

## Механизм $4f-5d$ -гибридизации в системах промежуточной валентности $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Y}$ )

© А.Е. Совестьнов, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.В. Голубков\*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asovest@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2001 г.)

В системах промежуточной валентности (ПВ)  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$  методом смещений рентгеновских линий определена заселенность  $4f$ -состояний (валентность) Sm, а также заселенности  $5d$ -состояний Ce и Gd и  $4d$ -состояний Y. Обнаружено, что во всех системах после перехода в состояние ПВ валентность Sm увеличивается от  $m \approx 2.5$  ( $x \approx 0.15-0.25$ ) до  $m \approx 2.65$  ( $x \approx 0.8$ ) и далее уменьшается. При этом заселенности  $d$ -состояний Ce, Gd и Y остаются практически неизменными во всей области составов:  $\bar{n}_d = 0.78 \pm 0.03, 0.43 \pm 0.04$  и  $1.07 \pm 0.04$  для Ce, Gd и Y соответственно. Экспериментальная зависимость валентности Sm от состава объяснена в предположении, что его  $4f$ -электрон гибридизуется по двум каналам: с  $5d$ -электроном соседнего атома Sm и с  $5d$ -электроном собственного атома.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16633). Один из авторов (А.В.Г.) проводил синтез исследованных образцов при финансовой поддержке РФФИ (проект № 99-02-18078).

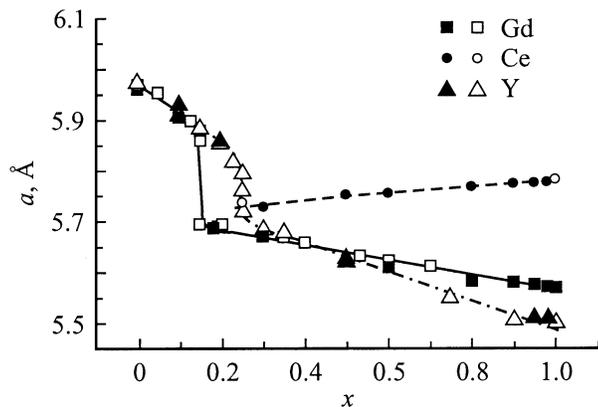
Из-за энергетической близости состояний локализованных  $4f$ -электронов и внешних ( $5d, 6s$ ) электронов проводимости в соединениях редкоземельных элементов Ce, Sm, Eu и Yb при определенных условиях (состав соединения, давление, температура и т.п.) реализуется так называемое состояние промежуточной (флуктуирующей) валентности (ПВ) [1,2]. Это состояние рассматривается как резонанс между вырожденными состояниями  $4f^n$  и  $4f^{n-1} +$  электрон проводимости, т.е. как следствие гибридизации локализованных  $4f$ - и коллективизированных  $5d$ -,  $6s$ -электронов. Однако конкретный механизм смешивания (гибридизации)  $f$ - и  $s$ -,  $d$ -состояний и стабилизации состояния ПВ до сих пор является предметом дискуссий и экспериментальных исследований. Явление ПВ интересно как само по себе (соединения с ПВ обладают аномальными параметрами практически всех физических характеристик), так и связью с фундаментальной проблемой описания локализованных и коллективизированных состояний в рамках одного подхода.

Удобными объектами для исследования физики ПВ являются твердые растворы замещения, в которых, изменяя тип и концентрацию замещающих атомов, можно целенаправленно (плавно и в широких пределах) менять различные характеристики системы и изучать их воздействие на состояние ПВ. В теоретической работе [3] сделано предположение, что в твердых растворах  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$  реализуются два механизма (канала)  $4f-5d$ -гибридизации: двухцентровый и одноцентровый. Первый механизм, предложенный в работе [4] для  $\text{SmS}$  под давлением, описывает гибридизацию  $4f$ -электрона Sm с  $5d$ -электроном соседнего атома Sm. Второй механизм, описывающий  $4f-5d$ -гибридизацию на одном и том же

атоме самария, невозможен в поле инверсионной симметрии чистого  $\text{SmS}$  [4], но проявляется в  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$  из-за искажения потенциала кристаллического поля в состоянии Sm, индуцированного замещающими ионами R.

В работе [5] в „классической“ системе ПВ  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  наряду с общеизвестным резким увеличением валентности при  $x_{\text{cr}} \approx 0.15$  от  $m = 2$  до 2.5 мы обнаружили уменьшение валентности Sm при малых его концентрациях ( $x \geq 0.9$ ). Этот эффект был объяснен тем, что состояние ПВ возникает за счет гибридизации  $4f$ - и  $5d$ -электронов соседних атомов Sm. Однако уменьшение валентности Sm было существенно меньшим, чем ожидалось для такого механизма ( $m \rightarrow 2$  при  $x \rightarrow 1$ ). Известно, что параметры состояния ПВ Sm в системах  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$  (критическая концентрация перехода, величина валентности Sm и ее зависимость от  $x$ ) достаточно сильно зависят от замещающих самарий R-атомов [2,6]. Поэтому представляется интересным и важным для понимания физики состояния ПВ изучить, как эффект уменьшения валентности Sm в системах  $\text{Sm}(\text{R})\text{S}$  зависит от параметров замещающих атомов.

В данной работе методом смещения рентгеновских линий (СРЛ) исследована электронная структура Sm (заселенность  $4f$ -состояний), Ce (заселенности  $5d$ - и  $6s$ -состояний) и Y ( $4d$ - и  $5s$ -состояний) в системах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  (для полноты и общности рассмотрения добавлены результаты нашей предыдущей работы по системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  [5]). Выбор объектов исследований обусловлен следующим. Считается, что главными факторами, определяющими формирование и стабилизацию состояния ПВ, являются размерный (радиусы атомов или ионов  $r$ ) и электронный (электронная структура компонент соединения). С точки зрения размерного



**Рис. 1.** Зависимости параметров решетки Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S (R = Gd, Ce, Y) от состава. Темные символы — наши данные, светлые — литературные данные [8,9].

фактора системы Sm(Y)S и Sm(Ce)S противоположны относительно Sm(Gd)S ( $r^{3+}(Y) = 0.905 \text{ \AA} < r^{3+}(Gd) = 0.938 \text{ \AA} < r^{3+}(Ce) = 1.034 \text{ \AA}$  [7]). Поэтому иттрий должен оказывать большее „внутрикристаллическое“ сжатие в системе, чем гадолиний, а церий — меньшее. Электронный фактор (электронная структура Ce, Gd и Y) в таких системах, насколько нам известно, не исследован. Основное внимание в данной работе уделено области малых концентраций Sm, которая, как считается в [1,3], более информативна для понимания механизма 4f–d-гибридизации.

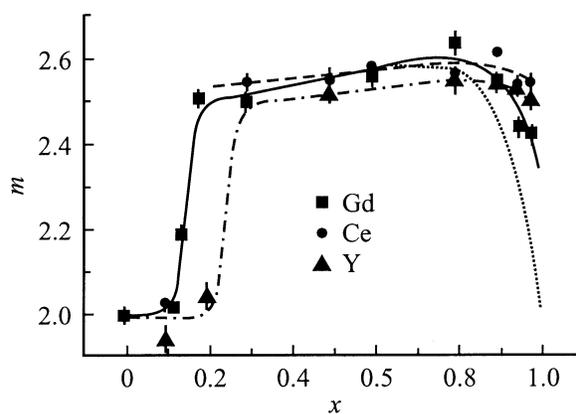
Исследованные соединения были приготовлены высокочастотным плавлением смесей SmS и CeS или YS в герметичном вольфрамовом тигле. Шихтовые концентрации Sm, Ce и Y были подтверждены флуоресцентным анализом. Образцы были хорошо кристаллизованы, практически монофазны и, как видно из рис. 1, на котором представлены результаты рентгеноструктурного анализа изученных соединений, по параметрам решетки практически не отличались от исследованных ранее [8,9].

Метод СРЛ обладает высокой универсальностью и избирательностью: позволяет независимо исследовать электронные структуры компонент соединения в широком диапазоне элементов и экспериментальных условий. Экспериментальные эффекты, обусловленные изменением заселенности f-, d- и s-состояний, существенно различны по величине и имеют характерные зависимости от типа измеряемой рентгеновской линии („факсимиле“ [10]). Это позволяет однозначно идентифицировать тип электрона, участвующего в химической связи, и определять заселенность орбиталей с точностью  $\sim 0.01$  4f-electron/atom и  $\sim 0.03$  d-, s-electron/atom. Важно, что эффекты СРЛ с удовлетворительной точностью могут быть вычислены в самосогласованных расчетах типа Дирака–Фока [11]. Физические основы метода СРЛ, экспериментальные установки, процедура измерений и обработки данных детально описаны в работе [10].

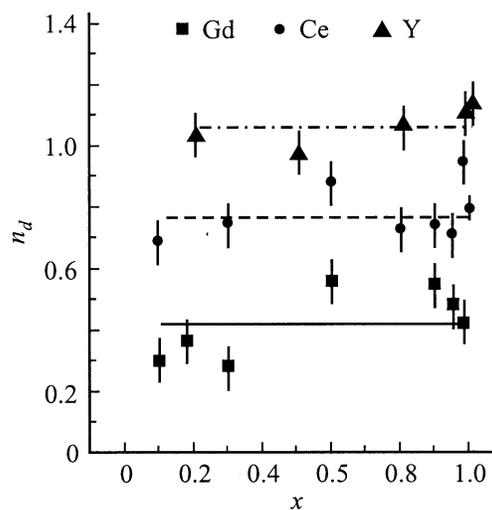
В данной работе измерялись смещения  $K_{\beta 1}$ -линии Sm и  $K_{\alpha 1}$ -линий Ce и Y относительно реперов — ионных соединений двухвалентного самария (SmS) и трехвалентных соединений церия и иттрия (CeF<sub>3</sub> и YF<sub>3</sub>). Валентность Sm определялась из простого соотношения

$$m = m_{\text{реп}} + \Delta E / \Delta E_{4f},$$

где  $m_{\text{реп}} = 2$  — валентность Sm в репере,  $\Delta E$  — экспериментальное смещение для исследуемого образца,  $\Delta E_{4f}$  — нормировочное смещение той же K-линии при удалении одного 4f-электрона. В качестве нормировки взята усредненная величина для трехвалентных соединений Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SmF<sub>3</sub> (относительно SmS)  $\Delta E_{4f} = -1485 \pm 7 \text{ meV}$  (ошибки здесь и далее статистические). Электронная структура (заселенности  $n_d$ ,  $n_s = 1 - n_d$ ) церия, гадолиния (5d-, 6s-состояний) и иттрия (4d-, 5s-состояний) определялась из сравнения экспериментальных и вычисленных в модели Дирака–



**Рис. 2.** Зависимости валентности самария m от состава Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S (R = Gd, Ce, Y). Границы переходов проведены согласно структурным данным (рис. 1).



**Рис. 3.** Зависимости заселенностей 5d-состояний Gd, Ce и 4d-состояний Y от состава Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S.

Фока–Купменса (DFK) величин

$$\Delta E = \Delta E^{DFK}(n_d, n_s).$$

Результаты определения валентности Sm и заселенностей внешних  $5(4)d$ -состояний Ce, Gd и Y приведены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 видно, что валентность Sm в этих системах практически одинаково растет в диапазоне  $x \approx x_{cr} - 0.8$  от  $m \approx 2.5$  до 2.65, хотя „внутрикристаллическое“ сжатие атомов самария в Sm(Y)S и Sm(Gd)S растет с увеличением  $x$ , а в Sm(Ce)S — уменьшается (рис. 1). При дальнейшем уменьшении концентрации Sm его валентность несколько уменьшается, причем в системах Sm(Ce)S, Sm(Y)S слабее, чем в Sm(Gd)S.

В работе [5] нами показано, что уменьшение валентности Sm в Sm(R)S в области  $x$ , близких к единице, связано с формированием состояния ПВ за счет двухцентрового механизма  $4f-d$ -гибридизации. Однако при учете только этого механизма валентность Sm должна стремиться к  $m = 2$  при приближении  $x$  к единице из-за уменьшения вероятности встречи пар Sm–Sm (см. пунктирную кривую <sup>1</sup> на рис. 2). Наличие „остаточной“ промежуточной валентности Sm при  $x \approx 1$  позволяет предположить дополнительный механизм  $4f-d$ -гибридизации при формировании состояния ПВ. Таким механизмом может быть второй (одноцентровый) механизм теории [3]. В настоящее время зависимость вероятности реализации от  $x$  для этого механизма в отличие от первого неизвестна, поэтому его вклад в формирование состояния ПВ может быть оценен только при  $x \approx 1$ , когда вклад первого механизма мал.

Как видно из рис. 2, величины валентности Sm в Sm(Ce)S, Sm(Gd)S и Sm(Y)S при  $x = 0.95-0.98$  равны  $m^* = 2.54 \pm 0.02$ ,  $2.43 \pm 0.02$  и  $2.51 \pm 0.01$ , т.е. значения  $m^*$  практически одинаковы для „растягивающей“ атомы Sm системы Sm(Ce)S и наиболее „сжимающей“ системы Sm(Y)S и больше, чем для „промежуточной“ — Sm(Gd)S. Отсюда следует, что этот канал  $4f-d$ -гибридизации не определяется размерным фактором и необходимо рассмотреть электронный.

Количественной оценкой электронного фактора может служить заселенность  $5d$ - и  $4d$ -состояний Gd, Ce и Y в этих системах (рис. 3). Из рисунка видно, что заселенности внешних  $d$ - (и  $s$ -) состояний в пределах точности эксперимента не зависят от  $x$ ; средневзвешенные значения составляют  $\bar{n}_d = 0.43 \pm 0.04$ ,  $0.78 \pm 0.03$  и  $1.07 \pm 0.04$  electron/atom для Gd, Ce и Y соответственно. Из сопоставления величин  $m^*$  и  $\bar{n}_d$  для рассматриваемых систем Sm(R)S (R = Gd, Ce, Y) можно увидеть их слабую корреляцию.

Таким образом, экспериментальную зависимость валентности самария от состава твердых растворов

Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S можно удовлетворительно объяснить суперпозицией двух каналов (механизмов) гибридизации  $4f$ -электрона Sm: первый — с  $5d$ -электронами соседних атомов Sm, второй — с  $5d$ -электронами собственного атома. При приближении  $x$  к единице вклад первого (двухцентрового) канала в формирование состояния ПВ становится малым (из-за малой вероятности встречи пар Sm–Sm), вследствие чего валентность самария в системе несколько уменьшается. Однако из-за реализации второго (одноцентрового) механизма состояние ПВ в системе сохраняется вплоть до  $x \approx 1$ . При этом величина валентности Sm, а следовательно, и „эффективность“  $4f-5d$ -гибридизации на собственном атоме, по-видимому, могут зависеть от электронного фактора (электронной структуры R-атомов) и не могут зависеть от размерного (радиусов их ионов).

В заключение авторы благодарят О.И. Сумбаева и К.Е. Кирьянова за обсуждение результатов и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] Д.И. Хомский. УФН **129**, 3, 443 (1979).
- [2] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks. Rep. Prog. Phys. **44**, 1, 1 (1981).
- [3] K.A. Kikoin, E.G. Goryachev, V.A. Gavrichkov. Solid State Commun. **60**, 8, 663 (1986).
- [4] T.A. Kaplan, S.D. Mahanti. Phys. Lett. **A51**, 5, 265 (1975).
- [5] А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.В. Голубков, И.А. Смирнов. ФТТ **39**, 6, 1017 (1997).
- [6] А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, В.И. Козлов. ФТТ **23**, 11, 3457 (1981).
- [7] A. Iandelli, A. Palenzona. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 2/ Ed. K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publ. Company (1979). Ch. 13. P. 22.
- [8] A. Jayaraman, P. Dernier, L.D. Longinotti. Phys. Rev. **B11**, 8, 2783 (1975).
- [9] M. Campagna, S.T. Chui, G.K. Wertheim, E. Tosatti. Phys. Rev. **B14**, 2, 653 (1976).
- [10] O.I. Sumbaev. In: Modern Physics in Chemistry. Academic Press, N.Y. (1977). V. 1. N 4. P. 33.
- [11] И.М. Банд, В.И. Фомичев. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979). 27 с.

<sup>1</sup> Эта кривая соответствует зависимости  $m(x) = 2 + (m_0 + kx) \times (1 - x^{12})$ , где сомножитель  $(m_0 + kx)$  отражает экспериментальное линейное увеличение валентности Sm в области  $x \approx x_{cr} - 0.8$ .