

## Электронная структура Rh, Pt, In, Sn в системах с промежуточной валентностью $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ и $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$

© Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, А.В. Тюнис

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

(Поступила в Редакцию 25 декабря 1998 г.)

Методом смещений рентгеновских  $K$ -линий исследована электронная структура Rh, Pt, In, Sn в системах с промежуточной валентностью  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ ,  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ . Обнаружено, что заселенность  $4d$ -оболочки Rh в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  выше, чем в металле и растет с уменьшением валентности Eu (увеличением заселенности  $4f$ -оболочки). Электронная структура Pt, In и Sn в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ ,  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  не зависит от валентности Eu и U и практически такая же, как в металлах. Эти особенности электронной структуры Rh, Pt, In, Sn в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ ,  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  позволяют предположить, что освобождающийся при электронных  $f^n \rightarrow f^{n-1} + e$  переходах электрон не уходит в общую зону проводимости, а остается локализованным на атомах Eu и U.

Явление промежуточной валентности (ПВ) широко распространено в соединениях  $4f$ - и  $5f$ -элементов (лантаноидов и актиноидов). В его основе лежит энергетическая близость  $f$ -уровней к поверхности Ферми, вследствие чего заселенность  $f$ -оболочки (валентность  $f$ -элемента) чувствительна к влиянию внешних условий — давления, температуры. Помимо давления и температуры существует возможность изменения валентности путем изменения состава соединения. Так, вводя в исходную решетку примеси с меньшим атомным объемом, можно имитировать действие внешнего давления и инициировать полный или частичный переход между близкими по энергии  $f^n$  и  $f^{n-1} + e$  состояниями (изменение валентности). Системы такого типа широко исследовались как для  $4f$ -, так и для  $5f$ -элементов, однако основное внимание уделялось изучению особенностей самого валентного перехода (непрерывность, скачкообразность, заселенность  $f$ -оболочки, обратимость перехода и др.). Значительно меньше внимания уделялось изучению электронной структуры замещающего элемента, так как считалось, что его роль сводится в основном к роли простого имитатора давления, не участвующего в электронных превращениях. Такая модель является однако слишком упрощенной. Действительно, в интерметаллических системах с ПВ основной и замещающий элементы образуют единую зону проводимости с общим уровнем Ферми; при этом может происходить перенос заряда от элемента к элементу, перераспределение электронов между подзонами с разными орбитальными квантовыми числами ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ). В результате может меняться электронная структура как основного, так и замещающего элементов. Могут меняться такие параметры как расстояние между уровнем Ферми и  $f$ -уровнем, а также плотность состояний на уровне Ферми, непосредственно влияющие на особенность ПВ-перехода. При ПВ-переходе ( $f^n \rightarrow f^{n-1} + e$ ) освобождается дополнительный свободный электрон, который может уйти в общую зону проводимости к замещающему элементу, либо локализоваться на атомах ПВ-элементов. Этот вопрос остается в настоящее время невыясненным. Таким образом, изучение электронной структуры партне-

ров ПВ-атома, кроме самостоятельного интереса, может оказаться важным для понимания некоторых неясных вопросов физики состояния ПВ.

В настоящей работе методом смещений рентгеновских  $K$ -линий (см., например, [1]) исследована электронная структура Rh, Pt, In и Sn в системах с промежуточной валентностью  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  и  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ . Ранее [2,3] нами было определено изменение заселенности  $f$ -оболочки  $\Delta n_f$  (изменение валентности) Eu и U в этих системах от состава.

Используемые поликристаллические образцы (те же, что и в [2,3]) готовились методом электродуговой плавки, были практически монофазны и имели параметры решетки, соответствующие литературным [4,5]. Схема опыта, процедура измерений и обработки подробно описаны ранее (см., например, [1]).

Экспериментальные смещения  $K$ -линий Rh, Pt в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  и In, Sn в  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Все смещения измерены относительно металлических Rh, Pt, In, Sn. В последних столбцах табл. 1 и 2 приведены полученные нами ранее [2,3] изменения заселенности  $f$ -оболочек  $\Delta n_f$  Eu и U в этих системах от состава. Величины  $\Delta n_f$  определялись как разность заселенностей  $f$ -оболочки между состоянием с меньшей ( $f^n$ ) и большей ( $f^{n-1} + e$ ) валентностью. Очевидно, что  $\Delta n_f$  равно числу освобожденных при  $f^n \rightarrow f^{n-1} + e$  переходе дополнительных электронов.

1)  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ . Как видно из табл. 1, для всех исследованных составов наблюдаются положительные смещения  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\beta_1}$ -линий Rh, которые плавно увеличиваются с ростом  $x$  (замена Rh на Pt). Смещения  $K_{\alpha_2}$ -линии Pt для двух крайних точек ( $x = 0.25$  и  $1.0$ ) оказались близкими к нулевым в пределах экспериментальных ошибок.

Ненулевые смещения  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -линий Rh свидетельствуют о том, что его электронная структура (заселенность внешних  $5s$ -,  $4d$ -оболочек) в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  отличается от таковой в металле. Количественно оценить это отличие можно, сравнивая экспериментальные смещения со смещениями, вычисленными в рамках самосогласованных расчетов типа Дирака–Фока.

**Таблица 1.** Экспериментальные смещения ( $\Delta E$ )  $K$ -линий Rh и Pt в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  в зависимости от состава  $x$ ;  $\Delta n_d^1$  и  $\Delta n_d^2$  — увеличение заселенности  $4d$ -оболочки Rh в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  по сравнению с  $\text{Rh}_{\text{мет}}$  для двух различных механизмов (см. текст).

$x$	$\Delta E, \text{meV}$			$\Delta n_d^1$	$\Delta n_d^2$	$\Delta n_{4f}^{\text{Eu}}$
	$K_{\alpha_1}^{\text{Rh}}$	$K_{\beta_1}^{\text{Rh}}$	$K_{\alpha_2}^{\text{Pt}}$			
0	$+29 \pm 4$	$+50 \pm 10$	—	$0.21 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.02$	$0.77 \pm 0.04$
0.25	$+36 \pm 4$	$+32 \pm 8$	$+25 \pm 18$	$0.22 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.04$
0.50	$+48 \pm 4$	$+60 \pm 10$	—	$0.32 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.03$
0.75	$+59 \pm 4$	$+71 \pm 16$	—	$0.39 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.03$	0
1.0	—	—	$+1 \pm 12$	—	—	$0.06 \pm 0.04$

Примечание. В последнем столбце — изменение заселенности  $4f$ -оболочки  $\text{Eu} \Delta n_{4f}^{\text{Eu}}$  из работы [2].

Как показано нами ранее [6], смещения  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\beta_1}$ -линий тяжелых элементов при удалении из атома валентных  $s$ - и  $d$ -электронов противоположны по знаку (удаление  $s$ -электрона приводит к положительным смещениям, удаление  $d$ -электрона к отрицательным) и мало отличаются по абсолютной величине.

Наблюдаемые положительные смещения  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -линий Rh могут быть объяснены двумя возможными механизмами: 1) переносом заряда от Eu к Rh; так как плотность состояний в  $4d$ -подзоне Rh примерно на порядок превышает плотность состояний в  $5s$ -подзоне, то при перетекании заряда от Eu к Rh заполняется преимущественно  $4d$ -подзона, и наблюдаемые смещения в основном объясняются изменением заселенности  $4d$ -подзоны Rh  $\Delta n_d$ , а влиянием заполнения  $5s$ -подзоны на смещения  $K$ -линий Rh можно пренебречь; 2) перераспределением  $5s$ - и  $4d$ -электронов самого Rh (переход электронов из  $5s$ -подзоны в  $4d$ -подзону Rh также приведет к положительным смещениям  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -линий Rh). Очевидно, что при таком механизме  $\Delta n_d \equiv -\Delta n_s$ .

Сделать выбор между этими двумя механизмами только на основе наших данных затруднительно. Реально, возможно, сосуществуют оба механизма.

Механизм перетекания заряда от Eu к Rh представляется однако более предпочтительным. В его пользу свидетельствует большая положительная разность электроотрицательностей между Rh и Eu ( $\Delta x = 0.9$ , см., например, [7]). Анализ магнитных данных и данных по теплоемкости интерметаллических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -металлами, проведенный Бушоу [8,9], приводит к выводу о большем заполнении  $d$ -оболочек этих элементов в интерметаллических соединениях по сравнению с металлами. Наконец, анализ мессбауэровских данных для Ru, Ir, Os (для Rh нет мессбауэровских изотопов) и их интерметаллических соединениях с РЗЭ [10] свидетельствует также об увеличении плотности заряда на ядрах  $d$ -элементов в этих соединениях по сравнению с металлами.

Сравнивая экспериментальные смещения и смещения, полученные в рамках атомарных расчетов Хартри–Фока, можно определить изменения заселенности  $4d$ -подоболочки Rh  $\Delta n_d^1$  и  $\Delta n_d^2$  для рассмотренных

выше механизмов. В данной работе при расчетах использовалась модель Дирака–Фока (Купманса) (ДФ(К)) — релятивистский расчет с полным учетом обмена без релаксации — дающая наилучшее согласие с экспериментом для редкоземельных и  $4d$ -элементов [11,12]. Вычислялись смещения  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -линий Rh относительно принятой электронной конфигурации металлического Rh (см. далее)  $\Delta E_{\text{calc.}\alpha(\beta)}^1$  ( $\Delta n_d^1$ ,  $\Delta n_s \equiv 0$ ) — первый механизм и  $\Delta E_{\text{calc.}\alpha(\beta)}^2$  ( $\Delta n_d^2$ ,  $\Delta n_d \equiv -\Delta n_s$ ) — второй механизм в широком диапазоне изменения  $\Delta n_d$ . Расчетные смещения аппроксимировались полиномом второй степени  $P_{\alpha(\beta)}^{1,2}$ , и искомые величины  $\Delta n_d$  определялись из решения уравнений

$$P_{\alpha(\beta)}^{1,2} = \Delta E_{\text{exper.}\alpha(\beta)},$$

где  $\Delta E_{\text{exper.}\alpha(\beta)}$  — экспериментальные смещения  $K$ -линий Rh в  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ .

Электронная конфигурация металлического Rh (распределение девяти внешних  $4d$ -,  $5s$ -электронов сверхзаполненного остова  $[\text{Kr}] - \text{Rh}[\text{Kr}]4d^9 - 5s^1$ ) известна недостаточно хорошо и была определена нами из сравнения экспериментальных смещений  $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Rh}_{\text{мет}}) = 0 \pm 5 \text{ meV}$ ,  $\Delta E_{K_{\beta_1}}(\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Rh}_{\text{мет}}) = -1 \pm 7 \text{ meV}$  с рассчитанными в модели ДФ(К) с учетом

**Таблица 2.** Экспериментальные смещения ( $\Delta E$ )  $K_{\alpha_1}$ -линий In и Sn в  $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  в зависимости от состава  $x$  (реперы — металлические In и Sn).

$x$	$\Delta E, \text{meV}$		$\Delta n_{5f}^{\text{U}}$
	$K_{\alpha_1}^{\text{In}}$	$K_{\alpha_1}^{\text{Sn}}$	
0	$+27 \pm 11$	—	$0.20 \pm 0.02$
0.2	$+25 \pm 13$	$+5 \pm 9$	$0.18 \pm 0.02$
0.5	$+30 \pm 13$	$+1 \pm 8$	$0.14 \pm 0.02$
0.65	$-5 \pm 13$	—	$0.09 \pm 0.02$
0.8	$+45 \pm 18$	—	$0.05 \pm 0.02$
0.9	$0 \pm 14$	$+17 \pm 8$	$0.01 \pm 0.02$
1.0	—	—	0

Примечание. В последнем столбце — изменение заселенности  $5f$ -оболочки U  $\Delta n_{5f}^{\text{U}}$  из работы [3].

ионности Rh в  $Rh_2O_3$  по Полингу [13] ( $i = 0.69$ ). Для металлического Rh получена конфигурация  $Rh[Kr]4d^{7.62}5s^{1.38}$ .

Полученные описанным выше способом изменения заселенности  $4d$ -орбиталей  $Rh\Delta n_d^{(1)}$  и  $\Delta n_d^{(2)}$  для двух рассмотренных механизмов приведены в табл. 1. Видно, что заселенность  $4d$ -оболочки Rh в  $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$  для всех исследованных составов выше, чем в металле. Обращает на себя внимание неожиданная зависимость  $\Delta n_d$  от  $x$  (заселенность  $4d$ -орбиталей Rh уменьшается с ростом валентности Eu). Можно было ожидать, что дополнительный свободный электрон, появляющийся в системе при  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} + e$  переходе (увеличение валентности), уйдет в общую зону проводимости, увеличивая заселенность и  $4d$ -орбиталей Rh. Этого однако не происходит, что позволяет предположить, что появляющийся при  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} + e$  переходе дополнительный свободный электрон не уходит в общую зону проводимости, а остается локализованным на атомах Eu. К такому же выводу о локализации дополнительного электрона, возникающего при ПВ-переходе на атомах самого ПВ-элемента, приходят авторы работы [14] при излучении мессбауэровских изомерных сдвигов Eu, внедренного в решетку ПВ-систем  $Sm_{1-x}R_xS$  ( $R = Ca, Y, La, Gd, Tm$ ). Изомерные сдвиги Eu в этих системах не зависят от числа освобождаемых при ПВ-переходах дополнительных электронов. В пользу такого предположения свидетельствуют также результаты нашей работы [15], в которой обнаружено подавление ПВ-перехода (уменьшение валентности) в  $Sm_{1-x}Gd_xS$  при малых концентрациях Sm. Эффект объяснен тем, что при образовании состояния ПВ  $4f$ -электрон гибридизируется только с  $6s$ -,  $5d$ -электронами соседних атомов Sm, а не с электронами зоны проводимости.

Наблюдаемое нами уменьшение заселенности  $4d$ -оболочки Rh с ростом валентности Eu может быть следствием уменьшения экранирования электронов проводимости Eu  $4f$ -электронами при уменьшении их числа. Это приведет к опусканию  $6s$ -,  $5d$ -подзоны проводимости Eu и, следовательно, к меньшему перетеканию заряда от Eu к Rh.

Близкие к нулевым смещения  $K_{\alpha_2}$ -линии Pt в  $EuPt_2$  и  $Eu(Rh_{0.75}Pt_{0.25})$  могут означать, что электронная структура Pt в них такая же, как в металле. Независимость смещений  $K_{\alpha_2}$ -линий Pt от валентности Eu также подтверждает предположение о локализации освобождающегося при ПВ-переходе электрона на атомах Eu.

2)  $U(In_{1-x}Sn_x)_3$ . Как видно из табл. 2, смещения  $K_{\alpha_1}$ -линий In и Sn близки к нулевым в пределах экспериментальных ошибок. Средние значения смещений для всего исследованного диапазона составляют  $\overline{\Delta E}_{K_{\alpha_1}}^{In} = +19 \pm 7$  и  $\overline{\Delta E}_{K_{\alpha_1}}^{Sn} = +8 \pm 5$  meV (ошибки внешние среднеквадратичные). Зоны проводимости In и Sn образованы из  $5s$ - и  $5p$ -подзон. Как показано нами ранее [6], удаление из атома внешних  $s$ -,  $p$ -электронов приводит к положительным (примерно равным по величине) смещениям  $K_{\alpha_1}$ -линий.

Таким образом, из величины и знака экспериментальных смещений можно предположить, что не происходит переноса заряда от U к In и Sn. Независимость смещений  $K_{\alpha_1}$ -линий In и Sn от валентности U, т.е. от числа освобождаемых при  $5f^n \rightarrow 5f^{n-1} + e$  переходе электронов, не противоречит сделанному выше предположению о локализации этих электронов на атомах самого ПВ-элемента. Более определенное заключение сделать затруднительно, так как изменение заселенности  $5f$ -оболочки U при ПВ-переходе в  $U(In_{1-x}Sn_x)_3$  (и, следовательно, число освобождающихся дополнительных электронов) невелико  $\Delta n_{5f}^U \approx 0.2$  (см. табл. 2). Увеличение заселенности  $5s(p)$ -оболочек In или Sn на такую величину (т.е. при полном переходе к ним этих электронов) приведет к смещениям их  $K_{\alpha_1}$ -линий, как следует из расчетов в модели ДФ( $K$ ) на величины  $\simeq -10$  meV (в эксперименте наблюдаются небольшие положительные смещения).

В заключение авторы благодарят О.И. Сумбаева за обсуждение и полезные замечания, Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента, П.Л. Соколову за помощь в оформлении работы.

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

## Список литературы

- [1] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [2] М.Н. Грошев, В.И. Петрова, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, И.А. Сергеева. ФТТ **29**, 1035 (1987).
- [3] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов. ФТТ **37**, 8, 2512 (1995).
- [4] E.R. Bauminger, I. Felner, S. Ofer. J. Magn. Magn. Mater. **7**, 1-4, 317 (1978).
- [5] L.W. Zhou, C.L. Lin, J.E. Crow, S. Bloom, R.P. Guertin, S. Foner. Phys. Rev. **B34**, 1, 483 (1986).
- [6] Е.В. Петрович, Ю.П. Смирнов, В.С. Зыков, А.И. Грушко, О.И. Сумбаев, И.М. Банд, М.Б. Тржасковская. ЖЭТФ **61**, 5(11), 1756 (1971).
- [7] С.С. Бацанов. Электроотрицательности элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, Новосибирск (1962).
- [8] K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **40**, 10, 1179 (1977).
- [9] K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **42**, 8, 1373 (1979).
- [10] F.E. Wagner, U. Wagner. In: Mössbauer Isomer Shifts / Ed. by G.K. Shenoy and F.E. Wagner. North-Holland Publishing Company, Amsterdam-N.Y.-Oxford (1978). P. 431.
- [11] В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, Х. Друлис, М. Друлис. ФТТ **40**, 8, 1393 (1998).
- [12] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. ФТТ **40**, 8, 1397 (1998).
- [13] Л. Поулинг. Природа химической связи Госхимиздат, М. (1947).
- [14] J. Nowik. In: Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena / Ed. by R.D. Parks. N.Y.-L. (1976). P. 261.
- [15] А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.В. Голубков, И.А. Смирнов. ФТТ **39**, 5, 1017 (1997).