

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА La В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ю. П. Смирнов, А. Е. Совестнов, Г. И. Терехов,
А. В. Тюнис, В. А. Шабуров

Интерес к исследованию соединений с необычными физическими свойствами (кондо-решетки, тяжелые фермионы, валентно-нестабильные системы и др.) стимулировал в последние 10—15 лет дальнейшее развитие микроскопических методов определения электронной структуры атома.

Фундаментальные свойства таких систем определяются энергетическим положением, шириной и заселенностью f -уровня. Широко используемые для определения этих характеристик фотоэлектронная (XPS) и рентгеновская абсорбционная (XAS) спектроскопии сталкиваются с трудностями, связанными с неоднозначностью интерпретации экспериментальных спектров, обусловленной эффектами многократной ионизации (XPS) и конечного состояния (XAS) — см., например [1, 2]. При многократной ионизации («встряске») наряду с дыркой во внутренней оболочке одновременно может возникнуть дырка во внешней, например $4f$ -оболочке («shake-off»), состояние $4f^{n-1}$), либо один из внешних электронов может занять один из свободных $4f$ -уровней («shake-up», состояние $4f^{n+1}$). Такой процесс приводит к появлению дополнительных пиков в фотоэлектронных спектрах, имитирующих уход (или появление) $4f$ -электрона, т. е. изменение валентности РЗ иона. Аналогичные дополнительные пики, появляющиеся в рентгеновских абсорбционных спектрах, связаны с разными конечными состояниями РЗ иона после фотоионизации. Наличие указанных механизмов приводит к тому, что даже в спектрах интерметаллических соединений La, для которого $4f$ -уровни расположены значительно выше уровня Ферми (пустая $4f$ -оболочка), наблюдают до ~ 0.4 $4f$ -эл./ат. La [3].

В данной работе исследована электронная структура La в интерметаллических соединениях LaAl_2 , LaNi_5 , LaPd_3 , а также в металлическом La методом смещений рентгеновских линий (СРЛ) [4].

Известно [5], что эффект «встряски» может приводить к увеличению энергии рентгеновских K_{α_1} - и K_{β_1} -линий на ~ 50 и 150 мэВ соответственно ($z=57$). Так как в методе СРЛ измеряются разности энергий K -линий, мы надеялись, что вклад этого эффекта в нашем случае может быть в достаточной степени скомпенсирован.

В эксперименте измерялись смещения K -линий La (ΔE) в интерметаллидах и La-металле. Репером служил La^{3+}F_3 . Рентгеноструктурный анализ исследованных образцов показал, что все они были монофазны и по своим структурным характеристикам соответствовали литературным данным [6]. Параметры решеток LaAl_2 , LaPd_3 и LaNi_5 равны (Å): $a_{\text{LaAl}_2} = 8.146$, $a_{\text{LaPd}_3} = 4.235$ и $a_{\text{LaNi}_5} = 5.018$, $c_{\text{LaNi}_5} = 3.985$.

Экспериментальные результаты приведены в таблице. В последней строке таблицы даны расчетные величины сдвигов [7], соответствующие появлению у атома La целого $4f$ -электрона.

Согласно данным XPS [3], примесь $4f$ -состояний для LaNi_5 и LaPd_3 составляет 0.31 и 0.42 соответственно (см. таблицу). Из самосогласованных расчетов в рамках модели Хартри—Фока—Слейтера [7] следует, что появление у атома La $4f$ -электрона должно приводить к увеличению энергии K_{α_1} - и K_{β_1} -линий La на ~ 780 и ~ 2060 мэВ соответственно (см. таблицу; последняя строка). Следовательно, если бы в нашем эксперименте проявилось «shake-up» состояние, это привело бы к сдвигам K_{α_1} - и K_{β_1} -линий La в LaNi_5 и LaPd_3 , составляющим $\sim 200 \div 300$ и $\sim 600 \div 900$ мэВ (4, 5 столбцы таблицы), причем эффект на K_{β_1} -линии должен быть в ~ 3 раза больше, чем на K_{α_1} -линии. Экспериментальные величины сдвигов оказались суще-

Экспериментальные сдвиги K_{α_1} - и K_{β_1} -линий La
в интерметаллических соединениях

Исследованное соединение	ΔE , мэВ		n_{4f} (XPS) [³]	ΔE , мэВ (ожидаемый, по данным [³], сдвиг)	
	K_{α_1}	K_{β_1}		K_{α_1}	K_{β_1}
La-металл	56 ± 4	-15 ± 8	0.17	133	350
LaAl ₂	51 ± 6	-13 ± 15	—	—	—
LaNi ₅	71 ± 6	64 ± 17	0.31	243	638
LaPd ₃	79 ± 7	105 ± 15	0.42	329	864
LaB ₆	84 ± 3	92 ± 7	—	—	—
La ²⁺ , 4f ¹ —La ³⁺ , 4f ⁰ расчет [7]	787	2057	—	—	—

ственно меньше ожидаемых и с точностью до экспериментальных ошибок одинаковыми для K_{α_1} - и K_{β_1} -линий. Величина сдвигов, а также форма их зависимости от типа линии («фиксимиле» [⁴]) указывают на отсутствие 4f-электрона La в исследованных соединениях.

Таким образом, эффекты многократной ионизации, существенно затрудняющие определение валентности РЗЭ методами XPS и XAS, практически не проявляются в методе СРЛ.

Измеренные смещения K-линий позволяют определить электронную структуру La. Из таблицы видно, что для LaAl₂ сдвиги K_{α_1} - и K_{β_1} -линий такие же, как и для металлического La. Это означает, что электронная структура La в LaAl₂ такая же, как и в металле, т. е. La, 5d₆s².

В работе [⁸] было показано, что в гексабориде лантан имеет конфигурацию La²⁺, 5d. Из таблицы видно, что сдвиги K_{α_1} - и K_{β_1} -линий La в LaNi₅ и LaPd₃ с точностью до ошибок измерений равны соответствующим сдвигам для LaB₆; это свидетельствует о том, что электронная структура La в LaNi₅ и LaPd₃ аналогична электронной структуре La в гексабориде, т. е. La²⁺, 5d.

В заключение авторы благодарят О. И. Сумбаева за интерес к работе и полезные замечания и Б. В. Григорьева за помощь в проведении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

- [1] Lüsser R., Fuggle J. C., Beyss M. et al. Physica, 1980, vol. 102B, N 1—3, p. 360—366.
- [2] Bianconi A., Campagna M., Stissa S., Davoli I. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 10, p. 6139—6142.
- [3] Fuggle J. C., Hillebrecht F. U., Zolnicrek Z. et al. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 12, p. 7330—7341.
- [4] Сумбаев О. И. УФН, 1978, т. 124, № 2, с. 281—306.
- [5] Hansen P. S., Jonson B., Borchert G. L., Schult O. W. B. Mechanisms for Energy Shifts of Atomic K x-Rays, CERN-ER/83-19, February 1983, p. 1—25.
- [6] Гладышевский Е. И., Бодаж О. И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 250 с.
- [7] Банд И. М., Тржасковская М. Б. Препринт ЛИЯФ, № 91. Л., 1974.
- [8] Grushko Yu. S., Paderno Yu. B., Mishin K. Ya. et al. Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 128, N 2, p. 591—597.

Ленинградский институт
ядерной физики им. Б. П. Константинова
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 июня 1988 г.