

## Обнаружение влияния запрета по четности на формирование состояния промежуточной валентности в $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

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

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

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

(Поступила в Редакцию 13 января 1997 г.)

Экспериментально изучена электронная структура Sm и Gd в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  методом смещения рентгеновских линий. Наряду с ранее известным резким увеличением валентности Sm при  $x \approx 0.15$  (электронный переход в состояние промежуточной валентности (ПВ)) впервые наблюдается уменьшение валентности Sm при  $x \geq 0.9$ . Обнаруженный эффект объяснен тем, что состояние ПВ возникает за счет гибридизации  $4f$ - и  $5d$ -электронов соседних атомов Sm; это интерпретируется как проявление запрета на нарушение четности.

Энергетическая близость внутренних  $4f$ -электронов и внешних электронов проводимости в редкоземельных атомах может приводить при определенных условиях к возникновению состояния так называемой промежуточной валентности (ПВ) (см., например, [1–3]). Состояние ПВ рассматривается как резонанс между энергетически близкими состояниями  $4f^n$  и  $4f^{n-1} + e$ , однако конкретный механизм смешивания (гибридизации)  $f$ - $s$ ,  $d$ -уровней и стабилизации состояния ПВ до сих пор является предметом дискуссии. Экспериментально механизм гибридизации можно определить, исследуя системы с низкой концентрацией ПВ-атомов.

В качестве систем, в которых широко распространено состояние ПВ и в которых легко варьировать концентрацию ПВ-атомов, можно выбрать твердые растворы замещения  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ , где Ln — трехвалентный лантаноид. Согласно существующим моделям (см. [1,2]), при образовании состояния ПВ  $4f$ -электрон Sm может гибридизоваться либо с электронами зоны проводимости, либо с локализованными  $5d$ -электронами Sm или Ln. В случае гибридизации на двух атомах Sm–Sm валентность самария должна падать с понижением его концентрации из-за уменьшения вероятности встречи Sm–Sm. В остальных случаях такой эффект должен отсутствовать. Таким образом, изучая концентрационные зависимости валентности Sm, можно сделать выбор между этими вариантами гибридизации. Насколько нам известно, эта сторона проблемы ПВ исследована недостаточно.

Данные о валентности редкоземельных элементов можно получить методом смещений рентгеновских линий (СРЛ) (см., например, [4]). Из-за высокой разрешающей способности кристалл-дифракционных спектрометров метод СРЛ позволяет независимо исследовать электронные структуры отдельных типов атомов соединения. Экспериментальные смещения от  $4f$ -,  $5d$ - и  $6s$ -электронов существенно отличаются по величине и имеют характерную зависимость от типа линии ("факсимиле" [4]). Это позволяет однозначно идентифицировать события с участием  $f$ -электронов и определить

заселенность состояний с точностью  $\sim 0.01$  (в случае  $4f$ ) или  $\sim 0.1$  (в случае  $5d$  и  $6s$ ).

В данной работе методом СРЛ определена электронная структура Sm и Gd в "классической" системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  ( $x = 0-0.98$ ). Измерения были выполнены на  $K_{\alpha 1}$ -линиях Sm и Gd, а для образца с  $x = 0.95$  и на  $K_{\beta 1}$ -линии Sm для подтверждения участия  $4f$ -электрона в исследуемом явлении.

Исследованные соединения синтезировались плавлением смесей SmS и GdS в герметичном вольфрамовом тигле. Шихтовые концентрации Sm и Gd в образцах были подтверждены флуоресцентным анализом. Образцы были хорошо кристаллизованы и практически монофазны (содержали менее 3% оксисульфида  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ ), а по параметрам решетки были такими же, как в работах [5,6] (рис. 1).

Методика измерений подробно описана в [4]. В качестве реперов использовались механические смеси SmS и GdS близкого состава. Экспериментальные результаты иллюстрируются на рис. 2, 3.

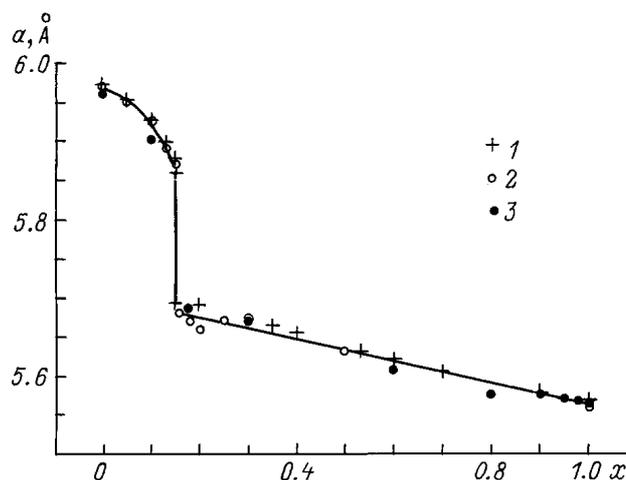


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  от состава. 1 — данные [6], 2 — [5], 3 — данные настоящей работы.

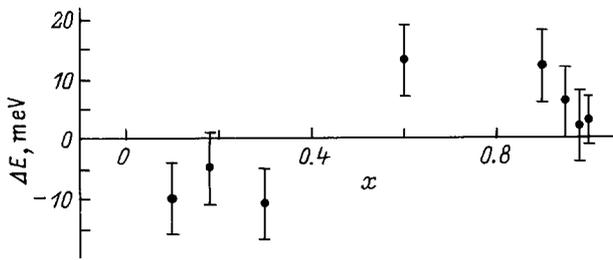


Рис. 2. Зависимость смещения рентгеновской  $K_{\alpha 1}$ -линии Gd от состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ .

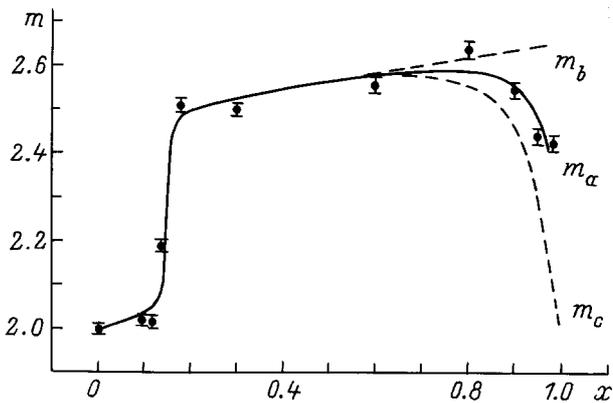


Рис. 3. Зависимость валентности Sm от состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ .

Из рис. 2 видно, что смещения рентгеновской  $K_{\alpha 1}$ -линии Gd во всей исследованной области составов практически равны нулю, т.е. гадолиний в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  играет роль химически пассивного пресса.

На рис. 3 (точки и кривая  $m_a$ ) представлена экспериментальная зависимость валентности Sm от состава, которая определялась как

$$m = m_0 + \Delta E / \Delta E_f,$$

где  $m_0 = 2$  — валентность используемого репера (SmS),  $\Delta E$  — экспериментальное смещение рентгеновской  $K$ -линии для исследуемого образца,  $\Delta E_f$  — смещение той же  $K$ -линии при удалении одного  $4f$ -электрона ( $\Delta E_f = -606 \pm 8 \text{ meV}$  и  $-1493 \pm 11 \text{ meV}$  для  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -Sm соответственно).

Из этого рисунка видно, что после резкого электронного перехода при  $x = x_{\text{cr}} \approx 0.15$  валентность Sm ( $m$ ) незначительно увеличивается с ростом  $x$  в диапазоне  $x \approx 0.2-0.8$ . При дальнейшем увеличении концентрации Gd валентность Sm начинает падать, хотя внутрирешеточное сжатие атомов Sm продолжает расти, как следует из поведения параметра решетки (рис. 1). Из рассмотренных выше вариантов  $f$ - $sd$ -гибридизации такое падение валентности Sm удовлетворяет только гибридации с участием двух атомов самария. Если гибридация реализуется на одном атоме Sm или с участием атомов Gd, зависимость валентности Sm должна следовать кривой  $m_b$ , полученной фитированием экспериментальных

данных в диапазоне  $x = 0-0.8$  и экстраполированной до  $x = 1$ .

На этом же рисунке приведена расчетная кривая  $m_c(x)$ , соответствующая идеализированному случаю гибридации с участием двух ближайших атомов Sm, распределенных статистически. Кривая  $m_c$  получена умножением соответствующих величин валентности Sm для кривой  $m_b$  на вероятность появления во второй координационной сфере данного атома Sm хотя бы одного атома Sm

$$\begin{aligned} m_c(x) &= m_b(x) \sum_{n=1}^{12} \frac{12!}{n!(12-n)!} x^{(12-n)} (1-x)^n \\ &= m_b(x)(1-x^{12}). \end{aligned}$$

Такая модель, отвечающая подходу, развиваемому в работах [7,8] для состояния ПВ в SmS, предполагает гибридацию  $f$ -электронов с  $5d$ -электронами ближайшего соседнего атома. Гибридация на одном (собственном) атоме для данной кристаллической решетки в моделях [7,8] считается подавленной из-за противоположной четности  $f$ - и  $d$ -состояний. В  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  при малых концентрациях Sm вторая координационная сфера атома Sm заселена в основном атомами Gd (практически соблюдается центральная симметрия окружения самария), что должно приводить к запрету по четности при  $f$ - $s$ ,  $d$ -смешивании на одном центре.

Из сравнения кривых  $m_a$  и  $m_c$  видно, что экспериментальная зависимость валентности Sm от состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  ( $m_a$ ) при  $x \geq 0.9$  качественно похожа на кривую  $m_c$ , что можно рассматривать как проявление механизма формирования состояния ПВ за счет гибридации  $4f$ - и  $5d$ -электронов соседних атомов Sm. Как видно из рис. 3, экспериментальная величина эффекта уменьшения валентности Sm меньше ожидаемой, что может свидетельствовать о приближенности моделей типа [7,8] для данного случая. Если считать, что  $5d$ -состояния локализованы меньше, чем предполагается в [7,8], то возможна  $f$ - $d$ -гибридизация и с участием атомов Sm следующих координационных сфер, хотя величина взаимодействия будет уменьшаться с увеличением расстояния между атомами (см. [8]). Это приведет к тому, что модельная зависимость валентности Sm от его концентрации станет более похожей на экспериментальную. К такому же результату приведет наличие некоторого ближнего порядка в распределении атомов самария, поскольку гибридация  $f$ - и  $d$ -состояний двух атомов Sm может вызвать их "притяжение" и увеличить вероятность встречи Sm-Sm.

Таким образом, в данной работе впервые наблюдалось уменьшение валентности Sm в системе ПВ  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  при  $x \approx 0.9-0.98$ . Обнаруженный эффект объяснен тем, что в состоянии ПВ  $4f$ -электрон Sm гибридуется с  $5d$ -электроном не своего, а соседнего атома Sm. Это является проявлением запрета по четности при смешивании  $f$ - и  $s$ ,  $d$ -состояний на одном центре.

В заключение авторы благодарят О.И. Сумбаева за полезные обсуждения и замечания, В.В. Федорова, К.Е. Кирьянова и С.М. Дунаевского за полезные дискуссии, Е.Г. Андреева и Б.В. Григорьева за помощь при проведении эксперимента.

Работа выполнена в рамках проекта № 96-02-17811, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

## 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] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [4] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [5] A. Jayaraman, E. Bucher, F.D. Dernier, L.D. Longinotti. Phys. Rev. Lett. **31**, 11, 700 (1973).
- [6] M. Campagna, G.K. Wertheim, E. Bucher. Structure and Bonding **30**, 99 (1976).
- [7] T.A. Kaplan, S.D. Mahanti. Phys. Lett. **A 51**, 5, 265 (1971).
- [8] К.А. Кикоин. ЖЭТФ **85**, 3(9), 1000 (1983).