

Взаимосвязь локальной электронной и локальной кристаллической структур промежуточновалентного $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$

А. П. Менушенков¹⁾, Р. В. Черников, В. В. Сидоров, К. В. Клементьев*, П. А. Алексеев⁺, А. В. Рыбина⁺

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

*HASYLAB, DESY, D-22607 Hamburg, Germany

⁺Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 июня 2006 г.

В промежуточновалентном соединении $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ($x = 0.17, 0.25, 0.33, 0.45$) в широком температурном интервале 20–300 К методами рентгеновской спектроскопии поглощения изучено валентное состояние самария и особенности локального окружения ионов самария и иттрия. Определены температурные зависимости длин связей Sm-S, Sm-Sm(Y), Y-S, Y-Sm(Y) и их факторов Дебая-Валлера. Установлена прямая корреляция изменения валентности самария с изменениями параметров его локального окружения в зависимости от концентрации иттрия и температуры. Определены основные характеристики промежуточновалентного состояния самария: энергетическая ширина $4f$ -уровня и его положение относительно уровня Ферми.

PACS: 61.10.Ht, 71.28.+d

Сульфид самария SmS принадлежит к классу соединений с однородной промежуточной валентностью (ПВ), которая наблюдается в металлической фазе под давлением $\gtrsim 0.6$ ГПа выше точки фазового перехода диэлектрик–металл вследствие частичной делокализации $4f^6$ -электрона [1]. При переходе кристаллическая решетка, сохраняя симметрию NaCl, значительно уменьшается в объеме. ПВ состояния можно достичь также, замещая часть ионов самария ионами меньшего радиуса других редкоземельных элементов или переходных металлов (Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} и др.). Считается, что возникающее в данном случае химическое сжатие служит эквивалентом внешнего давления. Однако попытки инициировать фазовый переход диэлектрик–металл с помощью химического сжатия при внедрении двухвалентных ионов, например Ca^{2+} , не увенчались успехом, хотя данные рентгеновской спектроскопии поглощения свидетельствуют о появлении ПВ состояния [2]. Это указывает на то, что допирование и вызванное им химическое сжатие неизбежно ведут к изменению электронной и кристаллической структур на локальном уровне, изменяя тем самым свойства ПВ состояния и макроскопические свойства соединения.

Возросший в последнее время интерес к соединениям на основе сульфида самария в значительной степени связан с рядом наблюдаемых в них аномалий, таких, как отрицательный коэффициент тепло-

вого расширения в металлической фазе SmS [3] и необычные магнитные свойства диэлектрической фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ [4]. Так, обнаруженные недавно коллективные магнитные возбуждения в спектрах неупругого рассеяния нейтронов в $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ [4] не нашли интерпретации в рамках классической модели промежуточной валентности и были объяснены на основе существования локально-связанного состояния по аналогии с моделью ПВ, развитой для SmB_6 [5]. В то же время в теоретической работе [6] указанные особенности интерпретируются как результат нарушения локальной симметрии решетки при внедрении примеси Y^{3+} , более того, авторами ставится под сомнение наличие промежуточновалентного состояния в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$.

Таким образом, для прояснения природы ПВ состояния, установления роли допирования и объяснения макроскопических свойств $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ на передний план выдвигается исследование локальных особенностей его электронной и кристаллической структур. Для достижения указанных целей в настоящей статье мы использовали комбинацию методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS, позволяющих одновременно исследовать валентное состояние и параметры локального окружения интересующих ионов.

Образцы с содержанием иттрия $x = 0.17$ и 0.33 были изготовлены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (С.-Петербург, Россия), с $x = 0.25, 0.45$ – в Университете Тохоку (Сендай, Япония).

¹⁾e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

Измерения рентгеновских спектров поглощения $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ($x = 0.17, 0.25, 0.33, 0.45$) проводились в интервале температур 20–300 К выше $L_{\text{III}} - \text{Sm}$ и $K - \text{Y}$ краев поглощения на линиях $E4$ и $A1$ синхротронного центра HASYLAB (DESY, Германия). Использование двухкристального $\text{Si}(111)$ ($E4$) и двойного монокристаллического $\text{Si}(111)$ ($A1$) монохроматоров обеспечивало энергетическое разрешение ~ 1.2 эВ и ~ 2.5 эВ при энергии рентгеновского излучения в области $L_{\text{III}} - \text{Sm}$ (6716 эВ) и $K - \text{Y}$ (17038 эВ) краев поглощения, соответственно. Для низкотемпературных измерений применялся гелиевый прокачаный криостат, обеспечивающий стабильность температуры 0.1 К при $T \leq 100$ К и 0.5 К при $100 < T \leq 300$ К. В связи с существованием достаточно заметного температурного гистерезиса валентности самария в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ спектры снимались в одинаковых условиях при последовательном повышении температуры после охлаждения образцов до 20 К. Обработка спектров проводилась в программной среде VIPER [7].

Рентгеновские спектры поглощения в области протяженной тонкой структуры (EXAFS) обрабатывались в соответствии со стандартной формулой:

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

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 к обработке $L_{\text{III}} - \text{Sm}$ и $K - \text{Y}$ краев поглощения, соответственно. Амплитуды $f_n(\pi, k)$ и фазы обратного рассеяния $2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)$ рассчитывались с использованием программы FEFF-8.20 [8]. В результате моделирования EXAFS-спектров получены значения координационных чисел, радиусов и факторов Дебая-Валлера ближайших координационных сфер Sm-S , Sm-Sm , Sm-Y , Y-S , Y-Sm .

Анализ тонкой структуры спектра вблизи L_{III} края поглощения самария (XANES) использовался для определения валентности самария.

На рис.1 представлены XANES-спектры $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, снятые вблизи L_{III} края поглощения самария при $T = 20$ К. Для всех исследованных составов наблюдается расщепление края поглощения на два максимума, сдвинутых относительно друг друга на ~ 7 эВ, что свидетельствует о ПВ состоянии самария, а соотношение амплитуд максимумов

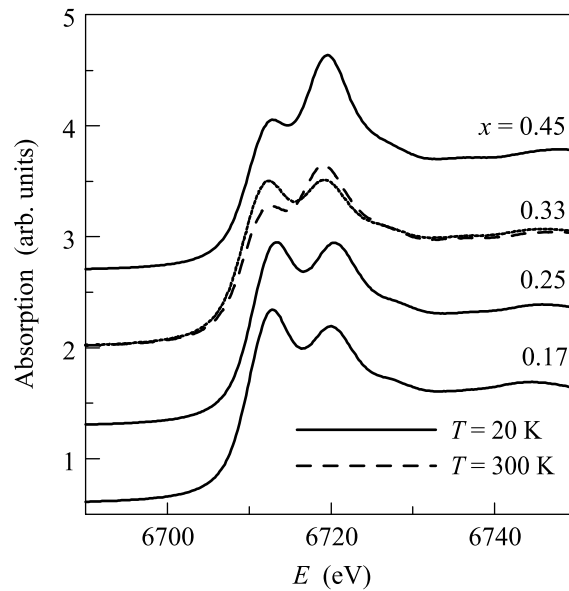


Рис.1. Рентгеновские спектры поглощения $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ вблизи $L_{\text{III}} - \text{Sm}$ края поглощения при $T = 20$ К. Пунктиром показан спектр поглощения состава $x = 0.33$ при $T = 300$ К

позволяет определить среднее значение его валентности [9]. Считается, что нецелочисленное значение валентности самария связано с частичной делокализацией f -электрона, когда положение $4f$ -уровня E_0 совпадает с энергией Ферми E_F [10]. В таком случае волновая функция f -электрона должна описываться линейной комбинацией волновых функций $4f^65d^0$ и $4f^55d^1$ состояний: $\Psi = \alpha\psi(4f^65d^0) + (1-\alpha)\psi(4f^55d^1)$, где коэффициент $0 \leq \alpha \leq 1$ характеризует степень локализации $4f$ -электрона. Количественная оценка валентности самария проводилась при помощи моделирования формы спектра суммой вкладов от краев Sm^{2+} и Sm^{3+} в соответствии с формулой [11]

$$I(E) = \sum_{k=1,2} \frac{p(k)\Gamma^2}{\Gamma^2 + (E - E_k)^2} + \sum_{c=1,2} \frac{p(c)}{p(1) + p(2)} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{E - (E_c + \delta)}{0.5\Gamma} \right), \quad (2)$$

где Γ – полуширина лоренциана, моделирующего переход фотоэлектрона с уровня $2p$ на свободный уровень $5d$ в зоне проводимости, $p(1), p(2)$ и E_1, E_2 – веса лоренцианов и положение их центров для двух и трехвалентного иона самария, E – энергия рентгеновского кванта и $\delta \sim -1.6$ эВ – небольшой сдвиг, характерный для металлических систем [9]. Лоренцианы описывают переход фотоэлектрона на $5d$ -уровень, а арктангенс хорошо отражает характер возбуждения фотоэлектрона в область непрерывного спектра. Для

моделирования экспериментального уширения суммарная функция сворачивается с гауссовым распределением.

Пунктиром на рис.1 показан спектр края поглощения самария в $\text{Sm}_{0.77}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ при $T = 300$ К. Значительное изменение соотношения амплитуд максимумов указывает на существенную температурную зависимость валентности самария. Результаты анализа XANES-спектров представлены на рис.2, из ко-

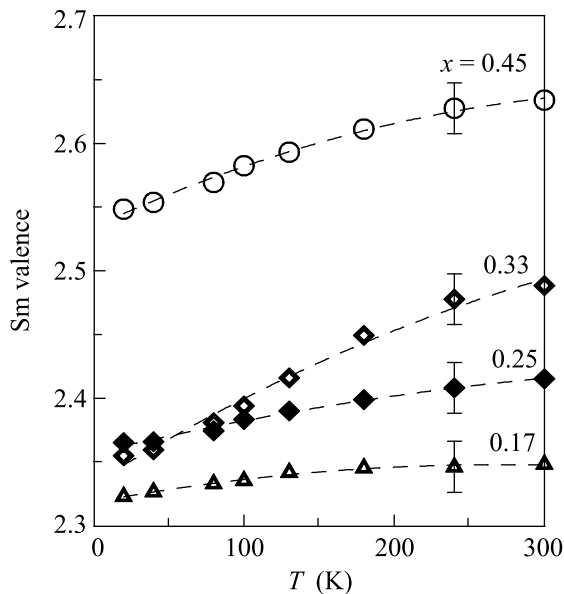


Рис.2. Зависимость валентности самария от температуры для образцов с различным содержанием иттрия

торого видно, что при $T = 300$ К наблюдается монотонный рост валентности самария с ростом содержания иттрия. Увеличение температуры от 20 до 300 К также ведет к росту валентности, наиболее сильное ее изменение от $v = 2.36$ до $v = 2.49$ наблюдается для $\text{Sm}_{0.77}\text{Y}_{0.33}\text{S}$. Для других составов изменение валентности менее выражено и составляет величину $\delta v = 0.09$ при $x = 0.45$, 0.06 при $x = 0.25$ и 0.04 при $x = 0.17$.

Выполненный на тех же образцах анализ EXAFS-спектров показал монотонное уменьшение длины связи Sm-S как с температурой, так и с ростом содержания иттрия (см. рис.3). Аналогичное уменьшение межатомных расстояний наблюдается также для связей Sm-Sm и Sm-Y, не показанных на рисунке. Это соотносится с наблюдением отрицательного коэффициента теплового расширения [3] вследствие уменьшения ионного радиуса самария в соответствии с отмеченным выше ростом его валентности. При этом, как видно из рисунка, длина связи Y-S значительно меньше длин связей Sm-S в каждом из исследо-

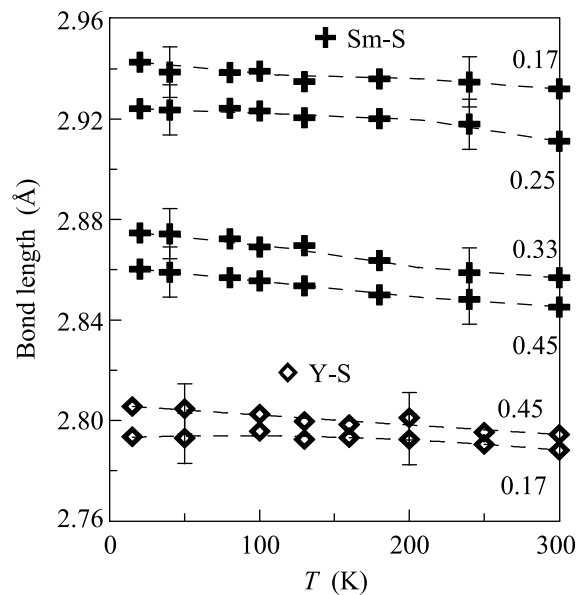


Рис.3. Зависимость длин связей Sm-S и Y-S от температуры для образцов с различным содержанием иттрия

ванных составов и почти не зависит от содержания иттрия. Приведенные данные указывают на существенную локальную деформацию решетки SmS при допировании иттрием, вызывающую локальное понижение симметрии: действительно, ионы серы, находящиеся между ионами самария и иттрия, смещены от среднего положения к ионам Y^{3+} на $0.3 \div 0.8$ Å в зависимости от x .

Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что при $T = 20$ К значение валентности самария для состава $x = 0.33$ меньше, чем для $x = 0.25$ (рис.2), несмотря на то, что длина связи Sm-S в образце с $x = 0.25$ значительно больше (рис.3). Это указывает на нарушение в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ закона Вегарда для соединений редкоземельных элементов, который предполагает линейную связь валентности с параметром решетки (межатомным расстоянием) [12]. Поскольку валентность самария определяется степенью делокализации f -электронов при совпадении $4f$ -уровня с уровнем Ферми, мы полагаем, что указанное отклонение от закона Вегарда обусловлено появлением дополнительной концентрации $5d$ -электронов от Y^{3+} , сдвигающей уровень Ферми в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ в сторону больших энергий. Таким образом, эффект допирования не может быть сведен лишь к химическому давлению, поскольку вызывает изменения как локальной кристаллической, так и локальной электронной структур SmS.

Локальное нарушение симметрии решетки SmS при допировании иттрием может являться причи-

ной появления уширения линий в спектре магнитных возбуждений [4], но, будучи непосредственно связанным с промежуточновалентным состоянием самария, вряд ли может быть интерпретировано лишь в качестве систематического изменения эффектов кристаллического электрического поля, как предложено в работе [6].

Анализ EXAFS-спектров позволил также определить температурные зависимости факторов Дебая-Валлера связи Sm-S. В рентгеновской спектроскопии поглощения фактор Дебая-Валлера, равный среднеквадратичному отклонению межатомного расстояния от среднего значения,

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_d^2, \quad (3)$$

определяется не зависящим от температуры вкладом σ_s^2 , характеризующим статическое разупорядочение атомов, и динамическим вкладом σ_d^2 , характеризующим изменение межатомного расстояния вследствие тепловых колебаний. Температурную зависимость динамического вклада можно рассчитать в рамках модели Эйнштейна [13]:

$$\sigma_d^2 = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \coth \frac{\Theta_E}{2T}, \quad (4)$$

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

Экспериментальные результаты вместе с модельными кривыми представлены на рис.4. Видно, что жесткость связи Sm-S, характеризуемая температурой Эйнштейна, монотонно возрастает с ростом содержания иттрия, что согласуется с отмеченным выше уменьшением ее длины. Одновременно установлено, что состав с $x = 0.33$ имеет минимальные локальные статические искажения кристаллической решетки, характеризующиеся минимальным значением статического фактора Дебая-Валлера связи Sm-S (см. вставку к рис.4). Последнее обстоятельство указывает на наибольшую степень упорядоченности решетки $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ при концентрации иттрия $x = 0.33$. Действительно, для решетки типа NaCl число ближайших соседей в подрешетке самария равно 12 и при $x = 0.33$ достигается практически одинаковое локальное окружение каждого из ионов самария, состоящее из восьми ионов самария и четырех ионов иттрия. Естественно, что моделирование искажений решетки при допировании показывает, что этому составу соответствует минимальная степень локальной деформации.

Корреляция особенностей локальной кристаллической и локальной электронной структур ПВ состоя-

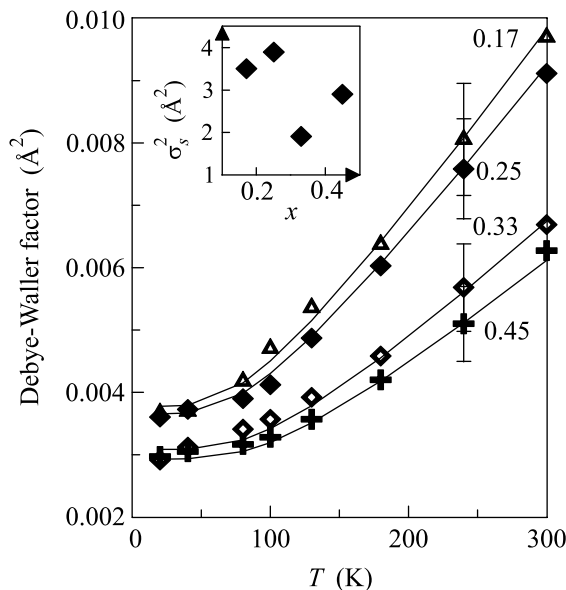


Рис.4. Температурная зависимость динамического вклада σ_d^2 фактора Дебая-Валлера связи Sm-S. Модельные кривые соответствуют температурам Эйнштейна $\Theta_E = 243$ К ($x = 0.17$), 251 К ($x = 0.25$), 297 К ($x = 0.33$), 313 К ($x = 0.45$). На вставке показана зависимость статического вклада σ_s^2 от содержания иттрия

ния в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ проявляется в виде абсолютно идентичных зависимостей изменений валентного состояния самария $\delta v = v(300 \text{ K}) - v(20 \text{ K})$ и изменений длины связи Sm-S $\delta l = l(20 \text{ K}) - l(300 \text{ K})$ в температурном интервале 20–300 К, показанных на рис.5. При этом важно отметить, что указанные изменения максимальны для образца с $x = 0.33$, имеющего наиболее упорядоченную на локальном уровне решетку.

Полученные результаты позволяют предложить модель взаимосвязи валентного состояния самария с локальными особенностями решетки $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ для определения основных характеристик ПВ состояния. Поскольку валентность самария определяется степенью перекрытия $4f$ -состояний со свободными состояниями вблизи уровня Ферми, то она должна зависеть как от глубины залегания $4f$ -уровня, так и от его ширины. Для наиболее упорядоченной решетки $x = 0.33$, где валентность каждого из ионов Sm практически одинакова вследствие одинакового локального окружения, полуширина $4f$ -уровня Γ_f минимальна и совпадает с полушириной $4f$ -уровня отдельно взятого иона. В этом случае уширение $4f$ -уровня однородно и описывается функцией Лоренца. При отклонении от этой концентрации каждый из ионов самария имеет несколько отличное локальное окруже-

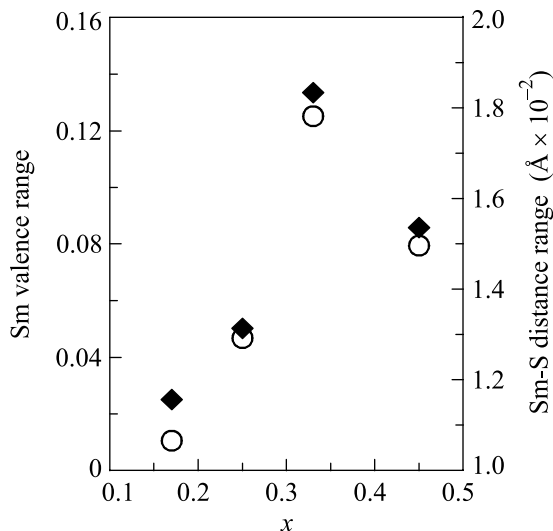


Рис.5. Зависимости изменения валентности самария $\delta v = v(300 \text{ K}) - v(20 \text{ K})$ (черные квадраты) и длины связи Sm-S $\delta l = l(20 \text{ K}) - l(300 \text{ K})$ (кружки) в температурном интервале 20–300 К от содержания иттрия

ние. Это приводит к интегральному неоднородному уширению $4f$ -уровня, которое описывается функцией Гаусса. В результате одинаковое “размытие” $k_B T$ уровня Ферми E_F при повышении температуры от 20 до 300 К вызывает разное изменение степени его перекрытия с $4f$ -уровнем в зависимости от глубины залегания $\Delta E = E_F - E_0$ и полуширины Γ_f $4f$ -уровня. Для минимальной полуширины $4f$ -уровня ($x = 0.33$) изменение степени перекрытия максимально, что и обуславливает максимальное изменение валентности самария с температурой для состава с $x = 0.33$ (см. рис.5). Минимальные изменения валентности соответствуют составам с $x = 0.17, 0.25$, для которых локальные искажения решетки максимальны.

На основании предложенной модели и экспериментально полученных температурных зависимостей валентности самария мы оценили такие важные характеристики ПВ состояния, как глубина залегания ΔE и полуширина Γ_f $4f$ -уровня, сведенные в таблицу. Полученные значения ширины $4f$ -уровня

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

	$x = 0.17$	$x = 0.25$	$x = 0.33$	$x = 0.45$
Γ_f , эВ	0.37	0.22	0.09	0.13
ΔE , эВ	0.12	0.05	0.02	-0.01

по порядку величины соответствуют оценке ширины гибридной f -зоны $10^{-2} \leq \Gamma_f \leq 10^{-1}$ эВ,

приведенной Вармой в обзоре [10], а также более поздним теоретическим оценкам (см., например, [14]).

В результате проведенных исследований показано, что влияние допирования на ПВ 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 ПВ 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, приводя к нарушению закона Веггарда. 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 ПВ 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 Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 05-02-16996 и # 05-02-16426).

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. K. Iwasa, T. Tokuyama, M. Kohgi et al., Physica B **359&361**, 148 (2005).
4. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, A. Ochiai et al., Phys. Rev. B **65**, 153201 (2002).
5. K. A. Kikoin and A. S. Mishchenko, J. Phys.: Cond. Matter **7**, 307 (1995).
6. R. S. Fishman and S. H. Liu, Phys. Rev. Lett. **89**, 247203 (2002).
7. K. V. Klementev, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 209 (2001).
8. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

9. J. Röhrler, J. Magn. Magn. Mater. **47&48**, 175 (1985).
10. C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. **48**, 219 (1976).
11. P. P. Deen, D. Braithwaite, N. Kernavanois et al., Phys. Rev. B **71**, 245118 (2005).
12. A. Jayaraman, P. D. Dernier, and L. D. Longinotti, Phys. Rev. B **11**, 2783 (1975).
13. E. Sevillano, H. Meuth, and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979).
14. V. N. Antonov, B. N. Harmon, and A. N. Yaresko, Phys. Rev. B **66**, 165208 (2002).