

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$

А. П. Менушенков^{a,}, Р. В. Черников^a, В. В. Сидоров^a,
К. В. Клементьев^b, П. А. Алексеев^c, А. В. Рыбина^c*

^a *Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия*

^b *HASYLAB, DESY
D-22607, Гамбург, Германия*

^c *Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

С помощью методов XAFS-спектроскопии изучены особенности локальной электронной и локальной кристаллической структур промежуточно-валентного $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ для концентраций иттрия $x = 0.17, 0.25, 0.33, 0.45$ в температурном интервале 20–300 К. Получены температурные зависимости валентности Sm, а также длин и факторов Дебая–Валлера связей Sm–S, Sm–Sm(Y), Y–S, Y–Sm(Y). Обнаружено нарушение закона Вегарда. Предложена модель оценки энергетической ширины 4*f*-уровня и его положения относительно уровня Ферми.

PACS: 61.10.Ht, 71.28.+d

Изоструктурный фазовый переход первого рода полупроводник–металл, который происходит в соединении SmS под давлением 0.65 ГПа [1] при комнатной температуре, продолжает привлекать пристальное внимание исследователей. При нормальном давлении SmS — немагнитный полупроводник с решеткой типа NaCl. В полупроводниковой «черной» фазе Sm проявляет валентность 2+, однако при повышении давления и, соответственно, уменьшении объема элементарной ячейки 4*f*-уровни перекрываются с 5*d*-зоной, ширина запрещенной зоны становится равной нулю и происходит переход в металлическую «золотую» фазу. При этом из-за частичной делокализации 4*f*-электронов степень заполнения 4*f*-уровня становится нецелой и самарий переходит в промежуточно-валентное состояние.

Аналогичный эффект в SmS достигается с помощью химического сжатия при замещении Sm^{2+} трехвалентными ионами меньшего радиуса других редкоземельных элементов или переходных металлов (Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} и др.). Вместе с тем, внедрением двухвалентных ионов, например Ca^{2+} , не

удаётся вызвать описанный выше фазовый переход [2]. По-видимому, это связано с тем, что замещение Sm^{2+} трехвалентными ионами вызывает более сложную перестройку электронной структуры, чем внешнее давление, вследствие электронного допирования 5*d*-зоны. С целью прояснения природы промежуточно-валентного состояния, выяснения влияния механизма допирования, концентрации допирующей примеси и температуры на особенности локальной электронной и локальной кристаллической структур $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, а также для установления взаимосвязи между валентностью иона самария и параметрами его локального окружения мы использовали комбинацию методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS. При этом тонкая структура вблизи края поглощения (XANES) чувствительна к электронной конфигурации и позволяет определять валентность иона-поглотителя, а протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) дает информацию о локальной атомной структуре вблизи иона-поглотителя.

Образцы $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ с содержанием иттрия $x = 0.17, 0.33$ были изготовлены в ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия), с $x = 0.25$,

*E-mail: menushen@htsc.mephi.ru

0.45 — в Университете Тохоку (Сендай, Япония).

Измерения рентгеновских спектров поглощения $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ проводились в интервале температур 20–300 К выше L_{III} -края поглощения Sm и K -края поглощения Y на линиях E4 и A1 синхротронного центра HASYLAB (DESY, Германия). Обработка спектров проводилась в программной среде VIPER [3].

На рис. 1 представлены EXAFS-функция $\chi(k)k^2$, полученная из EXAFS-спектра образца $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ с $x = 0.33$, измеренного выше L_{III} -края поглощения Sm при $T = 20$ К, а также модуль ее фурье-преобразования. Для извлечения структурной информации из полученных спектров в функции фурье-преобразования с помощью окна Ханнинга выделялись области, соответствующие первой (в данном случае Sm–S) и второй (Sm–Sm) координационным сферам. Затем путем обратного фурье-преобразования выделялись экспериментальные EXAFS-функции, соответствующие указанным координационным сферам в импульсном пространстве, в результате моделирования которых извлекались параметры локального окружения. Моделирование EXAFS-спектров проводилось в соответствии со стандартной формулой:

$$\chi(k) = \pm S_0^2 \sum_n \frac{1}{kR_n^2} N_n |f_n(\pi, k)| \times \\ \times \sin [2kR_n + 2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)] e^{-2\sigma_n^2 k^2}, \quad (1)$$

где $\chi(k)$ — EXAFS-функция, N_n — координационное число, R_n — средний радиус n -й координационной сферы, σ_n^2 — среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения, называемое фактором Дебая–Валлера. Масштабный множитель S_0^2 учитывает влияние многоэлектронных эффектов. Знаки « \pm » относятся соответственно к обработке L_{III} -края поглощения Sm и K -края поглощения Y. Амплитуды $|f_n(\pi, k)|$ и фазы обратного рассеяния $2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)$ рассчитывались с использованием программы FEFF-8.20 [4]. На рис. 2 представлены экспериментальные и модельные EXAFS-функции образца с $x = 0.33$ для сфер Sm–S и Sm–Sm. В результате моделирования были получены значения координационных чисел и температурные зависимости радиусов и факторов Дебая–Валлера для ближайших координационных сфер Sm–S, Sm–Sm(Y), а также для сфер Y–S, Y–Sm(Y) (при измерении выше K -края поглощения Y).

Для определения валентности самария использовался анализ тонкой структуры спектра вблизи

L_{III} -края поглощения самария. Для всех исследованных составов наблюдается расщепление края поглощения на два максимума, сдвинутых относительно друг друга приблизительно на 7 эВ, что свидетельствует о промежуточно-валентном состоянии самария, а соотношение амплитуд максимумов позволяет определить среднее значение его валентности [5, 6].

Результаты анализа XANES-спектров представлены на рис. 3а. Видно, что при комнатной температуре валентность самария монотонно возрастает с ростом содержания иттрия. Однако при низких температурах монотонность нарушается и валентность самария в образце с $x = 0.33$ оказывается ниже, чем в образце с $x = 0.25$. В то же время, результаты EXAFS-анализа показывают, что межатомные расстояния Sm–S, Sm–Sm монотонно уменьшаются с ростом как температуры, так и концентрации иттрия (см. рис. 3б). Это указывает на нарушение закона Вегарда (линейной зависимости валентности от параметра решетки) и, как следствие, на невозможность определять валентность самария только на основе измерения постоянной решетки $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ [6]. Наиболее наглядно указанное нарушение проявляется на обобщенной диаграмме зависимости межатомного расстояния Sm–Sm (параметра решетки) от валентности самария, построенной для серии температурных измерений от 20 К до 300 К, проведенных на всех четырех составах (см. рис. 4а). На рис. 4а видно не только отсутствие линейной зависимости параметра решетки от валентности, но и проявление двузначности: одному значению валентности самария соответствуют два различных значения параметра решетки в образцах с $x = 0.33$ и $x = 0.25$. Аналогичная аномалия присутствует также и в зависимости межатомного расстояния Sm–S от валентности самария (см. рис. 4б). При этом, поскольку ионный радиус серы остается неизменным, зависимость межатомного расстояния Sm–S описывает связь между ионным радиусом и валентностью самария, а наблюдаемая двузначность означает, что ионы самария одинаковой валентности могут иметь различные ионные радиусы в случае разного локального окружения.

Нарушение закона Вегарда наблюдалось также и в исходном сульфиде самария под давлением [7] и, согласно работе Вармы [8], может быть объяснено тем, что ионы серы (катионы) «соприкасаются» с ионами самария (анионами), но не «соприкасаются» друг с другом, и, следовательно, анионы находятся под дополнительным внутренним давлением. Однако отмеченная выше двузначность в

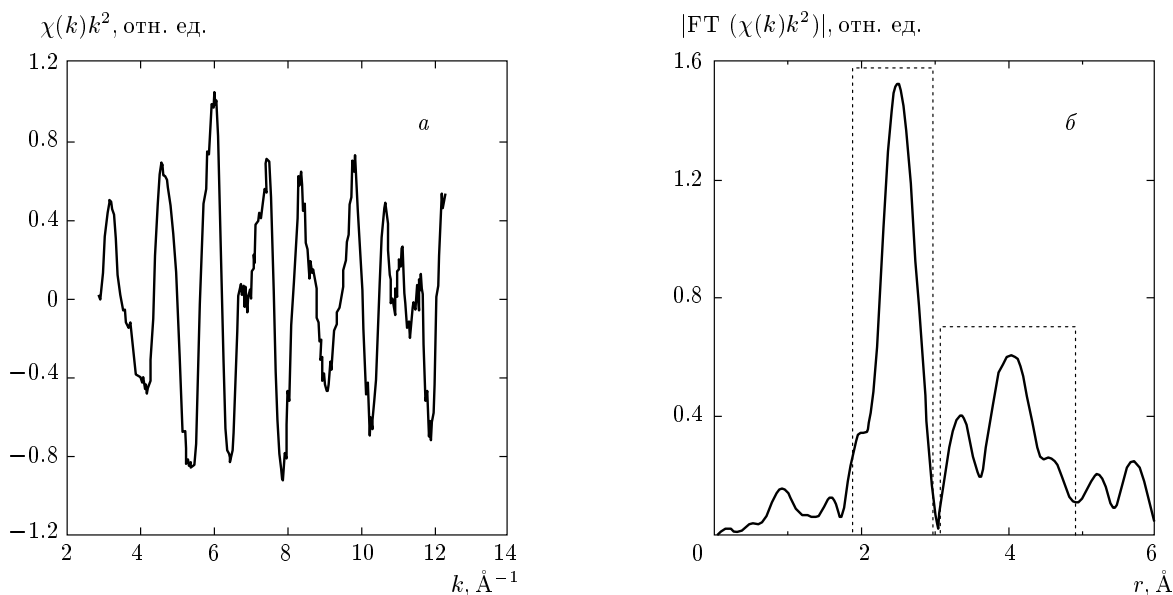


Рис. 1. Экспериментальная EXAFS-функция $\chi(k)k^2$, измеренная при $T = 20$ К выше L_{III} -края поглощения самария, (а) и модуль ее фурье-преобразования $|\text{FT}(\chi(k)k^2)|$ (б) для образца с $x = 0.33$. Прямоугольниками выделены области, соответствующие первой (Sm-S) и второй (Sm-Sm) координационным сферам

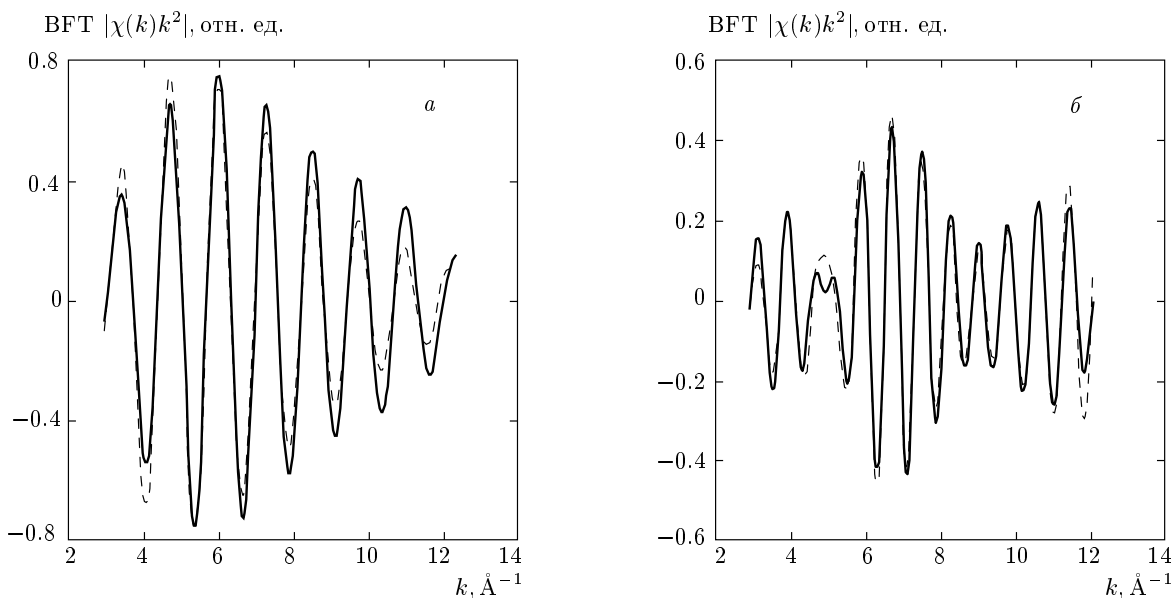


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные линии) и модельные (штриховые) EXAFS-функции $\chi(k)k^2$, соответствующие первой (Sm-S) (а) и второй (Sm-Sm) (б) координационным сферам

недопированном SmS не наблюдается. Мы полагаем, что она является следствием дополнительного электронного заполнения $5d$ -зоны и сдвига уровня Ферми в сторону больших энергий при допировании SmS ионами Y^{3+} . Для иллюстрации этого предположения были построены графики зависимости рас-

стояний Sm-Sm и Sm-S от суммарного электронного заполнения $5d$ -зоны, n_d , за счет вкладов от частичной делокализации $4f$ -электронов самария и от d -электронов иттрия, представленные на рис. 5. Суммарное электронное заполнение $5d$ -зоны рассчитывалось по формуле $n_d = x + (1 - x)(v - 2)$, где

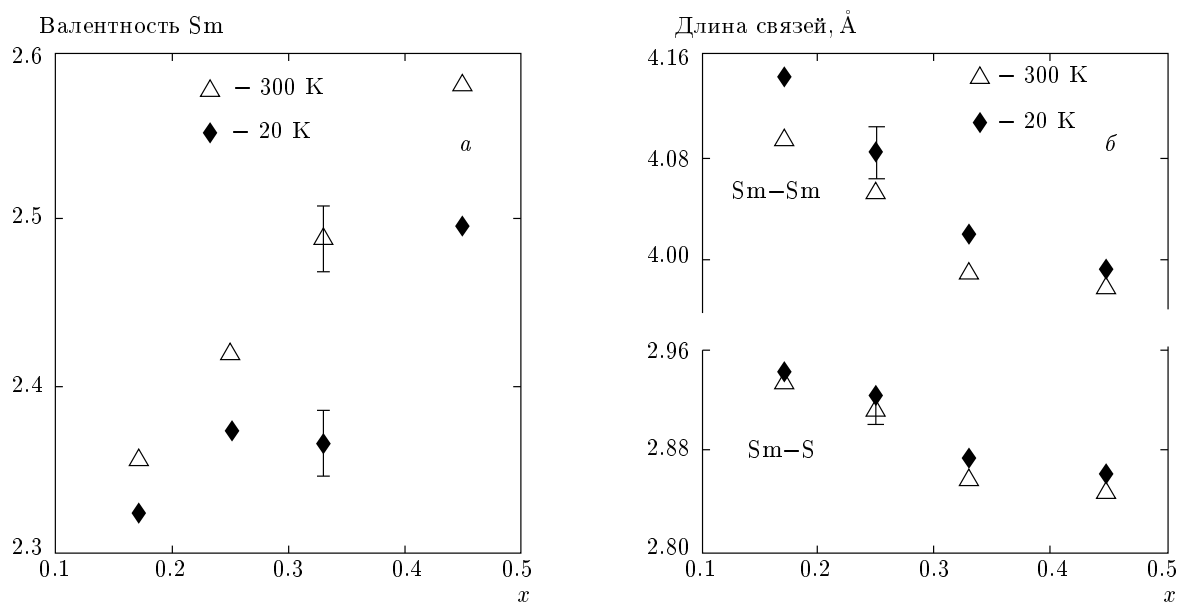


Рис. 3. Зависимости валентности самария (а) и длин связей Sm-Sm и Sm-S (б) от содержания иттрия для $T = 20$ К, 300 К

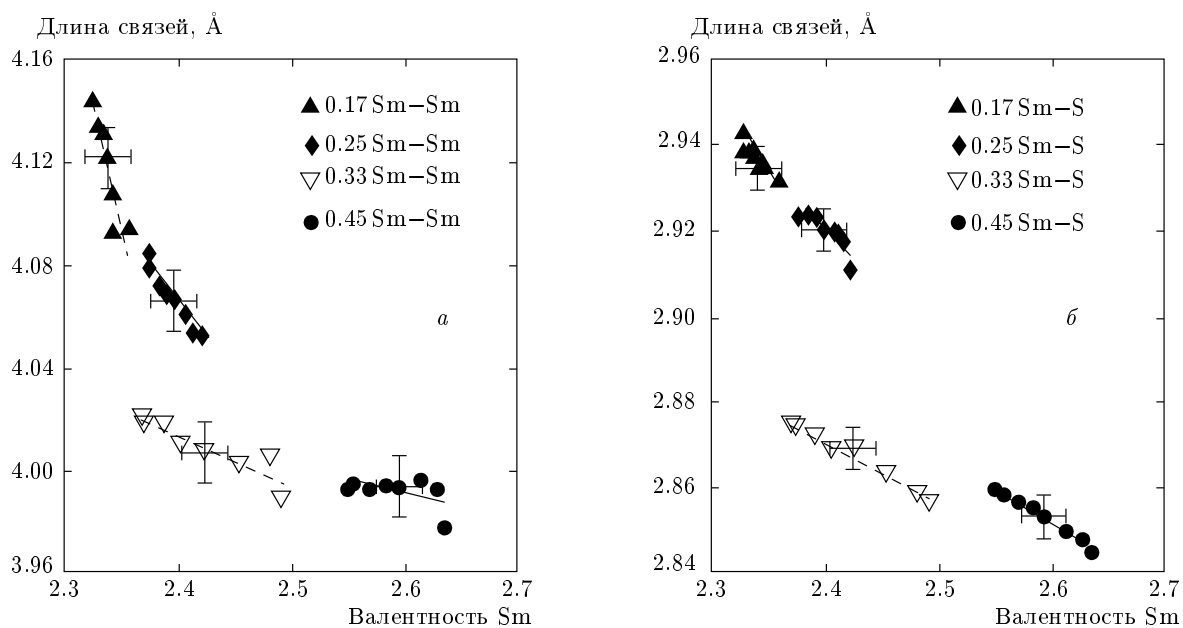


Рис. 4. Зависимости длин связей Sm-Sm (а) и Sm-S (б) от валентности самария для образцов с различным содержанием иттрия в интервале температур 20–300 К

x — содержание иттрия, v — валентность самария. Как видно из рис. 5, отмеченная выше двузначность пропадает, однако линейный закон для зависимости расстояний Sm-Sm и Sm-S от валентности самария не восстанавливается даже с учетом вклада от d -электронов иттрия. По-видимому, последнее обстоя-

тельство связано не только с влиянием внутреннего давления согласно предположению Вармы [8], но и с понижением локальной симметрии решетки при допировании. Действительно, EXAFS-анализ показал, что ионы серы смещены от среднего положения между ионами самария и иттрия к ионам иттрия на

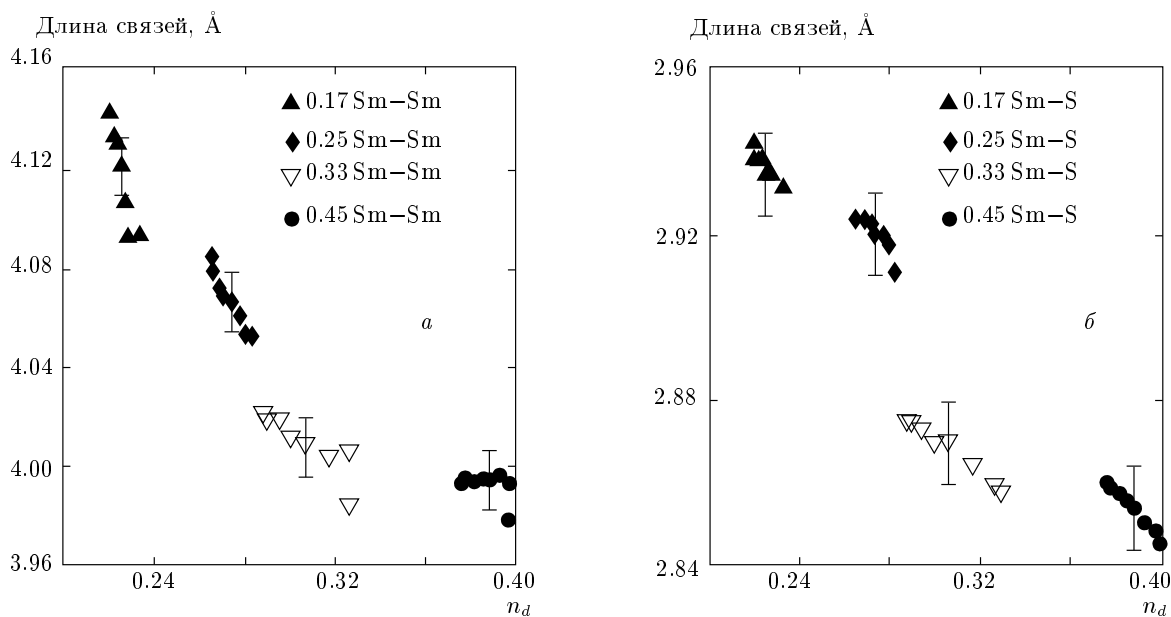


Рис. 5. Зависимости длин связей Sm-Sm (а) и Sm-S (б) от степени электронного заполнения 5d-зоны для образцов с различным содержанием иттрия в интервале температур 20–300 К

расстояния от 0.13 Å ($x = 0.17$) до 0.06 Å ($x = 0.45$) и это должно вызывать различное искажение локальной электронной структуры соединения в зависимости от содержания иттрия.

На основе анализа EXAFS-спектров также были построены температурные зависимости факторов Дебая – Валлера связей Sm-S, Sm-Sm(Y), Y-Sm(Y), Y-S, что позволило определить температуры Эйнштейна указанных связей. В рентгеновской спектроскопии поглощения фактор Дебая – Валлера, равный среднеквадратичному отклонению межатомного расстояния от среднего значения $\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_d^2$, определяется не зависящим от температуры вкладом σ_s^2 вследствие статического разупорядочения атомов и динамическим вкладом σ_d^2 , характеризующим изменение межатомного расстояния вследствие тепловых колебаний. Температурную зависимость динамического вклада можно рассчитать в рамках модели Эйнштейна [9]:

$$\sigma_d^2 = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \operatorname{cth} \frac{\Theta_E}{2T}, \quad (2)$$

где ω — частота продольных колебаний связи, μ — приведенная масса пары атомов, $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$ — температура Эйнштейна.

Экспериментальные результаты вместе с модельными кривыми представлены на рис. 6. Видно, что жесткость связи Sm-S, характеризуемая температурой Эйнштейна, монотонно возрастает с ростом со-

держания иттрия, что коррелирует с отмеченным выше уменьшением ее длины. Одновременно установлено, что состав с $x = 0.33$ имеет минимальные локальные статические искажения кристаллической решетки, характеризуемые минимальным значением статического фактора Дебая – Валлера связи Sm-S (см. вставку к рис. 6). Последнее обстоятельство указывает на наибольшую степень упорядоченности решетки $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ при содержании иттрия $x = 0.33$. Следует также отметить, что для этого состава наблюдается наибольшее по сравнению с другими составами изменение валентности самария при увеличении температуры от 20 К до 300 К (см. рис. 3а).

На основе полученных результатов предложена модель взаимосвязи валентного состояния самария с локальными особенностями решетки $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ для определения основных характеристик промежуточно-валентного состояния. Поскольку валентность самария определяется степенью перекрытия 4f-состояний со свободными состояниями вблизи уровня Ферми, она должна зависеть как от глубины залегания 4f-уровня, так и от его ширины. Для наиболее упорядоченной решетки $x = 0.33$ уширение 4f-уровня однородно и описывается функцией Лоренца, в то время как для образцов с другими концентрациями уширение неоднородно и описывается функцией Гаусса (см. рис. 7). В результате одинаково-

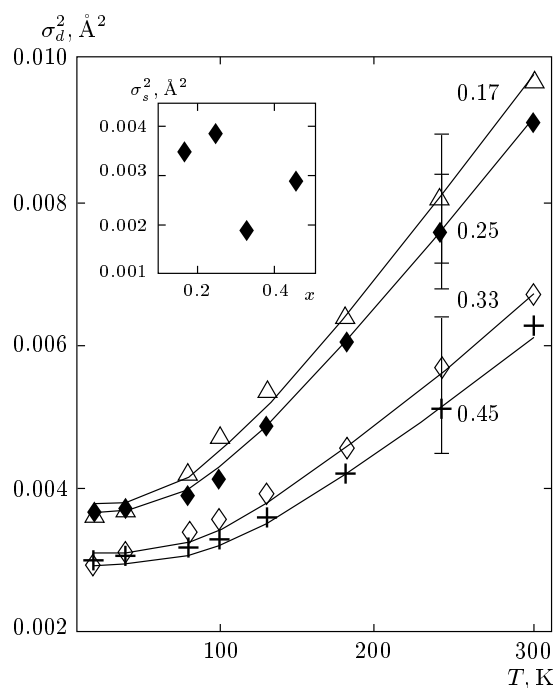


Рис. 6. Температурная зависимость динамического вклада σ_d^2 фактора Дебая–Валлера связи Sm–S. Модельные кривые соответствуют температурам $\Theta_E = 243$ К ($x = 0.17$), 251 К ($x = 0.25$), 297 К ($x = 0.33$), 313 К ($x = 0.45$). На вставке показана зависимость статического вклада σ_s^2 фактора Дебая–Валлера от содержания иттрия

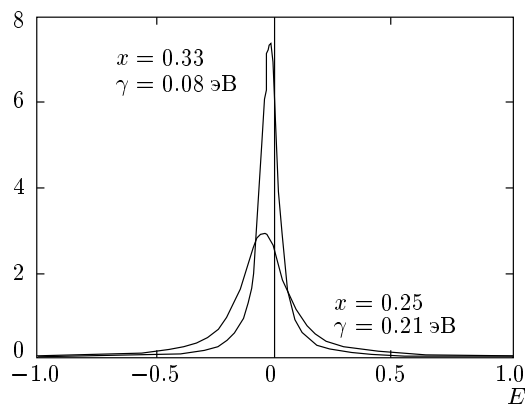


Рис. 7. Модельные функции уширения $4f$ -уровня самария и его положения относительно уровня Ферми для образцов с $x = 0.25, 0.33$

вое «размытие» $k_B T$ уровня Ферми E_F при повышении температуры от 20 К до 300 К вызывает разное изменение степени его перекрытия с $4f$ -уровнем, а значит и валентности в зависимости от глубины залегания $\Delta E = E_F - E_0$ и полуширины γ $4f$ -уровня.

Глубина залегания $\Delta E = E_F - E_0$ и полуширина γ $4f$ -уровня Sm в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ для образцов с различным содержанием иттрия при $T = 20$ К

x	0.17	0.25	0.33	0.45
γ , эВ	0.37	0.21	0.08	0.13
ΔE , эВ	0.12	0.05	0.02	-0.01

На основании предложенной модели и экспериментально полученных температурных зависимостей валентности самария мы оценили такие важные характеристики промежуточно-валентного состояния, как глубина залегания ΔE и полуширина γ $4f$ -уровня (см. таблицу). Полученные значения ширины $4f$ -уровня по порядку величины соответствуют оценке ширины гибридизированной f -зоны 10^{-2} эВ $\leq \Gamma_f \leq 10^{-1}$ эВ, приведенной в обзоре [8], а также более поздним теоретическим оценкам (см., например, [10]).

В результате исследований показано, что влияние допирования на промежуточно-валентное состояние в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ не может быть сведено лишь к созданию химического давления. Изменение параметров локального окружения иона самария приводит к заметной перестройке его электронной структуры. Замещение ионов самария иттрием, с одной стороны, вызывает локальное нарушение симметрии решетки SmS, а с другой, изменяет валентность самария, переводя его в промежуточно-валентное состояние, которое вносит дополнительный вклад в локальную деформацию решетки. Электронное допирование, вызванное замещением двухвалентных ионов самария на трехвалентные ионы иттрия, сдвигает уровень Ферми в сторону больших энергий. Это приводит к нарушению закона Вегарда и вызывает двужначность в зависимости расстояний Sm–S и Sm–Sm от валентности. Температурная зависимость валентности самария является причиной аномального уменьшения длин межатомных связей с ростом температуры, вызывая в интеграле отрицательный коэффициент теплового расширения. Комбинация XANES- и EXAFS-методов рентгеновской спектроскопии поглощения, обеспечивающая одновременный анализ температурных изменений валентности и локальных структурных искажений, позволяет оценить такие важные параметры промежуточно-валентного состояния, как энергетическая ширина $4f$ -уровня и его положение относительно уровня Ферми.

Авторы благодарны В. Н. Лазукову, Е. В. Нефедовой и А. В. Кузнецову за полезные обсуждения, А. Очиай и А. В. Голубкову за приготовление образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-16996, 05-02-16426).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Хомский, УФН **129**, 443 (1979).
2. Л. Д. Финкельштейн, Н. Н. Ефремова, Н. И. Лобачевская и др., ФТТ **18**, 3117 (1976).
3. К. V. Klementev, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 209 (2001).
4. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
5. J. Röhrler, J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 175 (1985).
6. А. П. Менушенков, Р. В. Черников, В. В. Сидоров, К. В. Клементьев, П. А. Алексеев, А. В. Рыбина, Письма в ЖЭТФ **84**, 146 (2006).
7. J. Röhrler, G. Krill, J.-P. Kappler, M. F. Ravet, and D. Wohleben, *Valence Instabilities*, ed. by P. Wachter and H. Boppart, North-Holland, Amsterdam (1982).
8. C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. **48**, 219 (1976).
9. E. Sevillano, H. Meuth, and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979).
10. V. N. Antonov, B. N. Harmon, and A. N. Yaresko, Phys. Rev. B **66**, 165208 (2002).