

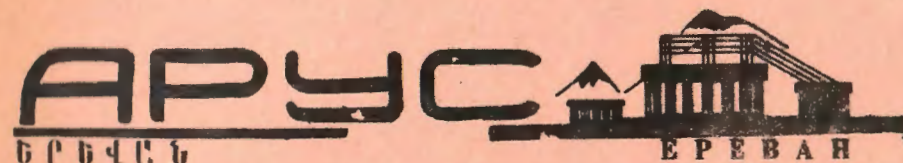
индекс 3624

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԻՆՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЕФИ-317(42)-78

А.Н.КОЧАРЯН

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ЕРЕВАНСКОГО УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



1978

В последнее время в нашей стране и за рубежом возрос интерес у исследователей к новому классу веществ на основе редкоземельных металлов (РЗМ). Можно сказать, что в данном случае мы имеем дело не просто с количественным накоплением стандартных объектов для исследований, а с качественно новым классом соединений и веществ с уникальными свойствами [1,2]. Среди этих материалов встречаются непроводящие соединения с ярко выраженными магнитными свойствами (магнитные полупроводники), вещества, обнаруживающие фазовые переходы диэлектрик-металл или электронные фазовые переходы с изменением валентности при относительно небольшом изменении внешних условий (температуры, давления, состава соединений), а также металлы, некоторые из которых, в частности, обладают интересными сверхпроводящими характеристиками. Для объяснений многих физических явлений и эффектов, обнаруженных в этих материалах, физикам приходится зачастую изменять привычную точку зрения, установившуюся при исследовании, например, обычных полупроводниковых веществ типа Ge, Si; соединений A^3B^5 .

Многообразие физических свойств РЗ соединений находится в тесной связи с конкретными особенностями электронной струк-

туры этих веществ, поэтому прямые исследования электронной структуры по измерениям спектров поглощения, фотоэлектронной эмиссии, флуоресценции, отражения и т.д. представляются наиболее интересными и важными. А, как известно, синхротронное излучение является незаменимым источником в плане этих исследований [3].

Значительный прогресс в изучении квантовой структуры твердых тел в последние 10-15 лет был достигнут благодаря использованию интенсивного синхротронного излучения и развитию новой, более точной измерительной техники, такой как например, фотоэлектронная спектроскопия. На ускорителе DESY в Гамбурге проводилась целая программа исследований твердых тел, выявившая в ряде случаев новые детали электронной структуры, которые не удавалось получить другими средствами. В основном это были работы по исследованию спектров поглощения простых металлов и обнаружению различных особенностей на пороге поглощения, связанных с экситонными и многочастичными электронными эффектами. Среди этих работ были также отдельные эксперименты по изучению спектров поглощения переходных и редкоземельных металлов в вакуумном ультрафиолете с целью изучения их свойств в ряду элементов периодической таблицы [3]. Однако последовательного исследования электронной структуры РЗ соединений с помощью синхротронного излучения до сих пор не проводилось.

Непрерывный спектр и широкий диапазон энергии излучения (возможность сканирования по частоте), большая интенсивность и поляризованность синхротронного излучения позволяют выявить тонкую структуру электронного спектра веществ. Качество же

получаемой информации сильно зависит от разрешающей способности используемой спектроскопической техники, которая, в свою очередь, также зависит от интенсивности и энергии падающего излучения. Фотоэлектронная спектроскопия с помощью синхротронного излучения позволяет исследовать как объемные, так и поверхностные электронные состояния твердых тел, химическую структуру сплавов и состояния отдельных примесных центров.

Все эти характеристики синхротронного излучения оказываются особенно важными в плане исследований редкоземельных металлов и их соединений, обладающих богатой электронной структурой и соответственно более интересными в сравнении с обычными веществами свойствами.

Какими же специфическими особенностями обладают редкоземельные соединения и в чем их отличие от обычных веществ?

Как известно, в состав РЗ соединений входят РЗ ионы, имеющие незаполненные внутренние $4f$ оболочки. Они постепенно заполняются в ряду от La до Lu ; f уровни находятся глубоко в атоме и сильно экранированы от внешних возмущений $5s^2p^6$ электронами, поэтому при кристаллизации РЗ атомов и образовании твердых тел эти локализованные уровни не подвергаются воздействию внутрикристаллического поля и, следовательно остаются атомноподобными уровнями с хорошо сохраняющимися квантовыми числами (спин, орбитальный момент и т.д.). Энергия же связи $4f$ электронов мала и оказывается сравнимой с энергией связи $6s(p)$ и $5d$ уровней, которые в твердом теле размываются вследствие перекрытия в хорошо разрешенную $s-d$ зону проводимости. Близость энергии атомных $4f$ электронов внутренних оболочек к энергии зонных $s-d$ состояний и взаимодействие

f и $s-d$ электронов существенным образом сказывается на свойствах многих РЗМ и их соединений.

Незначительное изменение внешних условий приводит к перераспределению электронов между S и f состояниями, и, соответственно, к перестройке электронного и энергетического спектра. В обычных же веществах энергия связи внутренних S , P оболочек оказывается очень велика и в нормальных условиях эти электроны себя никак не проявляют.

По энергии f уровни в полупроводниковом соединении попадают в запрещенную зону и выступают в качестве "примесных уровней". Этот факт сам по себе является уникальным, так как в обычных полупроводниках не удается создать такую концентрацию примесных атомов ($\sim 10^{22}$).

В редкоземельных металлах f -уровни оказываются вытесненными в $s-d$ зону, но по-прежнему оказываются расположенными ниже уровня Ферми. Когда f уровни РЗ полупроводников попадают в запрещенную зону, а в металле — близко к уровню Ферми, они играют определенную роль в кинетических явлениях, оптике, — становятся ответственными за появление различных фазовых переходов, магнетизма и сильно влияют на сверхпроводимость РЗМ.

Сочетание целого ряда интересных физических особенностей требует разработки новой теории и заставляет отказаться от ряда традиционных теорий и представлений (зонной схемы энергетического спектра, положение о слабой межэлектронной корреляции, электронфононный механизм сверхпроводимости, о применимости кинетических уравнений и т.д.).

В свете сказанного становится ясно, какое важное значение

в развитии наших теоретических представлений о природе этих веществ могут иметь дальнейшие экспериментальные исследования этих материалов.

Какие группы веществ относятся к редкоземельным соединениям?

На долю РЗЭ приходится 16% известных в настоящее время элементов. Комбинация РЗЭ с другими элементами таблицы Менделеева дает огромное число соединений. Большое внимание привлекают к себе в последние годы соединения РЗЭ, являющиеся магнитными полупроводниками типа E_{UX} ($X = O, S, Se, Te$) [2]. В отличие от антиферромагнитных и ферромагнитных оксидных соединений $3d$ элементов и ферритов, новые магнитные полупроводники на основе РЗМ ферромагнитны, причем они имеют значительно более высокую намагниченность насыщения, большой по величине эффект красного смещения края поглощения и в них обнаружены гигантские магнитооптические эффекты. Магнитное упорядочение в них сильно влияет на движение носителей тока, а носители, в свою очередь, влияют на магнитное упорядочение, открывая таким образом, возможность взаимного и гибкого управления электронной и магнитной системами кристалла для решения разнообразных технических задач.

Недавно в РЗ соединениях $Rc_{1,2}Mo_6S_8$ ($Rc = Tb, Dy, Er$) наблюдалось еще одно редкостное для обычных веществ свойство, речь идет о существовании в них двух взаимоисключающих явлений — ферромагнетизма и сверхпроводимости; при понижении температуры имеется такая последовательность фаз: нормальный парамагнетик-сверхпроводник-ферромагнетик-опять сверхпроводник [4-5].

Близость по энергиям и сильное взаимное влияние локализо-

ванных f электронов и коллективизированных $S-d$ электронов сказывается также на особенностях электронных фазовых переходов. При изменении температуры, давления, состава соединения возможны переходы электронов между f и $S-d$ состояниями без изменения симметрии кристаллической решетки. С этим явлением связывают наблюдаемые экспериментально в целом ряде веществ электронные фазовые переходы, такие как $\gamma-d-d'$ переходы в Ce , скачкообразные и плавные переходы диэлектрик-металл в SmS , $SmSe$, $SmTe$, EuO [6,7], в твердых растворах на основе SmS и др. Так например, в SmS обнаружен изоструктурный фазовый переход I-го рода полупроводник-металл, возникающий при гидростатическом давлении $P_{кр} \approx 6,5$ кбар ($300^\circ K$). Небольшая величина $P_{кр}$ и сохранение при фазовом переходе типа кристаллической решетки является весьма редким явлением в физике твердого тела и указывает на электронный характер обнаруженных фазовых переходов.

В этих полупроводниковых соединениях наблюдается еще одно интересное явление, связанное с существованием в металлической фазе SmS , $SmSe$, $SmTe$ и т.д. $4f^6$ и $4f^5s$ конфигураций, характеризующихся различными валентностями. Такое состояние принято называть состоянием с промежуточной или дробной валентностью. Имеются две возможности для осуществления промежуточной валентности у РЗ иона: 1) в металлической фазе присутствует смесь двух и трехвалентных РЗ ионов, которые располагаются в решетке хаотически и никакой флуктуации валентности от одного состояния к другому не происходит и 2) когда РЗ ион Sm в кристалле, например, SmS флуктуирует во

времени между двумя состояниями с шестью $4f^6$ и пятью $4f^5s$ f -электронами. Если внешнее воздействие локализует электрон в f состоянии, то время жизни τ в этом состоянии определяется шириной Δ размытия f уровня ($\tau = \hbar/\Delta$). Эти флуктуации происходят чрезвычайно быстро: $\tau \sim 10^{-9}$ сек. Так что во всех экспериментах, в которых время измерения $t_{изм} > 10^{-9}$ сек ионы самария находятся в смешанном состоянии, а эксперименты с $t_{изм} < 10^{-9}$ сек могут обнаружить f электрон отдельно в $4f^6$ и $4f^5s$ состояниях [8]. Малые времена измерения (экспозиции) могут быть достигнуты в экспериментах с пульсирующим источником излучения от ускорителя и электронных накопителей.

Эксперименты в ведущих советских и зарубежных лабораториях (ФТИ АН СССР, Ленинград, лаборатория фирмы IBM и Bell, США, Институт физики твердого тела в Цюрихе, Швейцария и т.д.) позволили исследовать некоторые важные свойства редкоземельных соединений. Это в первую очередь эксперименты по измерению кристаллической решетки, магнитной восприимчивости, по исследованию мёссбауэровских спектров поглощения, данные по явлениям переноса и электронной составляющей теплоёмкости, эксперименты по электронпозитронной аннигиляции и т.д. [9]

Однако, как отмечалось выше, наиболее полную информацию о свойствах этих веществ можно получить прямыми исследованиями электронной структуры по расшифровке рентгеновских и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров.

Так например, явление химического смещения рентгеновских K -линий представляет эффект небольшого, но измеримого сме-

щения энергии основных рентгеновских линий K серии при перестройках во внешних, валентных оболочках (изменение орбитального квантового числа или "оттягивание" валентного электрона при образовании ионной химической связи). Величины и знаки смещений, а также формы зависимостей смещение-тип линии ($K\alpha$, $K\beta_1$, $K\beta_2, \beta_4$) различные при вовлечении в химическую связь или удалении электронов разного l -типа (s, p, d и f электроны). Особенно характерными такие зависимости оказались для f электронов РЗЭ (V -образная зависимость), что обусловлено аномально глубоким радиальным расположением f электрона и, соответственно, аномально сильным возмущением остальных оболочек атома при его удалении или переходе на $5d, 6s$ уровни [10,11]

Суть же метода фотоэмиссионной спектроскопии состоит в облучении образца фотонами с энергией в несколько киловольт и определении распределения по энергиям вышедших электронов. Выбитые электроны имеют спектр, зависящий от состояния РЗ иона в твердом теле. При энергиях фотона порядка кэВ сечение взаимодействия для фотоионизации d электронов на несколько порядков меньше, чем для f электронов, так что первым процессом можно пренебречь. Тогда, если ионизованы $4f$ состояния, например, в Sm , то в эмиссионном спектре будут разрешены возбужденные состояния Sm^{+3} , чей спектр хорошо известен. Если же в Sm ионизованы $4f^5$ конфигурации, то в спектре обнаруживаются пики, соответствующие Pm^{+3} . В том же случае, когда в образце имеются $4f^5$ и $4f^6$ конфигурации состояний, то оба типа спектров будут разрешены в распределении выбитых электронов и по относительной интенсивности этих двух рядов спектров

можно выявить долю $4f^6$ и $4f^5$ конфигураций в образце. Детали в общем гораздо сложнее и мы не будем далее на них останавливаться. Отметим только, что в фазе с промежуточной валентностью действительно наблюдается два ряда линий, соответствующих состоянию со смешанной валентностью [12,13]. Подобные эксперименты с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссии были проведены на Стэнфордском накопителе (SLAC) [14], поэтому можно надеяться, что Ереванский синхротрон может быть также использован для аналогичных целей.

На примере приведенных здесь свойств редкоземельных соединений можно понять, какое важное практическое применение они найдут в ближайшем будущем. Поэтому неудивительно, что эти материалы отмечены в "Основных направлениях развития народного хозяйства СССР в 1976-1980 г.г." как перспективные материалы на исследование и применение которых следует обратить особое внимание.

Некоторые уникальные свойства этих веществ уже сегодня находят практическое применение. Одним из примеров может служить соединение $Sm S$, в котором фазовый переход диэлектрик-металл, вызванный лазерным облучением, связан с тепловым действием света (фазовый переход по температуре). Малые энергетические затраты, высокая разрешающая способность и возможность длительного хранения образцов позволяет рассматривать его, как перспективный материал для оптической записи информации.

Таким образом, из всего сказанного ясно, что соединения РЗ атомов являются чрезвычайно интересным объектом исследования. Многие вопросы в этом классе веществ до сих пор считают-

ся либо спорными, либо еще не до конца выясненными и требуют своего разрешения. В настоящее время, несмотря на большое число работ в этой области, нет еще полной картины изменения электрических, магнитных, оптических и механических свойств этих материалов. Дальнейшие исследования в этом направлении с использованием более совершенных методов будут, несомненно, полезными и помогут установить детальную электронную структуру и ее изменение при фазовых превращениях и оценить роль различных микроскопических механизмов в физических процессах.

В рамках нашей небольшой статьи невозможно достаточно полно охватить весь имеющийся экспериментальный и теоретический материал по интересующим вопросам. Более подробную библиографию работ можно найти в монографиях [1,2], в обзорах [3,15,16] и в издаваемых ФТИ АН СССР совместно с библиотекой АН СССР библиографических сборниках [17].

В заключение выражаю глубокую благодарность А.Ц.Аматуни и С.Г.Матиняну, способствовавшим написанию настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. "Редкоземельные полупроводники" Изд. "Наука", Л. 1977.
2. З.Метфессел, Д.Маттис "Магнитные полупроводники", Изд. "Мир", М., 1972.
3. C. Brown Solid St. Physics ed. Ehrenreich, F. Seitz. V. 29, 1974.
4. M. Ishikawa, F. Fisher Sol. St. Comm. 24, 747, 1977.
5. S. Roth. Appl. Phys. 15, 1, 1978.
6. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman Phys. Rev. B, 6, 2285, 1972.
7. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R. G. Mains Phys. Rev. Lett. 25, 368, 1970.
8. J. N. Wertheim, P. H. Schmidt, Y. Yafet Phys. Rev. Lett. 37, 919, 1976; B. Batlogg, A. Schlegel, P. Wachter; "J. Physique" 37, Colloque, C4, Suppl. N. 10, p. C4-267
9. И. А. Смирнов, В. С. Оскотский. УФН, 124, 241, 1978.
10. О. И. Сумбаев. УФН, 124, 281, 1978.
11. В. А. Шабуров, И. М. Банд, А. И. Грушко и др. ЖЭТФ, 65, 1157, 1973.
12. Campagna M., E. Bucher, G. K. Wertheim, H. D. Longinotti, Phys. Rev. Lett. 33, 165, 1974.
13. R. A. Pollak, F. Holtzberg, J. L. Freeouf, D. Eastman Phys. Rev. Lett. 33, 820, 1974.
14. J. L. Freeouf, D. E. Eastman, W. D. Grobman, Holtzberg, J. B. Torrance Phys. Rev. Lett., 33, 161, 1974.

15. D.K. Wohlleben, B.R. Coles in "Magnetism". ed. Rado G.,
Suhl H., Vol. 5, 3, 1973.

16. G.M. Varma Rev. Mod. Phys. 48, 219, 1976.

17. Редкоземельные полупроводники, текущая библиографическая информация I-6, ФТИ АН СССР, библиотека АН СССР, Ленинград, 1973-1977 г.г.

Рукопись поступила 9-го июня 1978 г.

Ереванский Физический
ИНСТИТУТ
Зал препринтов

Редактор Л.П. Мукаян
Тех. редактор А.С. Абрамян

Заказ 383

ВФ- 03455

Тираж 299

Подписано к печати 6/Х-78г. Формат издания 60x84/16

1,0 уч. изд. л. Ц. 7 к.

Издано Отделом научно-технической информации
Ереванского физического института, Ереван 36, пер. Маркарян 2