

Электронная структура тяжелофермионных систем Се

© И.Н. Шабанова, В.А. Трапезников, Е.А. Наймушина

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

E-mail: xps@fti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2006 г.)

В результате исследования ряда систем на основе Се методом рентгеноэлектронной спектроскопии выявлена корреляция ряда параметров рентгеноэлектронных спектров с тяжелофермионным состоянием. Это дает возможность исследовать процессы релаксации, аномально сильную перестройку орбиталей, сильные коллективные эффекты, возникающие под действием поля вакансий, гибридизацию локализованных свободных f -состояний с делокализованными занятыми.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-01332).

PACS: 71.27.+a, 41.50.+h

1. Введение

Класс соединений на основе f -элементов (Се и U) привлекает значительное внимание исследователей своими необычными свойствами, связанными с наличием f -электронов. Для них характерно тяжелофермионное состояние, возникающее при определенных внешних воздействиях (температура, давление, магнитные поля и др.).

Если при внешних воздействиях наблюдаются аномально сильная перестройка орбиталей, перекрытие волновых функций валентных электронов, гибридизация электронной плотности сильно локализованных свободных состояний с электронной плотностью делокализованных занятых состояний, то это может привести к резкому повышению плотности состояний вблизи E_f , росту в несколько сотен раз эффективной массы m_{eff} электронов проводимости и коэффициента электронной теплоемкости, т.е. к появлению тяжелофермионного состояния. Тяжелофермионное состояние возникает в тех случаях, когда наблюдается перекрытие делокализованных занятых и сильно локализованных свободных орбиталей. Тогда ситуация реализуется для соединений церия.

Образование одной или нескольких вакансий на основных уровнях одного из атомов в веществе ведет к реорганизации волновых функций валентных электронов, связанной с изменением пространственного распределения электронной плотности в окрестности этого атома. В связи с этим рентгеноэлектронные спектры несут информацию о распределении в веществе электронной плотности, возмущенной полем вакансий.

В результате реорганизации валентных состояний полем вакансии в рентгеноэлектронных спектрах кроме основной линии (нерелаксированное конечное состояние) могут наблюдаться сателлитные линии, отражающие релаксированное конечное состояние. При этом интенсивные сателлитные линии в рентгеноэлектронных спектрах будут возникать в тех случаях, когда вблизи от

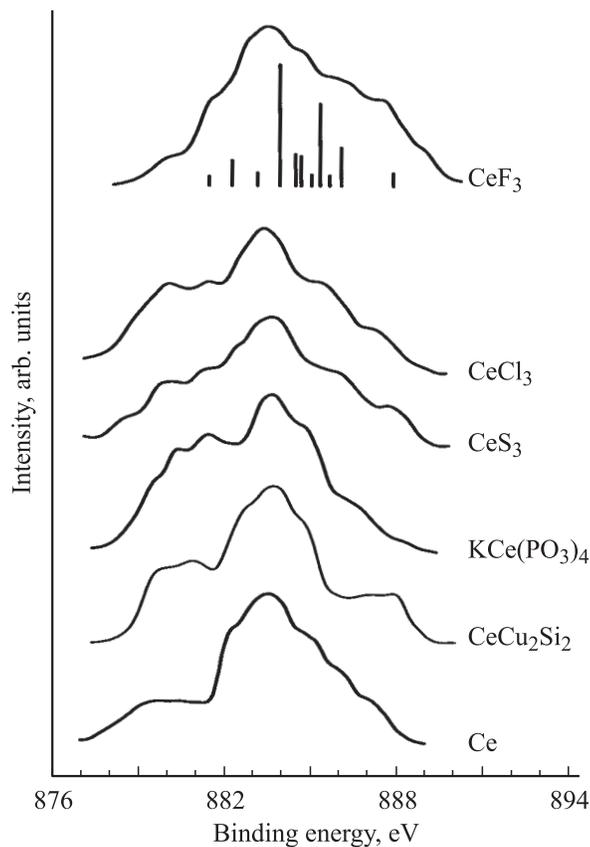
энергии занятых одноэлектронных состояний в веществе имеются свободные состояния с той же симметрией, на которые поле вакансии действует существенно сильнее, чем на занятые. Это происходит в том случае, когда волновые функции свободных состояний пространственно локализованы на рассматриваемом ионизированном атоме сильнее, чем функции соответствующих занятых состояний. Такая ситуация может реализоваться для соединений элементов с частично заполненными и незаполненными $4f$ -состояниями (Се).

Следовательно, аномально сильная перестройка сильно локализованных свободных $4f$ -орбиталей и делокализованных занятых орбиталей влияет на появление тяжелофермионного состояния и релаксированного конечного состояния в рентгеноэлектронных спектрах.

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовались рентгеноэлектронные спектры систем Се–X, Се–Ме и Се–Ме–X (X — элемент IIIA–VIA групп, Ме — элемент с заполненной или близкой к заполнению d -оболочкой) с различной степенью ковалентности и величиной запрещенной зоны с целью определения связи тяжелофермионного состояния с электронной структурой, а также нахождения параметров рентгеноэлектронных спектров, связанных с появлением тяжелофермионного состояния.

Исследовались спектры $3d$ -, $4d$ -, $4p$ -уровней систем Се³⁺ (см. таблицу). Анализ формы исследованных спектров $4d$ - и $3d$ -уровней систем Се³⁺ с различным типом химической связи (см. рисунок и таблицу) показал следующее: 1) отсутствуют химические сдвиги спектров внутренних уровней (при точности эксперимента 0.3–0.5 eV, связанной со сложной формой и большой протяженностью спектров), что обусловлено наличием $4f$ -оболочки; 2) структура $4f$ -спектров определяется только мультиплетным расщеплением нерелаксированного конечного состояния системы в результате



Рентгеноэлектронные спектры $Ce3d$ -уровня в системах Ce и теоретические расчеты мультиплетной структуры [2].

$4d-4f$ -обменного взаимодействия; 3) структура высокоэнергетической части $3d$ -спектра подобна для систем с различным типом химической связи и одинаковым числом $4f$ -электронов; следовательно, она обусловлена мультиплетным расщеплением нерелаксированного конечного состояния системы в результате $4f$ - и $3d$ -обменного взаимодействия [1,2]. Релаксированному конечному состоянию системы соответствует структура с низкоэнергетической стороны $3d$ -спектра Ce^{3+} . Эта структура связана с процессами „встряхивания“ с выделением энергии (shake-down). В [3] аналогичные сателлиты наблюдались в металлах La , Ce , Pr , Nd и объяснялись переходом $5d6s$ -электронов из занятой части полосы проводимости на $4f$ -оболочку.

В таблице приведены значения положений shake-down сателлитов и их интенсивностей относительно значений положений и интенсивности основного спектра (нерелаксированного конечного состояния), а также степень ковалентности γ согласно [4].

Как видно из таблицы, в $3d$ -спектрах Ce^{3+} интенсивность сателлитов увеличивается по мере роста степени ковалентности в химической связи между атомами системы с максимумом при $\gamma \sim 0.4-0.5$. При дальнейшем росте γ отношение I_S/I_0 уменьшается и имеет минимальные значения для чисто ковалентных систем и металлов. Положения сателлитов близки для

систем с различной химической связью. Для того чтобы имел место процесс shake-down с выделением энергии, необходимо, чтобы под влиянием потенциала вакансии $4f$ -уровень энергетически сместился дальше валентной полосы.

Полученные в настоящем исследовании результаты хорошо объясняются теоретическими работами Ларсона [5] и Асады [6]. Относительная интенсивность и положение shake-down сателлитов из [6] равны

$$I_S/I_0 = V_C^2/\Delta_0, \quad (1)$$

$$\Delta_S^2 = (\Delta_0 + \Delta_C)^2 + V_C^2, \quad (2)$$

где V_C — матричный элемент shake-down перехода, Δ_0 — энергия перехода до образования вакансии, Δ_C — разность сдвигов оболочек, участвующих в shake-down переходе, после образования внутренней вакансии. Найдено, что $V_C \sim (2\gamma + S)\Delta_C$, где S — интеграл перекрытия внешних оболочек, участвующих в переходе. Поскольку величина Δ_C определяется потенциалом, создаваемым внутренней вакансией ($2\Delta_C = \langle x_1|h_C|x_1 \rangle - \langle x_2|h_C|x_2 \rangle$, где h_C — потенциал, создаваемый внутренней вакансией; x_1, x_2 — молекулярные орбитали металла и лиганда), при переходе от одной исследуемой оболочки к другой величина Δ_C должна меняться, поэтому должны меняться положение и относительная интенсивность сателлитов. Это и наблюдается в эксперименте. Поскольку вакансия локализована в ионе церия, основной вклад в Δ_S вносит сдвиг $4f$ -оболочки. Из полученных данных (см. таблицу) следует, что при образовании вакансий $3d$ -оболочки величина Δ_C больше, чем Δ_0 , обусловленная образованием $4d$ - и $4p$ -вакансий. Для $4d$ -, $4p$ -вакансий $\Delta_C \sim 0$. Это объясняется тем, что потенциал, вносимый в систему $3d$ -вакансией, больше потенциала $4d$ -вакансии. Уменьшение относительной интенсивности сателлитов с увеличением атомного номера лиганда становится понятным из выражения (1): уменьшаются степень ковалентности и перекрытие внешних оболочек, участвующих в переходе, и увеличивается энергетическое расстояние между ними. Как видно из

Положение (Δ_S) и относительная интенсивность сателлитов $3d$ -спектров в системах Ce^{3+}

Соединение	Δ_S , eV	I_S/I_0	γ
$CeCl_3$	3.7	0.5	0.38
CeS_3	3.7	0.4	0.60
$KCe(PO_3)_4$	3.5	0.6	—
Ce	4.1	0.25	—
$CeBr_3$	3.8	0.5	0.48
CeN	4.1	0.3	0.38
$CeSb$	4.3	0.17	0.87
CeF_3	3.7	0.1	0.13
$CeCu_2Si_2$	4.2	0.5	—

Примечание. Величины Δ_S , I_S , I_0 измерялись для двух характерных максимумов в основном и сателлитном спектрах (см. рисунок). Максимальная ошибка при определении Δ_S равна 0.5 eV, I_S/I_0 — 0.05.

выражения (2), положение сателлитов определяется соотношением между Δ_0 , Δ_C , γ , S . В группе галогенов, например, Δ_0 уменьшается сильнее, чем увеличиваются γ и S , поэтому Δ_S уменьшается с увеличением атомного номера лиганда. Δ_C можно считать для одной и той же исследуемой оболочки в разных системах величиной, близкой к постоянной.

Уменьшение интенсивности сателлита (отражающего релаксированное конечное состояние) при увеличении $\gamma > 0.5$ связано с уменьшением $f-f$ -расстояния между атомами, сближением и перекрытием f -оболочек соседних атомов Ce, т.е. с делокализацией f -электронной плотности. Критерием этого является величина $f-f$ -расстояния, составляющая не менее 3.5–4 eV [7]. Следовательно, степень ковалентности не должна превышать 0.5, при этом запрещенная зона ΔE должна быть больше нуля и меньше 3 eV.

3. Заключение

Закономерности образования релаксированного конечного состояния сходны с процессами образования тяжелофермионного состояния. Чем выше интенсивность shake-down сателлитов, тем больше величина m_{eff} и коэффициента электронной теплоемкости или плотности состояний на E_f . Известно, что системы CeSi_2 , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 являются тяжелофермионными. Для этих систем получена высокая интенсивность shake-down сателлитов.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1) Обнаружена корреляция между интенсивностью shake-down сателлитов и тяжелофермионным состоянием в системах Ce.

2) По величине интенсивности сателлитов можно судить о наличии тяжелофермионного состояния в системах церия.

3) На основании проведенного исследования можно заключить, что системы CeCl_3 , CeS_3 , $\text{KCe}(\text{PO}_3)_4$, CeBr_3 являются тяжелофермионными.

Список литературы

- [1] В.Ф. Демехин. Автореф. докт. дис. РГУ, Ростов (1974). 44 с.
- [2] N. Spector, C. Bonnelle, G. Dufour. Chem. Phys. Lett. **41**, 199 (1976).
- [3] G. Greccellus, G. Wertheim, N. Buhanan. Phys. Rev. B **17**, 6519 (1975).
- [4] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман. Электронная спектроскопия. Мир, М. (1971). 493 с.
- [5] S. Larsson. J. Electr. Spectr. **8**, 171 (1976).
- [6] S. Asada, S. Sugano. J. Phys. Soc. Jap. **41**, 1291 (1976).
- [7] G.R. Stewart. Rev. Mod. Phys. **56**, 34 (1984).