

## Особенности электронной структуры Y и Pr в фазах Лавеса с Mg, Al, Fe, Co, Ni

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

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

E-mail: asovest@hep486.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 1999 г.)

Методом смещения рентгеновских  $K$ -линий экспериментально определена электронная структура (заселенность валентных  $d$ - и  $s$ -оболочек) Y и Pr в фазах Лавеса  $RM_2$  с Mg, Al, Fe, Co и Ni. Обнаружено, что в  $RM_2$  с Mg и Al электронные структуры Y и Pr практически такие же, как в металлах, однако распределение трех внешних электронов между  $d$ - и  $s$ -оболочками для Y существенно иное, чем для Pr. В фазах Лавеса с  $3d$ -металлами (Fe, Co или Ni) распределения внешних электронов между  $d$  и  $s$ -оболочками для Y и Pr практически одинаковы и не зависят от  $d$ -металла.

Считается, что сходство физических и химических свойств соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) определяется их внешними (валентными)  $s$ - и  $d$ -электронами, а различие — локализованными  $f$ -электронами. Заселенность  $4f$ -состояний в соединениях РЗЭ изучена достаточно хорошо различными методами, тогда как заселенность внешних  $s$ -,  $d$ -состояний, также важных для понимания свойств соединений, практически не известна. Прямых экспериментальных данных фактически нет, косвенные данные позволяют, как правило, неоднозначное толкование.

В работах [1,2] было показано, что электронную структуру элементов в соединениях (заселенность внешних  $s(p)$ -,  $d$ -,  $f$ -оболочек) можно успешно изучать прямым микроскопическим методом смещения рентгеновских линий (СРЛ). Изменение числа валентных электронов атома приводит к смещению (изменению энергии) рентгеновских линий, по знаку и величине которого можно определить тип и количество электронов ( $s(p)$ ,  $d$ ,  $f$ ), принимающих участие в химической связи. Существенно, что такие эффекты могут быть вычислены с удовлетворительной точностью в рамках модели Дирака–Фока.

Важным объектом для исследования физики соединений РЗЭ являются фазы Лавеса  $RM_2$  с кристаллической структурой типа  $MgCu_2$  (C15). Они образуются в широком диапазоне  $M$ -элементов ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -элементы). Среди таких  $RM_2$  обнаружены все виды магнитного взаимодействия, сверхпроводимость (в том числе и сосуществующая с ферромагнетизмом), Кондо-решетки, системы с тяжелыми фермионами и флуктуирующей валентностью. Эти интерметаллические соединения интенсивно исследуются на протяжении многих лет самыми различными методами (см., например, [3,4]), однако полного понимания их строения на микроскопическом уровне нет.

В данной работе методом СРЛ экспериментально определена электронная структура Y и Pr в фазах Лавеса с Mg, Al, Fe, Co и Ni (т.е. с  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементами), Такой выбор РЗЭ обусловлен следующим: Pr —  $4f$ -элемент, а Y — не  $f$ -элемент, однако, как принято считать в литературе, оба имеют подобные внешние  $sd$ -оболочки,

определяющие основные физические свойства веществ на их основе.

Исследованные нами соединения, приготовленные методом электродуговой плавки, были практически монофазны и по кристаллографическим параметрам близки к описанным в литературе [3,4].

Метод смещения рентгеновских линий, процедура измерений и обработки экспериментальных данных описаны ранее (см., например, [1]).

В данной работе измерялись смещения  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий Y и Pr в фазах Лавеса относительно соответствующего металла. Для определения их электронной структуры в металле были проведены аналогичные измерения для ионных соединений —  $RF_3$  ( $R = Y, Pr$ ).

Результаты измерений приведены в таблице.

Как видно из таблицы, смещения  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий Y и Pr для соединений с Al и Mg близки к нулю, тогда как для соединений с Fe, Co, Ni наблюдаются эффекты  $\sim 20$ – $50$  meV, отрицательные для Y и положительные для Pr, фактически не зависящие от  $3d$ -элемента. Это свидетельствует, что электронная структура этих РЗЭ в фазах Лавеса с  $s$ -,  $p$ -элементами (Mg и Al) практически такая же, как в металлах, и иная, чем в фазах Лавеса с  $3d$ -элементами (Fe, Co, Ni).

Электронные конфигурации Y и Pr в фазах Лавеса и металлах определялись из экспериментальных смещений и расчетов по модели Дирака–Фока в одноэлектронном приближении Купменса (ДФ–К) [5].

Электронную структуру РЗЭ в металле можно получить, решая методом наименьших квадратов систему уравнений

$$\Delta E_K^{\text{calc}}(N_d, N_s, n_d, n_s) = \Delta E_K^{\text{exp}}, \quad K = K_{\alpha 1} \text{ и } K_{\beta 1},$$

$$N_s + N_d = 3,$$

$$n_s + n_d = 3(1 - i),$$

где  $\Delta E_K^{\text{calc}}(N_d, N_s, n_d, n_s)$  — расчетные смещения, аппроксимированные полиномом второй степени,  $\Delta E_K^{\text{exp}}$  — экспериментальные,  $i = 0.9$  — ионность по Полингу,  $N_s$  и  $N_d$  — заселенность внешних оболочек Y или

Смещения рентгеновских  $K$ -линий  $Y$  и  $Pr$  (относительно металла) и заселенности их внешних оболочек в металле и фазах Лавеса  $RM_2$  при отсутствии переноса заряда от  $PЗЭ$  к  $M$ -элементу, в скобках — при переносе  $q = 0.3$  e./R-atom

Соединение	$\Delta E_{\alpha 1}, \text{meV}$		$\Delta E_{\beta 1}, \text{meV}$		Заселенности внешних оболочек, e./R-atom	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	$5s(Y)$ или $6s(Pr)$	$4d(Y)$ или $5d(Pr)$
$Y$ -мет.	$184 \pm 5$	176	$78 \pm 9$	98	$1.20 \pm 0.05$	$1.80 \pm 0.05$
$YAl_2$	$12 \pm 6$	12	$15 \pm 11$	15	$1.08 \pm 0.05$	$1.92 \pm 0.05$
$YFe_2$	$-28 \pm 6$	-29	$-40 \pm 12$	-36	$1.46 \pm 0.05$	$1.54 \pm 0.05$
$YCo_2$	$-17 \pm 6$	(-29)	$-43 \pm 12$	(-37)	$(1.23 \pm 0.04)$	$(1.46 \pm 0.04)$
$YNi_2$	$-26 \pm 6$	(-21)	$-55 \pm 11$	(-27)	$(1.40 \pm 0.05)$	$(1.60 \pm 0.05)$
$YNi_2$	$-26 \pm 6$	(-32)	$-55 \pm 11$	(-28)	$(1.18 \pm 0.04)$	$(1.52 \pm 0.04)$
$YNi_2$	$-26 \pm 6$	(-31)	$-55 \pm 11$	(-39)	$(1.48 \pm 0.04)$	$(1.52 \pm 0.04)$
$YNi_2$	$-26 \pm 6$	(-31)	$-55 \pm 11$	(-40)	$(1.26 \pm 0.04)$	$(1.44 \pm 0.04)$
$Pr$ -мет.	$42 \pm 5$	37	$-34 \pm 9$	20	$1.86 \pm 0.07$	$1.14 \pm 0.07$
$PrMg_2$	$-6 \pm 7$	-15	$-52 \pm 14$	-16	$2.08 \pm 0.09$	$0.92 \pm 0.09$
$PrAl_2$	$8 \pm 7$	-1	$-37 \pm 14$	-2	$1.88 \pm 0.09$	$1.12 \pm 0.09$
$PrCo_2$	$46 \pm 7$	45	$44 \pm 14$	48	$1.16 \pm 0.11$	$1.86 \pm 0.11$
$PrCo_2$	$46 \pm 7$	(45)	$44 \pm 14$	(47)	$(0.94 \pm 0.10)$	$(1.79 \pm 0.10)$
$PrNi_2$	$36 \pm 7$	34	$30 \pm 14$	36	$1.33 \pm 0.10$	$1.67 \pm 0.10$
$PrNi_2$	$36 \pm 7$	(34)	$30 \pm 14$	(36)	$(1.11 \pm 0.10)$	$(1.59 \pm 0.10)$

Примечание. Смещения для металлов  $R = Y, Pr$  даны относительно  $RF_3$ .

$Pr$  в металле,  $n_s$  и  $n_d$  — заселенности в соединении (здесь и далее  $s$  обозначает  $5s$ - и  $6s$ -оболочки  $Y$  и  $Pr$  соответственно, а  $d$  —  $4d$ - и  $5d$ -оболочки).

Полученные таким образом заселенности  $s$ - и  $d$ -оболочек  $Y$  и  $Pr$  и вычисленные смещения  $\Delta E_K^{\text{calc}}$  для пары металл-фторид приведены в таблице. Сопоставление величин  $\Delta E_K^{\text{calc}}$  и  $\Delta E_K^{\text{exp}}$  показывает, что наши экспериментальные результаты удовлетворительно описываются расчетами типа ДФ-К.

Из сравнения электронных структур  $Y$  и  $Pr$  в металлах видно, что распределение внешних электронов между  $s$ - и  $d$ -оболочками у них существенно различное — у  $Y$  оно близко к  $d^2s^1$ , а у  $Pr$  — к  $d^1s^2$ .

Электронные структуры  $Y$  и  $Pr$  в фазах Лавеса определялись аналогичным образом. Отличие состояло только в том, что  $N_s$  и  $N_d$  здесь считались уже определенными (см. таблицу), а последнее уравнение (для  $n_s$  и  $n_d$ ) было разным в зависимости от механизма предполагаемого изменения электронной структуры  $PЗЭ$  при переходе от металла к соединению. Рассматривалось два варианта.

1) Перераспределение трех внешних электронов  $PЗЭ$  между его  $s$ - и  $d$ -состояниями следует из зонных расчетов [6]. В них показано, что магнитные свойства  $YM_2$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) можно хорошо объяснить без переноса электронов иттрия к  $3d$ -элементу. Экспериментальным свидетельством в пользу такого механизма могут служить результаты мессбауэровских измерений на  $Gd$  и  $Du$  в фазах Лавеса, которые объясняются без каких-либо количественных оценок  $s \rightarrow d$ -переходом в  $PЗЭ$  [7].

В этом случае последнее уравнение в системе имеет вид  $n_d + n_s = 3$ . Результаты решения системы уравнений приведены в таблице. Сравнение экспериментальных и расчетных смещений  $\Delta E_K$  опять показывает их удовлетворительное согласие.

Из таблицы видно, что заселенности внешних  $s$ - и  $d$ -оболочек  $PЗЭ$  в фазах Лавеса с  $Mg$  и  $Al$ , так же как в металлах, сильно отличаются для  $Y$  и  $Pr$ . Иная ситуация в фазах Лавеса с  $3d$ -металлами — здесь заселенности внешних  $d$ -оболочек (т.е. и  $s$ -оболочек)  $Y$  и  $Pr$  близки: средние величины заселенности составляют  $n_d = 1.57 \pm 0.03$ ,  $n_s = 1.43 \pm 0.03$ .

Таким образом, экспериментальные смещения рентгеновских  $K$ -линий  $Y$  и  $Pr$  в фазах Лавеса можно удовлетворительно описать в рамках механизма перераспределения их внешних  $s$ -,  $d$ -электронов без каких-либо переносов заряда к партнеру по соединению. Заметим также, что использованная в [6] заселенность  $4d$ -состояний  $Y$  в фазах Лавеса с  $3d$ -металлами  $n_d = 1.7$  близка к полученной нами.

2) Перенос электронов от  $PЗЭ$  к  $d$ -элементам предполагается в литературе чаще (см., например, [3,4,8]), как правило без каких-либо конкретных выводов о типе и количестве переданных электронов. Для фаз Лавеса с  $Mg$  и  $Al$  этот механизм маловероятен, так как их электроотрицательности практически такие же, как у  $PЗЭ$ .

Можно показать, что в этом случае наши данные могут внести некоторую ясность в вопрос о типе электрона ( $s, d$ ), передаваемого  $PЗЭ$   $d$ -элементу в фазах Лавеса. Как известно, удаление  $s$ -электрона приводит к положительным смещениям рентгеновских  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий, тогда как удаление  $d$ -электронов — к отрицательным (см., например, [2]). Поскольку наблюдаемые эффекты для  $Y$  и  $Pr$  в фазах Лавеса с  $3d$ -элементами разного знака (см. таблицу), то можно сделать вывод: наши экспериментальные данные невозможно удовлетворить в предположении, что перенос заряда к  $M$ -элементу не может осуществляться только одним и тем же типом (либо  $d$ -, либо  $s$ -) электронов.

Общий случай —  $qsd$ -электронов РЗЭ передаются  $M$ -элементу, а остальные  $3-q$  распределяются между  $s$ - и  $d$ -состояниями РЗЭ — более сложен, поскольку допускает удовлетворительное описание экспериментальных данных в относительно широком диапазоне  $q$ .

Результаты решений системы уравнений для фаз Лавеса Y и Pr при условии  $n_d + n_s = 2.7$  (т.е. для максимально возможного  $q = 0.3$  [8]) приведены в таблице в скобках.

Из таблицы видно, что даже при переносе заряда  $q = 0.3$  можно описать экспериментальные данные так же хорошо, как и при перераспределении электронов между внешними  $s$ - и  $d$ -состояниями РЗЭ ( $q = 0$ ). Величины заселенностей  $n_d$  и  $n_s$  для Y и Pr в фазах Лавеса в случае  $q = 0.3$  оказываются меньшими, чем в предыдущем. Однако отличия их (0.08 и 0.22 для  $d$ - и  $s$ -состояний соответственно) лежат практически в пределах точности эксперимента. Заметим также, что и в случае переноса заряда распределения внешних электронов Y и Pr между  $s$ - и  $d$ -оболочками близки.

Таким образом, показано, что электронная структура Y и Pr практически не меняется при переходе от чистого металла к фазам Лавеса с Mg и Al, тогда она как при переходе к фазам Лавеса с  $3d$ -элементами претерпевает существенную перестройку. При этом распределения внешних электронов Y и Pr между  $s$ - и  $d$ -оболочками в металле и фазах Лавеса с Mg и Al существенно различны, а в фазах Лавеса с  $3d$ -элементами близки.

Авторы благодарят О.И. Сумбаева за обсуждение и замечания.

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] О.И. Сумбаев. ЖЭТФ **57**, 11, 1716 (1969).
- [3] K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **40**, 10, 1179 (1977).
- [4] K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **42**, 8, 1373 (1979).
- [5] И.М. Банд, В.И. Фомичев. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979). 27 с.
- [6] H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanda, M. Shimizu. J. Phys. F: Metal. Phys. **14**, 8, 1943 (1984).
- [7] E.R. Bauminger, G.M. Kalvis, I. Nowik. Mossbauer Isomer Shifts. / Ed. by G.K. Shenoy, F.E. Wagner. North-Holland publishing company, Amsterdam–N. Y.–Oxford (1978).
- [8] T.W. Capelhart, J.F. Herbst, R.K. Mishra, F.E. Pinkerton. Phys. Rev. **B52**, 11, 7907 (1995).