

## РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ $\text{SmV}_6$ И $\text{EuV}_6$

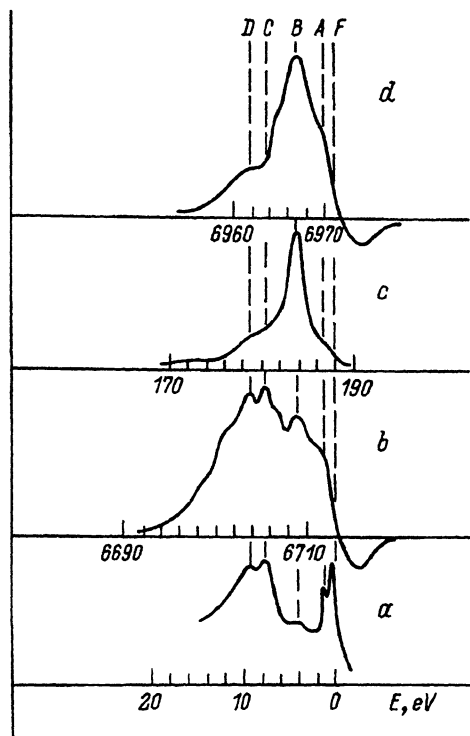
А.Т.Шуваев, В.Г.Власенко

Научно-исследовательский институт физики  
при Ростовском государственном университете  
(Поступило в Редакцию 15 августа 1994 г.)

Аномальные электрические, магнитные и оптические свойства гексаборидов «редких» земель  $[\text{1-5}]$  обусловлены особенностями распределения  $4f$ - и  $5d$ -электронов в валентной полосе  $[\text{5}]$ . В связи с этим большее внимание было уделено исследованиям электронной структуры этих соединений. Наиболее детально исследовано распределение по энергиям  $4f$ -электронов  $[\text{6-12}]$  по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Однако данные о распределении  $5d$ -состояний в валентной полосе практически отсутствуют, имеются лишь некоторые предположения об особенностях такого распределения на основе косвенных данных. Так, из сопоставления РФЭС  $\text{LaV}_6$  и  $\text{ThV}_6$  сделан вывод о локализации  $5d$ -состояний в  $\text{LnV}_6$  преимущественно вблизи поверхности Ферми  $[\text{10}]$  при заселенности  $5d$ -состояний меньше единицы  $[\text{9}]$ .

В настоящей работе по рентгеновским  $\text{Ln}L\beta_5$ -спектрам получена прямая информация о распределении  $5d$ -состояний в валентной полосе гексаборидов  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$ . В соответствии с правилами отбора  $L\beta_5$ -спектр возникает преимущественно за счет дипольных электронных переходов  $5d \rightarrow 2p$ . Незначительный вклад в интенсивность  $L\beta_5$ -спектра вносят электронные переходы  $6s \rightarrow 2p$ . Однако этим вкладом можно пренебречь, поскольку из экспериментальных данных об относительных интенсивностях рентгеновских спектральных линий  $[\text{13}]$  следует, что вероятность переходов  $ns \rightarrow 2p$  ( $n \geq 3$ ) на два порядка меньше вероятности перехода  $(n-1)d \rightarrow 2p$ . Заметим, что в соединениях  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$   $5d$ -состояния являются возбужденными (отсутствуют у свободных атомов) и вследствие этого имеют диффузные волновые функции и, как отмечалось выше, малую заселенность. В результате интенсивность  $L\beta_5$ -спектра очень мала и получение данных о его форме сопряжено со значительными экспериментальными трудностями.

В настоящей работе  $L\beta_5$ -спектры  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$  в гексаборидах получены на длинноволновом вакуумном рентгеновском спектрографе ДРС-2  $[\text{14}]$  с кристаллом кварца (1340) при напряжении на рентгеновской трубке БХВ-7Cu 35 kV и токе 50 mA. Пластика кварца в кристаллоанализаторе путем несимметричного изгиба на четырех опорах изогнута по кривой, близкой к логарифмической, что позволило увеличить рабочую длину кристалла в 2-3 раза по сравнению с изгибом по круговому цилиндру и соответственно увеличить светосилу спектрографа при сохранении разрешающей силы  $\sim 10^4$ . В результате оказалось возможным получить  $L\beta_5$ -спектры атомов  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$  за оптимальное время ( $\sim 60$



РФЭС  $\text{SmB}_6$  [10] (a),  $\text{Sm}L\beta_5$ -спектр  $\text{SmB}_6$  (b),  $\text{VK}\alpha$ -спектр  $\text{EuB}_6$  [12] (c),  $\text{Eu}L\beta_5$ -спектр  $\text{EuB}_6$  (d).

Отрицательные значения интенсивности за коротковолновой частью  $L\beta_5$ -спектров обусловлены эффектом самопоглощения в образцах [14]. F — положение уровня Ферми.

часов) с хорошей повторяемостью деталей формы спектров. Помимо  $L\beta_5$ -спектров в настоящей работе получены также  $L_{III}$ -спектры поглощения Sm и Eu в гексаборидах. Установлено, что энергетические положения точек перегиба краев поглощения равны соответственно 6712.3 и 6971.0 eV. Эти величины приняты в качестве энергий связи  $L_{III}$ -уровней Sm и Eu в исследованных соединениях, они же характеризуют положение энергий Ферми на рентгеноспектральной шкале энергий.

$\text{Sm}L\beta_5$ - и  $\text{Eu}L\beta_5$ -спектры в гексаборидах Sm и Eu приведены на рисунке, b и d. На этом же рисунке приведены РФЭС  $\text{SmB}_6$  [10] (a) и  $\text{VK}\alpha$ -спектр (c)  $\text{EuB}_6$  [12], для которых известна интерпретация компонентов спектров. Спектры приведены к единой шкале энергий связи путем совмещения положений энергий уровней Ферми. Положения уровня Ферми в  $\text{VK}\alpha$ -спектрах гексаборидов «редких земель» одинаковы [12] и равны энергии связи  $\text{VK}$ -уровня (188.0 eV [13]).

Согласно [10], РФЭС валентной области  $\text{SmB}_6$  отображает распределение  $4f$ -состояний Sm в этом соединении, и вследствие наличия смешанной валентности в этом спектре проявляется система уровней, соответствующих конфигурациям с  $4f^6$  (двухвалентное состояние) и с  $4f^5 5d$  (трехвалентное состояние). Уровни, относящиеся к трехвалентному состоянию Sm, располагаются в интервале энергий связи 6–12 eV,

в то время как уровни, отвечающие двухвалентному состоянию, расположены в интервале 0–5 eV (вблизи уровня Ферми).

Согласно [12], ВК $\alpha$ -спектры гексаборидов Sm и Eu отображают распределение  $2p$ - и  $2s$ -состояний бора по валентной полосе и имеют одинаковую форму и характеристики, причем  $2s$ -состояния проявляются в К $\alpha$ -спектрах вследствие гибридизации  $2p$ -орбиталей каждого атома В с  $2s$ -орбиталями соседних атомов бора.

Таким образом, компонент А на рисунке соответствует тесной группе  $4f$ -уровней Ln конфигурации  $4f^n$ , где  $n = Z - 56$  ( $Z$  — порядковый номер элемента), в то время как компоненты С и D соответствуют  $4f$ -конфигурации  $4f^{n-1}5d$ . Основной компонент В, как это следует из рисунка,  $b$ , отвечает максимуму распределения В $2p$ -состояний. Кроме того, согласно [10], в этом же месте локализован один из  $4f$ -уровней ( ${}^6P$ ) конфигурации  $4f^n$ . Совпадение положений наблюдается также для В $2s$ -уровня с одним из  $4f$ -уровней конфигурации Ln $4f^{n-1}5d$  (компонент D).

Рассмотрим теперь особенности распределения Ln $5d$ -уровней в валентной полосе исследованных соединений. Как видно из сопоставления спектров EuB $_6$  на рисунке,  $c$  и  $d$ , в EuL $\beta_5$ -спектре проявляются те же компоненты (В и D), что и ВК $\alpha$ -спектре, а также компонент А, соответствующий положению  $4f^n$ -уровня двухвалентного Eu. Отсюда следует, что Eu $5d$ -орбитали гибридизируются как с В $2s$ - и В $2p$ -орбиталями, так и с Ln $4f$ -орбиталями. В последнем случае, разумеется, мы имеем дело с взаимодействием двух соседних атомов Eu, тем более что расстояние Eu–Eu в EuB $_6$  практически не отличается от соответствующего расстояния в металле.

Из приведенных данных также видно, что основное взаимодействие Eu $5d$ -орбиталей происходит с В $2p$ -орбиталями, причем максимум распределения  $5d$ -состояний приходится на энергии связи  $\sim 4$  eV, т.е. в существенной мере отстоит от поверхности Ферми.

Из сопоставления спектров SmB $_6$  (см. рисунок,  $a, b$ ) также следует, что форма SmL $\beta_5$ -спектра в основных деталях повторяет форму распределения Sm $4f$ - и В $2p$ -состояний. В связи с тем что в SmB $_6$  атомы Sm преимущественно трехвалентны, в SmL $\beta_5$ -спектре и ФЭС в области энергий связи 7–10 eV проявляется структура, соответствующая конфигурации  $4f^5 5d$ , причем основное взаимодействие  $5d$ -орбиталей происходит с орбиталями указанной конфигурации.

Резюмируя, можно сказать, что Ln $5d$ -состояния в гексаборидах «редких земель» подмешиваются ко всем состояниям, в основном формирующим валентную полосу (В $2s$ ,  $2p$ ; Ln $4f$ ), и форма распределения этих состояний по энергиям близка к форме валентной полосы. Максимум распределения  $5d$ -состояний находится существенно ниже поверхности Ферми.

## Список литературы

- [1] Kierzek-Pecold E. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 336. P. 523.
- [2] Падерно Ю.Б., Граф Е.С., Немуцкий Т., Прачка Т. // Порошковая металлургия. 1969. В. 82. С. 70.
- [3] Hacker H., Simada Y., Chung K.S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 4. P. 459.
- [4] Nicerson J.C., White R.M., Lee K.N., Bachmann R., Geballe T.H., Hull G.W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 2030.
- [5] Warma C.M. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. N 2. P. 219-238.
- [6] Campagna M., Bucher E., Wertheim G.K., Longinotti L.D. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 165.
- [7] Pollak R.A., Holtzberg F., Freeouf J.L., Eastman D. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 820.
- [8] Freeouf J.L., Eastman D.E., Grobman W.D., Holtzberg F., Torrance J.B. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 161.
- [9] Aono M., Kawai S., Kono S., Okusawa M., Sagawa T., Takehana Y. // Solid State Commun. 1974. V. 16. P. 1317.
- [10] Chazalviel J.N., Campagna M., Wertheim G.K., Schmidt P.H., Yafet Y. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 14. P. 919-922.
- [11] Sugawara H., Kakizaki A., Nagakura I., Ishii T., Komatsubara T., Kasuya T. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 3. P. 915-921.
- [12] Okusawa M., Ichikawa K., Matsumoto T., Tsutsumi K. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 6. P. 1921-1926.
- [13] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
- [14] Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований М.: ГИФМЛ, 1959. 386 с.