\text{Eu}(\text{M}_i, \text{Si})_{13}$ для іонів европій реалізується режим КС. При цьому в сплавах одночасно існують різновалентні Eu^{+2} і Eu^{+3} іони европій. Відносна концентрація цих іонів залежить від складу сплаву. При $\text{Si} \rightarrow \text{M}_i$ заміщення спостерігається зменшення ефективною валентності від значення $\nu_{\text{еф}} = 2,42$ до значення $\nu_{\text{еф}} = 2,12$.

Для всіх досліджуваних сполук у роботі отримано і проаналізовано параметри рентгенівських К-, L-емісійних смуг Si і M_i , а також рентгеноелектронні спектри їх внутрішніх 2p-рівнів. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі $K_{\beta 2,5}$ - та L_{α} -смуги нікелю і $K_{\beta 1,x}$ - та $L_{2,3}$ -смуги кремнію наведені на рис.3. Спостерігається зміна форми та параметрів спектрів при переході від чистих елементів до сполуки $\text{EuNi}_{8,3}\text{Si}_{4,7}$ і подальша їх трансформація при $\text{Si} \rightarrow \text{M}_i$ заміщенні. Так в $\text{EuNi}_{8,3}\text{Si}_{4,7}$ для $L_{2,3}$ -смуги кремнію характерним є зникнення "двогорбої" структури основного максимуму і його низькоенергетичний зсув (у порівнянні з чистим Si) на 1,2 еВ, що свідчить про послаблення $\text{Si}-\text{Si}$ -зв'язків і більшу локалізацію Si s-станів. Інша група Si s-станів, яка розміщена в середній та високоенергетичній частині смуги, носить більш делокалізований характер.

На високоенергетичному схилі $K_{\beta 1,x}$ і $L_{2,3}$ -смуг добре помітний вплив, що є відсутнім у спектрах чистого елементу. Його поява викликана гібридизацією $\text{Si}(s, p)$ - та $\text{Ni}(d)$ -станів. На користь останнього свідчить той факт, що при суперпозиції смуг, вплив енергетично співпадає з максимумом $\text{Ni} L_{\alpha}$ -смуги, яка відображає розподіл d-станів нікелю. $\text{Si} p$ -стати в основному заповнюють середню за енергією частину валентної зони, де вони є гібридизовані з Ni p- та $\text{Si} s$ -станами, та частково високоенергетичну частину, де зосереджені зв'язки металічного типу.

Зменшення енергії зв'язку Si 2p-рівнів вказує на зростання електронної густини в сфері атомів кремнію, що найбільш ймовірно зумовлено перенесенням заряду на атоми Si при утворенні сполуки $\text{EuNi}_{8,3}\text{Si}_{4,7}$.

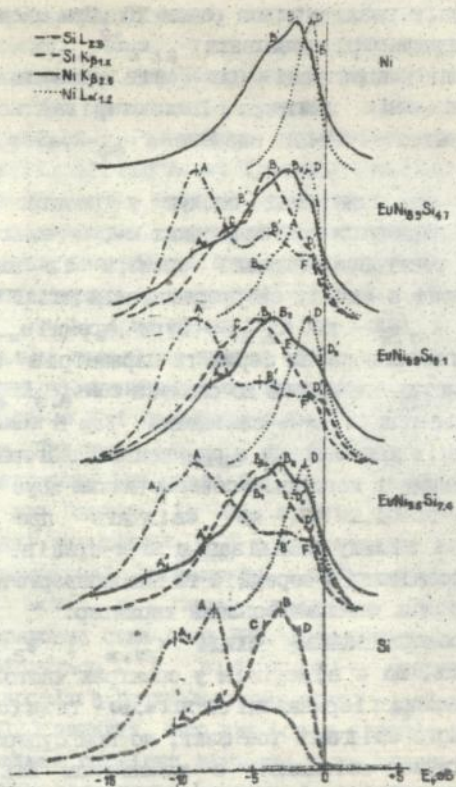


Рис.3. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі к-та L-
смути Si та Ni в сполуці $\text{EuNi}_{1-x}\text{Si}_x$

Аналіз параметрів рентгеновської $K_{\beta 2,5}$ і L_{α} -смуг і енергії зв'язку $2p$ -рівнів нікелю в сполуці $EuNi_{0,3}Si_{4,7}$ дозволив встановити, що в цьому спів'язі ni p та d -стані беруть участь в $ni-Si$ та $ni-ni$ зв'язках. Загальна електронна густина в сфері іх атомів дещо збільшується за рахунок появи іонності зв'язків, про що свідчить одночасне збільшення інтегральної інтенсивності $K_{\beta 2,5}$ -смуги і зменшення езв. $2p$ -рівнів. Характерним є також зсув максимуму d -станів в сторону рівня фермі (у порівнянні з чистим ni), а максимуму p -станів - в глибину зони.

Заповнену частину валентної смуги у сполуці $EuNi_{0,3}Si_{4,7}$ можна умовно розділити на окремі смуги, що взаємоперекриваються. Її структура проявляє певну схожість із структурою сполуки $EuNi_2Si_3$ з ПВ іонів Eu .

Дно зони формується в основному s -станами кремнію. Значна протяжність $K_{\beta 2,5}$ -смуги нікелю зумовлює ni p і si s -гібридизацію. Тут формуються в основному ковалентні $si-si$ -зв'язки і часті зв'язки $ni-si$.

Основна валентнозв'язуюча смуга розміщена в середній частині зони і формується p -станами кремнію і нікелю з домішкою s -станів si . Тут розміщені електронні стани, які відповідають за утворення ковалентних $ni-si$ -зв'язків.

Найбільш високоенергетична смуга сформована, в основному, p і d -станами ni з домішкою s - і p - станів si . В цій же області, найбільш ймовірно, зосереджені f, d - стани Eu .

Зміни в спектрах при $si \rightarrow ni$ заміщєнні дозволили виявити, що при цьому відбувається посилення $si-si$ -зв'язків (у формі $K_{\beta 1,x}$ і $L_{2,3}$ -смуг проявляються особливості, які роблять їх подібними на спектри чистого si). Спостерігається зсув від рівня фермі максимуму ni d -станів. Аналіз енергій зв'язку внутрішніх $2p$ -рівнів свідчить про зменшення електронної густини в сферах ni і si і перенесення заряду в міжферну область.

В кінці розділу приведено результати дослідження електронної структури сполук $CeNi_{0,5}Si_{4,5}$ та $SmNi_{0,7}Si_{4,3}$. На основі рентгеноспектральних даних і вимірів диференціальної термоерс показано, що в $CeNi_{0,5}Si_{4,5}$ для іонів церію в кристалі реалізується режим $4f$, а його ефективна валентність при цьому становить $\nu_{ef} = 3,15$. Іони самарію в сполуці знаходяться в валентності більшому Sm^{+2} - стані.

В четвертому розділі представлені результати рентгеноспектрального і рентгеноелектронного дослідження електронної структури потріяних силіцидів і германідів церію і європію формульного складу $R(M, X)_2$ /структурний тип $A1B_2$ /. Особливістю сполук даного типу є присутність у ближньому оточенні атомів РЗЕ однорідних йому атомів і зменшення в ньому порівняно зі сполуками розглянутими вище кількості атомів M і X (координаційний многогранник РЗЕ- $(RCM, X)_{12}^{KB1}$).

Було досліджено силіциди церію складу $Ce(M_{1-x}, Si_x)_2$, $Ce(Cu_{1-x}, Si_x)_2$; європію- $Eu(Co, Si)_2$, $Eu(Mi, Si)_2$, $Eu(Cu_{1-x}, Si_x)_2$ та германіди - $Eu(Mi_{1-x}, Ge_x)_2$, $Eu(Cu_{1-x}, Ge_x)_2$.

У всіх досліджених сполуках в рентгенівських $L_{2,3}$ -асорбційних спектрах церію та європію присутній один максимум, розміщений в області енергій поглинання Ce^{+3} та Eu^{+2} -іонів. Тобто, для сполук структурного типу $A1B_2$ зміни в ближньому оточенні, які відбуваються при $M \rightarrow M'$, $X \rightarrow X'$, $X \rightarrow X'$ -заміщеннях не впливають на заселеність f -станів РЗЕ. Це зумовлено, в першу чергу, специфікою кристалізації потріяних силіцидів і германідів в структуру $A1B_2$. Вона полягає в тому, що сполуки утворюються при складах, в яких кількість атомів ліганду в ближньому оточенні РЗЕ переважає кількість атомів перехідного металу. В такому випадку $Eu-X$ взаємодія є домінуючою, що і призводить до формування в кристалі підрешітки з валентно-стабільними іонами РЗЕ.

Для $K_{31, X}$ і $L_{2,3}$ -смуг кременію в сполуках $Eu(M, Si)_{13}$ -типу (де $M=Cu, Mi$) характерні такі ж прояви тонкої структури, що і для сполук $Eu(Mi, Si)_{13}$ при великому вмісті кременію. Параметри $M K_{32, B}^-$ і $M L_{\alpha}$ -смуг вказують на те, що прямі $M-M$ зв'язки відсутні і електронні стани M і Cu беруть в основному участь у формуванні ковалентних $M-Si$ зв'язків. Аналіз відносних інтенсивностей емісійних смуг і результати рентгеноелектронної спектроскопії основних рівнів свідчать, що в хімічному зв'язку є певна доля іонної складової.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше для сполук $R(Mi, Si)_{13}$ - і $R(M, X)_2$ -типу (де $R=Ce, Sm, Eu$; $M=Co, Ni, Cu$; $X=Si, Ge$) проведено рентгеноспектральні і рентгеноелектронні дослідження, які у сукупності із результатами вимірювань диференціальної термоерс і магнітної

сприйнятливості дозволили встановити основні закономірності формування Іх електронно-енергетичного спектру.

2. Встановлено, що тонка структура і енергетичне положення L_3 -спектрів поглинання РЗЕ залежить від природи та кількості атомів в його ближньому оточенні. У сполуках перемінного складу $EuM_{1-x}Si_x^{13}$ і $EuM_{1-x}Si_x^{12}$ заміщення перехідного металу кремнієм зумовлює в основному зміни тонкої структури низько- та високоенергетичних частин sK- та sL-спектрів, що викликано змінами в перекритті s, p- хвильових функцій кремнію і d, p- хвильових функцій перехідного металу.

3. Виявлено, що в $EuM_{1-x}Si_x^{13}$ при $Si \rightarrow Mi$ - заміщенні має місце зменшення ефективної валентності $Eu \nu_{ef}$ від значення $\nu_{ef} = +2.42$ до $\nu_{ef} = +2,1$.

4. На основі вимірювань L_3 -абсорбційної спектроскопії та температурних залежностей $\alpha(T)$ і $\kappa(T)$ встановлено, що піддратка Європію утворив в $EuM_{1-x}Si_x^{13}$ Кондо-решітку. При цьому в кристалі існують Eu^{+2} - і Eu^{+3} -іони.

5. Аналіз сукупності даних по змінню основних рівнів і параметрів рентгенівських спектрів показав, що відбувається зменшення електронної густини в сферах Mi та Si і перенесення заряду в міжсферну область. При цьому густина станів біля рівня Фермі зменшується за рахунок деякого зсуву максимуму Md - станів в середину валентної зони.

6. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі рентгенівські емісійні K-та L-смуги Si і Mi дозволили встановити, що заповнену частину валентної зони сполуки $EuM_{1-x}Si_x^{13}$ можна умовно розділити на три підсмуги, що взаємно перекриваються. Дві смуги утворено в основному s- станами кремнію. Тут формуються напрямлені $Si-Si$ - зв'язки. Середня по енергії частина заповнена p-станами кремнію та перехідного металу, помітний також вклад в цю область s- станів Si . В цій області зосереджені, в основному, $Mi-Si$ - зв'язки. Енергетична область біля рівня Фермі утворена Mi d, p- та $Si p$ - станами.

7. Методом L_3 -абсорбційної спектроскопії встановлено, що в $SmNi_{8.5}Si_{4.5}$ ефективна валентність церію $\nu_{ef} = +3,15$. Вимірювання температурної залежності термо-е.р.с. вказує на існування Кондо-решітки церію. В ізоструктурній сполуці $SmNi_{8.7}Si_{4.3}$ іони самарію двовалентні. Параметри рентгенівських емісійних смуг кремнію свідчать, що в сполуках з церієм s- стани кремнію у

валентній смугі знаходиться енергетично глибше, ніж у сполучі з самарієм.

8. Виявлено, що в усьому ряді ізоструктурних сполук формульного складу RmX_2 /R= Ce, Eu; M= Co, Ni, Cu; X= Si, Ge/ валентність РЗЕ не змінюється при $M \rightarrow M''$, $X \rightarrow X''$, $X \rightarrow Me$ -зм'яцаннях. У всіх сполуках іони црвів знаходяться у ce^{+3} -, а іони европійу у Eu^{+2} -валентних станах.

9. На основі аналізу параметрів рентгенівських емісійних $SiK_{\beta 1, \alpha}$, $SiL_{2, 3}$ та $MK_{\beta 2, \beta}$, $M L_{\alpha}$ - смуг показано, що в сполуках RmX_2 -типу прями м-м зв'язки відсутні і електронні стани перехідного металу беруть в основному участь у м-сі - взаємодії.

ОСНОВНІ МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІ І ОПУБЛІКОВАНІ В НАСТУПНИХ РОБОТАХ.

1. И.В.Кавич, В.Г.Синько, И.Н.Стець, Т.В.Жук Рентгеноспектральное исследование соединения $EuM_{2-x}Si_{2+x}$ и $EuM_{1-x}Si_{3-x}$. // Тез. докладов XIV Всес. сов. по рентгеновской и электронной спектроскопии, Иркутск, 3-5 октября, 1984г. с.144.

2 Синько В.Г., Кавич І.В., Стець І.Н., Жук Т.В. $L_{\beta 2}$ -спектри поглинання, $L_{\beta 2, 1\beta}$ і $L_{\gamma 1, \rho}$ емісійні лінії европійу в сполучі $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$ // Вісн. Львів.університету, сер.фіз.,-Львів:Вища шк.,1985 р., с.74-78.

3. Онисковец Б.Д., Звализ П.Ю., Жук Т.В. Новые представители структурного типа AlB_2 в системах $Eu - Cu - \langle Si, Ge \rangle$. // Тез. докладов IX Укр. респуб. конф. по неорганической химии, Ужгород, 27-29 мая 1986г., с.143

4. Белая Б.Д., Бельский В.К., Печарский В.П., Бодак С.И., Жук Т.В. Кристалічна структура сполук $Eu_2M_8Si_3$ // Доповіді АН УРСР, сер."А",-1986, №12- с.63-65.

5. Т.В.Жук. Рентгеноспектральное исследование соединения EuM_2X_2 с $M=Cu, Ni$; $X=Si < Ge$. // Матер II Конференции молодых ученых физического ф-та Львовского университета, Львов, 24-25 апреля 1986г. Львов ун-т. с.46 -Деп. в Укр.НИИИИТ 16.12.86, №780-Ук86.

6. Жук Т.В., Белая Б.Д., Бодак О.І., Синько В.Г. Валентные стан европійу в сполуках із структурою типу AlB_2 . // Вісник Львів.у-ту. Сер.фіз. - 1987.- вип. 21: Електронні процеси в твердих тілах.-с.42-45.

7. Жук Т.В., Белян Б.Д., Зинишко В.Г., Бодак О.И. Рентгеноспектральное исследование соединений со структурой типа $\text{CeM}_{2-x}\text{Si}_{4+x}$. // Тез. докл. XV Всес. сов. по рентгеновской и электронной спектроскопии., Ленинград, 10-13 октября, 1988г. - с. 227-228.

8. Кавич И.В., Бодак О.И., Белян Б.Д., Стець И.Н., Жук Т.В. Электронная структура бинарных и тернарных силицидов европия. // В кн.: "Физика переходных металлов". Международная конференция. Киев, 31 мая-3 июня 1988г., Киев, Наукова думка.- 1988. - с. 38.

9. Левин Е.М., Белян Б.Д., Бодак О.И., Жук Т.В. Термод. д. с. и параметры электронной структуры кристаллов $\text{CeM}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$. // ФММ.- 1990, вып. 2.- с. 202-205.

10. Жук Т.В., Стець И.Н., Белян Б.Д. Валентное состояние европия, энергетический спектр валентных электронов и возникновение Кондо-решетки европия в EuM_2Si_2 . // Ред. ж. Металлофизика АН УССР, 1990- 7с.: ил. 3.- Библиограф. 2 назв.- Рус. Дюп. в ВИНИТИ 16.11.90., № 5808-1390.

11. T. V. Jouk, I. N. Stets X-ray photoelectron core-level spectroscopy of EuM_2Si_2 type intermetallic compounds. // Abstr. 5th International conference of electron spectroscopy., Ukraine, Kiev., July 28-August 1, 1983 , P. 238.

Надійшло до друку 27.01.94 г. Формат 60x84 мм.
Друк обліковий № до ар. 10. Тираж 100. Зам № 13.
Друк 1994 г. № 29008. Друк. Ір. Фейсман, 9

ДНБ ім. В. Стефаніка
АН України

1. ...
 2. ...
 3. ...
 4. ...
 5. ...
 6. ...
 7. ...
 8. ...

1918 г. В. Стефанов
 АН Уфа

Підписано до друку 20.01.94 р. Формат 60×84¹/₁₆.
Друк офсетний. Ум. др. арк. 1,0. Тираж 100. Зам. № 13.
Друк. ПТУ № 58. 290008. Львів, Ів. Федорова, 9

459625

AB 29.082