

Особенности электронной структуры систем CeCu_6 , CePd_3 , CeSi_2 , CeF_3

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

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия

E-mail: xps@fti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2009 г.)

Изучены электронная структура систем церия, гибридизация $4f$ - и внешних электронов, влияние положения локализованного $4f$ -уровня относительно E_F в полосе проводимости. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследовались системы CeCu_6 , CePd_3 , CeSi_2 и CeF_3 . Расчет плотности состояний выполнялся зонным методом маффин-тин-орбиталей в приближении атомной сферы, позволяющим учитывать ковалентный характер связи и несферическое распределение электронной плотности. Результаты расчетов полной плотности состояний хорошо согласуются с результатами рентгеноэлектронных исследований спектров валентных полос исследуемых систем. Показано, что различие свойств систем Ce определяется особенностями их электронной структуры. Для тяжелофермионных систем характерна высокая величина межатомного взаимодействия.

PACS: 71.27.+a, 73.20.At, 71.15.-m

1. Введение

В работе изучалась электронная структура систем CeCu_6 , CePd_3 , CeSi_2 и CeF_3 : гибридизация $4f$ - и внешних электронов, положение $4f$ -уровня относительно E_F и полосы проводимости, и их влияние на свойства соединений Ce.

Необходимо различать два основных случая: наличие локализованного магнитного момента и промежуточной валентности. Это связано с положением локализованного f -уровня относительно E_F и полосы проводимости. В первом случае один $4f$ -уровень лежит ниже полосы проводимости и всегда заполнен, а второй уровень находится выше ее и всегда пустой, так что на атоме имеется локализованный момент. Во втором случае из-за сильной гибридизации f -электронов с электронами $5d$ -, $6sp$ -Ce локализованные f -состояния частично оказываются на уровне Ферми [1].

2. Результаты и их обсуждение

Изучение электронной структуры систем CeCu_6 , CePd_3 , CeSi_2 и CeF_3 проводилось методом рентгеноэлектронной спектроскопии и расчетов полной и частичных плотностей состояний атомов методом маффин-тин-орбиталей в приближении атомной сферы (ТВ-LMTO-ASA) [2]. Этот базис обладает такими же свойствами симметрии, как и метод линейных комбинаций атомных орбиталей, но в отличие от последнего не требует вычисления большого числа многоцентровых интегралов. Гамильтониан в этом базисе имеет вид одноэлектронного гамильтониана метода сильной связи, и его параметры имеют ясный физический смысл. Особенно важно, что этот базис также позволяет учитывать ковалентный характер связей и несферическое распределение электронной плотности. В настоящее время

метод ТВ-LMTO-ASA является наиболее быстрым и экономичным методом расчета электронной структуры с минимальным базисом. Его эффективность и точность в изучении электронной структуры и степени гибридизации проверены на многочисленных объектах [3]. Сходимость численных результатов проверялась путем удвоения числа узлов k -сетки в неприводимости зоны Бриллюэна.

Результаты расчетов полной плотности состояний хорошо согласуются с результатами рентгеноэлектронных исследований спектров валентных полос (рис. 1).

На рис. 2 приведены частичные плотности состояний электронов CeCu_6 . Видно, что f -зона имеет вид дублета из-за расщепления состояний кристаллическим полем [4]. Обращает на себя внимание идентичность формы кривых частичных плотностей состояний $f(\text{Ce})$ и $d, p(\text{Cu})$ (в диапазоне энергий от 2 до 6 eV от E_F), что указывает на их гибридизацию (рис. 2). Заселенность $4f$ -уровня ~ 1.2 электрона.

В системе CeCu_6 расстояние между атомами Ce наибольшее среди исследуемых систем (см. таблицу). Результаты расчетов полной и частичной плотности состояний CeCu_6 (рис. 2) показали, что локализованные

Расчетные параметры для систем CeCu_6 , CePd_3 , CeSi_2

Система	I_{\max} , states/eV · atom	Δ_{4f} , eV	d_{E_F} , eV	$R_{\text{Ce}-\text{Ce}}$, Å	k_f
CeCu_6	26	0.03	0.4	4.8	1.2
CePd_3	25	0.1	0.2	4.13	1.4
CeSi_2	20	0.2	0.6	4.05	2

Примечание. I_{\max} — интенсивность резонансного $4f$ -пика, Δ_{4f} — ширина на полувисоте резонансного $4f$ -пика в области свободных состояний, d_{E_F} — положение резонансного $4f$ -пика относительно E_F , $R_{\text{Ce}-\text{Ce}}$ — ближайшее расстояние Ce-Ce, k_f — заселенность $4f$ -оболочки.

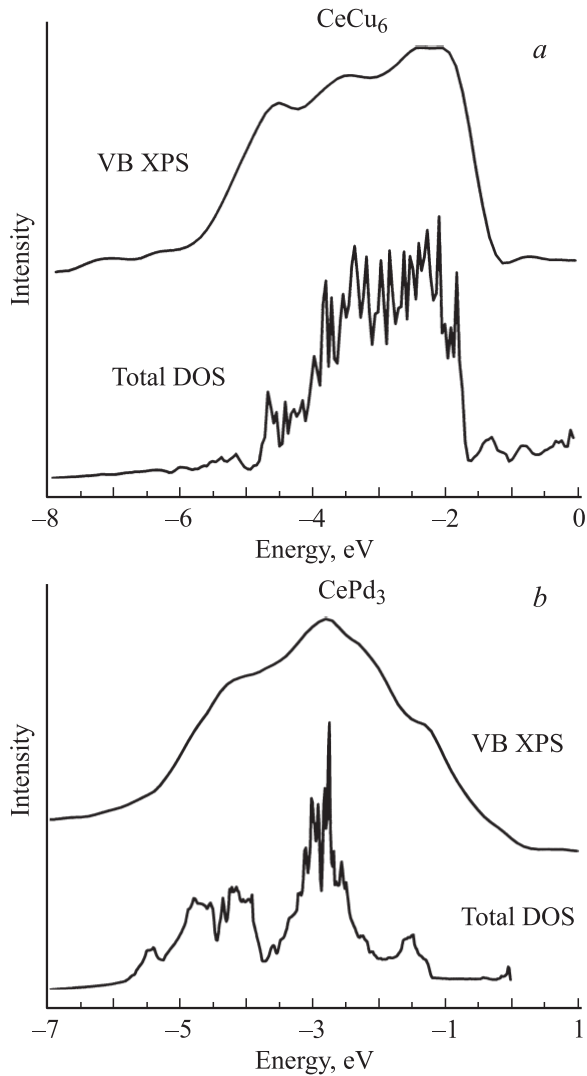


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос и кривые полной плотности состояний $CeCu_6$ (a) и $CePd_3$ (b).

f -состояния удалены от E_F на 0.4 eV. Отсутствие гибридизации локализованных $4f$ -состояний с внешними электронами Ce ведет к малой ширине (0.03 eV) локализованного $4f$ -пика, увеличению его интенсивности (26 states/eV · atom (см. таблицу)) и появлению локализованного магнитного момента.

На рис. 3 приведены полные и парциальные плотности состояний системы $CePd_3$. В энергетической области валентной полосы на расстоянии от E_F 1.5–6 eV наблюдается сильная гибридизация f -электронов с d -, p -, s -электронами Ce, а также с d -, s -, p -электронами Pd, что следует из идентичности соответствующих структур распределений парциальных плотностей состояний. Поскольку локализованный максимум f -состояний расположен вблизи уровня Ферми (0.2 eV), он частично заполнен $5d$ -, $6sp$ -состояниями Ce и $4d$ -, $5sp$ -состояниями Pd. Интенсивность $4f$ -максимума уменьшается до 24–25 states/eV · atom, а его ширина увеличивается

и составляет 0.1 eV (см. таблицу). Таким образом, гибридизация внешних электронов увеличивает ширину локализованного $4f$ -максимума.

В ряде редкоземельных систем $4f$ -оболочка может терять свою стабильность, так как близкими по энергии оказываются состояния с разным числом f -электронов [5]. Это относится к системе $CePd_3$. Состояние с промежуточной валентностью в системе $CePd_3$ связано с тем, что $4f$ -уровень близок к $5d$ -, $6sp$ -уровням в Ce. Кроме того, внешние $5d$ -, $6sp$ -уровни размыты в широкие зоны в твердом состоянии. Поэтому даже под действием незначительных внешних факторов (p , T , наличие примесей) усиливается гибридизация этих состояний, и система $CePd_3$ легко переходит в состояние с промежуточной валентностью. Поэтому структура f -состояний в валентной полосе для $CePd_3$ имеет сложную форму и представляет собой суперпозицию спектров двух конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}$ (sd) с соответствующими весами 2/1 и двумя областями, расположенными на расстояниях 1.5–3.5 eV и 4–6 eV от E_F . Расчет заселенности $4f$ -электронов в данных областях соответствует 1 электрону в первой и 0.4 электрона во второй области. Это соответствует валентностям 3 и 3.3, определенным по химическим сдвигам. По относительным интенсивностям соответствующих компонент, которые разнесены по энергиям, может быть найдена средняя валентность

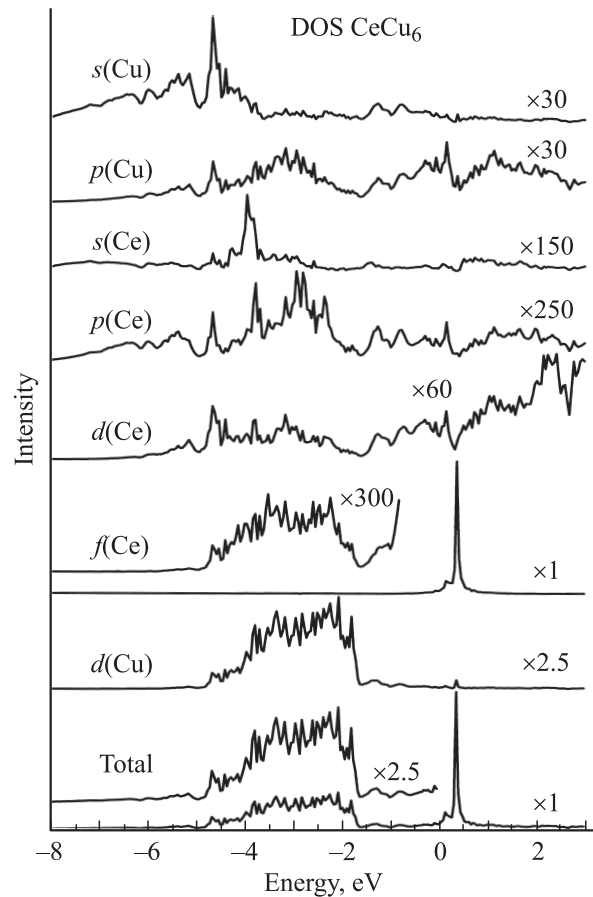


Рис. 2. Полные и парциальные плотности состояний $CeCu_6$.

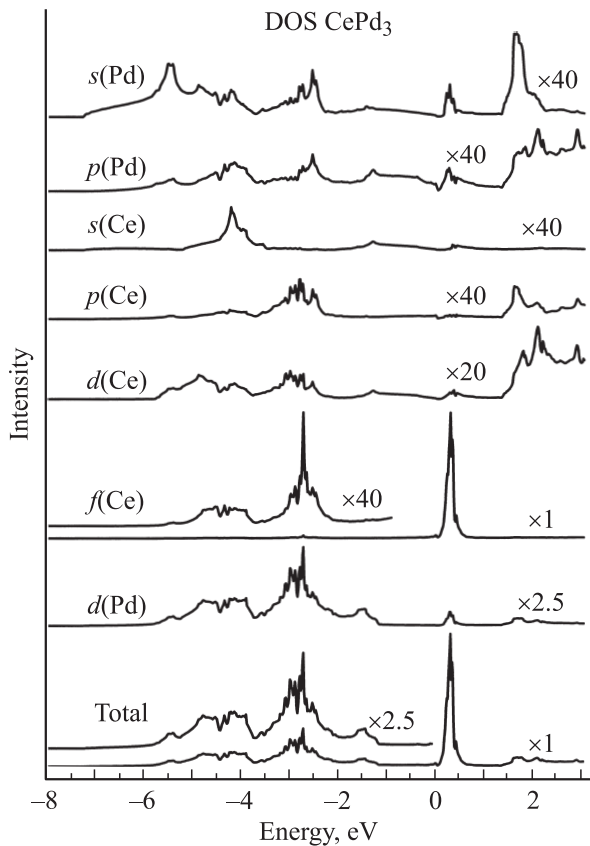


Рис. 3. Полная и парциальные плотности состояний CePd_3 .

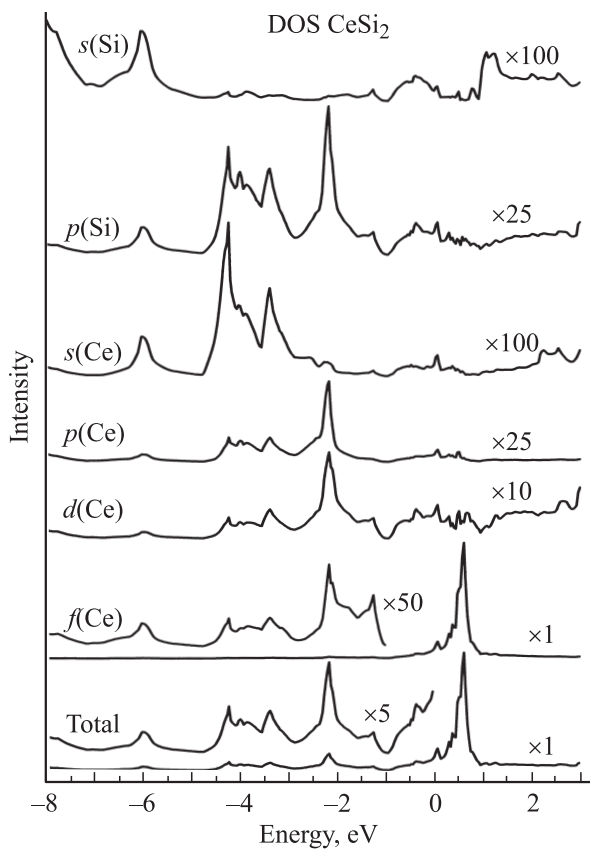


Рис. 4. Полная и парциальные плотности состояний CeSi_2 .

исследуемого соединения [6]. Аналогичная структура парциальных плотностей состояний в валентной полосе $4f(\text{Ce})$ и $d, p(\text{Pd})$ указывает на гибридизацию внешних электронов.

В отличие от систем CeCu_6 и CePd гибридизация внешних электронов Ce и Si и CeSi_2 намного сильнее. Из рис. 4 можно видеть, что формы кривых полной и парциальных $f(\text{Ce})$, $d(\text{Ce})$, $p, s(\text{Ce}, \text{Si})$ плотностей состояний идентичны. Заселенность f -состояний увеличивается до 2 электронов. Это связано с уменьшением расстояния между атомами (см. таблицу) и большим перекрытием волновых функций электронов атомов Ce и Si , что приводит к уменьшению локализации f -резонансного максимума. $4f$ -локализованный максимум для CeSi_2 сдвинут относительно уровня Ферми на 0.6 eV , но имеет меньшую интенсивность и большую ширину из-за сильной гибридизации внешних электронов. Поскольку внешние электроны $5d$ -, $6sp$ -уровней размыты в широкие зоны в твердом состоянии, имеет место перекрытие локализованных $4f$ -состояний и для системы CeSi_2 . Для этой системы, так же как для системы CePd_3 , не исключено состояние с промежуточной валентностью.

Проведено исследование электронной структуры CeF_3 , в которой преобладает ионный тип химической связи. Переход части электронов $4f$ -, $5d$ -, $6sp$ - Ce на p -оболочку F приводит к сдвигу электронной плотности парциальных состояний Ce от E_F на $3\text{--}4 \text{ eV}$, а p -состояния фтора приближаются к E_F на это же расстояние. Наличие запрещенной зоны не позволяет осуществлять гибридизацию локализованных f - и делокализованных валентных состояний.

Таким образом, расчеты плотности электронных состояний атомов исследуемых систем показали, что чем больше гибридизация внешних электронов соседних атомов, тем меньше локализация $4f$ -максимума.

3. Заключение

Результаты проведенных исследований систем Ce показали, что различие их свойств определяется особенностями электронной структуры — степенью гибридизации внешних электронов, положением локализованного f -уровня относительно уровня Ферми и полосы проводимости.

В системе CePd_3 существование промежуточной валентности связано с расположением локализованного f -уровня в непосредственной близости от E_F и гибридизацией f -электронов с $5d$ -, $6sp$ -электронами Ce , приводящей к нестабильности f -электронов.

В системе CeCu_6 наличие локализованного магнитного момента обусловлено узким, интенсивным локализованным $4f$ -максимумом, удаленным от E_F , и меньшей степенью гибридизации $4f$ -электронов с $5d$ -, $6sp$ -электронами в отличие от сильной гибридизации с d, p -электронами меди.

В $CeSi_2$ из-за резкого уменьшения расстояний между атомами возрастает степень гибридизации внешних электронов, в результате растет заселенность $4f$ -оболочки электронами, снижая локализацию f -максимума и увеличивая его ширину.

Разница в электронной структуре между обычными системами Ce и системами Ce , переходящими при низкой температуре в тяжелофермионное состояние ($CeCu_6$, $CePd_3$, $CeSi_2$) [7], заключается в сильной гибридизации внешних электронов соседних атомов, включая локализованные $4f$ -состояния, лежащие близко к уровню Ферми и перекрывающиеся частично с внешними дelokализованными состояниями. Таким образом, в тяжелофермионных системах даже не в тяжелофермионном состоянии наблюдается необычно высокое межатомное взаимодействие.

Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. УФН **178**, 25 (2008).
- [2] K. Andersen, Z. Povlovskaya, O. Jepsen. Phys. Rev. B **34**, 5153 (1986).
- [3] I.N. Shabanova, V.I. Kormilets, N.S. Terebova. J. Electron Spectr. **114–116**, 609 (2001).
- [4] В.В. Мощалков, Н.Б. Брандт. УФН **149**, 585 (1986).
- [5] Д.И. Хомский. УФН **129**, 443 (1979).
- [6] I. Nowik, M. Campagna, G.K. Wertheim. Phys. Rev. Lett. **38**, 43 (1977).
- [7] G.R. Stewart. Rev. Mod. Phys. **56**, 34 (1984).