

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ Ni-X (X=Al, Si, P)

Шабанова И.Н., Терехова Н.С., Митрохин Ю.С.*

Физико-технический институт УрО РАН, Кирова 132, Ижевск, 426000, Россия

*Удмуртский государственный университет, Университетская 1, Ижевск, 426034, Россия

Для Ni-X (X=Al, Si, P), нты рентгеноэлектронные спектры валентных полос и выполнены расчеты их электронной структуры первопринципным самосогласованным методом зонного расчета линейных маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы в экранированном базисе сильной связи (TB-LMTO-ASA) Получено хорошее согласие структуры рассчитанной кривой плотности состояний с РЭС спектром валентной полосы. Показано, что с ростом числа р-электронов второго компонента уменьшается гибридизация d(Me) и р(X) электронов, увеличивается вероятность d-р резонанса.и возрастает вклад s,p(X) состояний у уровня Ферми.

В работе [1] исследовалось формирование структуры валентных полос систем Fe-X в зависимости от заполнения р-оболочки второго компонента и его концентрации при изменении X(Al, Si, P) по ряду и группе (C, Si, Ge, Sn) с использованием метода РЭС и теоретических расчетов плотности состояний. Было показано, что для систем Fe-X, характерна модель описывающая формирование структуры валентных полос для случая пространственного перекрытия d(Me)-р(X) волновых функций электронов и, следовательно, гибридизации d-р-электронов. При этом в структуре спектров валентной полосы сплава, отражающих распределение плотности d –состояний металла (из-за более чем на порядок большего сечения фотоионизации d-электронов по сравнению с р-электронами) проявляется распределение плотности р-состояний второго компонента.[2].

Сравнение экспериментальных спектров с расчетом показало, что при изменении второго элемента по группе гибридизация d(Fe) и р(X) максимальна для сплава FeSi и уменьшается как с ростом радиуса атома второго компонента, так и с его уменьшением. В случае изменения второго компонента по ряду, уменьшение гибридизации d(Fe) и р(X)-плотности состояний связано с увеличением числа р-электронов второго компонента [2]

Применение этой модели дает возможность исследовать степень гибридизации d-электронов переходного металла с р-электронами второго компонента.

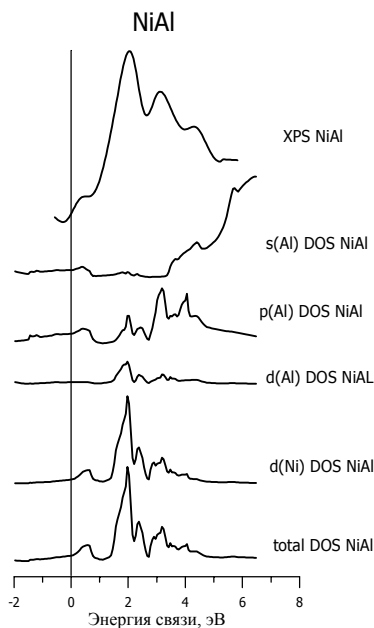
В настоящей работе исследовалось формирование структуры валентной полосы в системах Ni-X, т.е. когда имеет место более сильная локализация d-оболочки матрицы. С целью исследования зависимости формы валентной полосы от заполнения р-оболочки второго компонента и его концентрации второй компонент изменялся по ряду X=Al, Si, P. Изучались системы: NiAl, NiSi, NiP.

1. Методика исследований.

Рентгеноэлектронные спектры получены на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре [3]. Для получения чистой поверхности образцов применялась механическая чистка (вольфрамовой щеткой) в вакууме $10^{-9} - 10^{-10}$ торр. во время снятия спектров до полной очистки, определяемой по Ni2p, O1s, C1s – спектрам внутренних уровней. В теоретических исследованиях использовался метод TB-LMTO-ASA (первопринципный самосогласованный метод зонного расчета линейных мaffin-tin орбиталей в приближении атомной сферы в экранированном базисе сильной связи) в скалярно-релятивистском приближении для расчета полной и парциальной плотностей электронных состояний систем [4].

2. Результаты исследований.

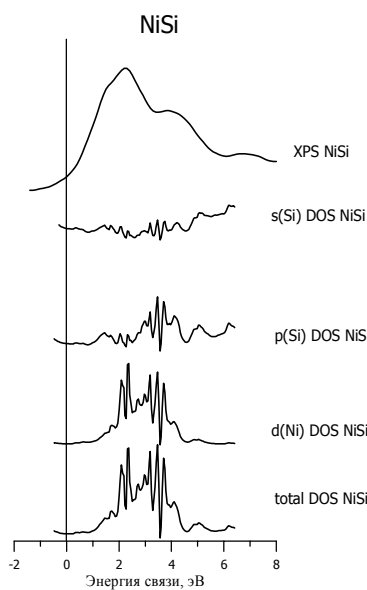
У Ni по сравнению с Fe [1] d-оболочка близка к заполнению, поэтому формирование структуры валентных полос в зависимости от числа р-электронов второго компонента для систем Ni-X претерпевает значительные изменения.



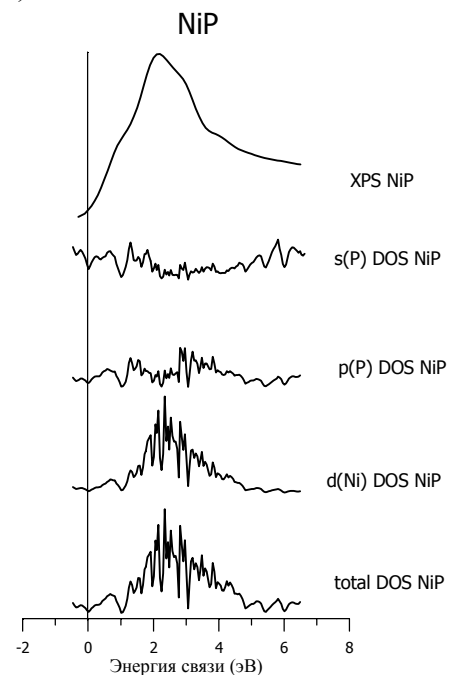
На рис.1 приведены экспериментальные данные и зонные расчеты парциальной и полной плотностей состояний для NiAl. Можно видеть, что максимальная плотность d – состояний Ni по сравнению с чистым Ni сдвинулась от E_f более чем на 1.5эВ. Это можно объяснить заполнением d-оболочки Ni [5]. Об этом же свидетельствуют незначительные сдвиги внутренних уровней Ni2p в сторону больших энергий связи, а Al2s – в сторону меньших энергий связи. Сравнение расчетов парциальной плотности p-состояний Al и d-состояний Ni показывает хорошее совпадение тонкой структуры, что указывает на сильную гибридизацию d(Ni) и p(Al) электронов. Значительный вклад в гибридизацию дают d-состояния Al. Обращает на себя внимание тот факт, что в системе NiAl у E_f преобладают p состояния Al в отличие от FeAl, где у E_f более значителен вклад d состояний Fe. Это объясняется следующим образом: заполнение d-оболочки Ni

и, следовательно, усиление ее локализации приводит к d-p резонансу [5] в результате которого p-состояния расщепляются d-состояниями Ni и сдвигаются к E_f .

На рис.2 приведены теоретические и экспериментальные результаты исследования для системы NiSi. Область распределения плотности d состояний Ni можно разбить на две: первая (от 1 до 2.5эВ.) слабо перекрывается с p-состояниями Si, максимум d(Ni)-состояний сдвинут на 2.0 эВ от E_f и попадает на минимум p(Si)-состояний, что характерно для d-p резонанса [6]. Состояния второй области– (от 2.5 до 5эВ.) участвуют в d(Ni) – p(Si) гибридизации. Сравнение полученных данных для NiSi с системой FeSi показывает, что для NiSi у E_f более значительный вклад дают p(Si) состояния, что связано с наличием d-p резонанса.



На рис.3 приведены результаты исследования для систем NiP. В системе NiP максимум плотности d-состояний Ni сдвинут на расстояние более 2.5эВ от E_f , но в отличие от системы NiAl максимум плотности d-состояний Ni попадает на середину распределения p-состояний P, это приводит к более сильному расщеплению p-состояний P на две области сильно локализованной d-оболочкой Ni за счет d-p резонанса [6]. При этом p состояния сдвигаются ближе к E_f , т.е. область у E_f преимущественно p-подобна незначительная гибридизация d(Ni)- с p(P) имеет место в области более 3эВ. Таким образом, перенос заряда между атомами Ni и X и доля ионной



составляющей в химической связи растет с увеличением числа электронов второго компонента от Al к P.

Следовательно, в системах Ni-X с увеличением р-электронов второго компонента или его концентрации увеличивается заполнение d-оболочки Ni за счет р-состояний второго компонента, максимум плотности d-состояний сдвигается от E_f . Следовательно, увеличивается локализация d-оболочки Ni и вероятность резонансного взаимодействия d(Ni) и р(X) состояний, что и приводит к расщеплению р(X) состояний и возрастанию их вклада у E_f . С увеличением числа р-электронов второго компонента уменьшается гибридизация d(Ni) и р(X).

3. Заключение.

Таким образом, для случая Ni-X, в отличие от системы Fe-X [1], характерна другая модель формирования структуры спектра валентной полосы: модель р-d-резонанса, т.е. взаимодействия валентных электронов р-элементов с d-электронами металлов с заполненными или близкими к заполнению их d-оболочками при образовании ими соединений, сплавов и твердых растворов [6]. Модель качественно объясняет различные наблюдаемые проявления взаимодействия состояний: энергетические сдвиги, расщепление подзон, смешивание состояний различной симметрии или, наоборот, выталкивание р-состояний из энергетического промежутка, занимаемого d-полосой в зависимости от взаимного энергетического расположения d и р-подзон. Эта модель описывает формирование валентной полосы систем металл-металлоид для Ni-X.

Таким образом, имеют место две модели для описания формирования структуры спектров валентных полос систем Fe-X, Ni-X: случай сильных межатомных взаимодействий в результате d(Me)-р(X) гибридизации, к которым относится система Fe-X [1], и случай d-р резонанса [6] при сильной локализации d состояний металла к которым относится система Ni-X. Гибридизация d(Ni) и р(X) уменьшается с ростом числа р-электронов второго компонента.

Выводы.

1. Для металла с d оболочкой близкой к заполнению (Ni) наблюдается сдвиг максимума плотности d состояний от E_f связанный с заполнением d-оболочки. Локализация d оболочки металла приводит к d-р резонансу и расщеплению плотности s,р(X) состояний.

2. С увеличением числа р электронов второго компонента увеличивается вероятность резонансного взаимодействия d(Ni) и р(X) состояний и возрастает вклад р(X) состояний в полную плотность состояний у E_f . Увеличение числа р-электронов в валентной полосе второго компонента приводит к уменьшению ковалентной составляющей в химической связи за счет гибридизации d(Me) –р(X) и ослаблению межатомного взаимодействия.

4. Список литературы

1. I.N.Shabanova, V.I.Kormilets, N.S.Terebova "XPS-studies of the electronic structure of Fe-X (X = Al, Si, P, Ge, Sn) systems" J.Electron Spectroscopy 114-116 (2001) 609-614
2. Шабанова И.Н.. ФММ, т.79, вып.6, №.6,79, (1995г)
3. И.Н.Шабанова, В.П.Сапожников, В.Я.Баянкин. ПТЭ, №5, 38, (1975)
4. O.K.Andersen, Z. Pavlovsku, O. Jepsen // J. Phys. Rev. B. -1986, -34, -№8, -p.5253.
5. С.В.Власов, Э.П.Домашевская, А.Г.Нармонеv, Г.Г.Попов, О.В.Фарберович, Ю.А.Юраков. Металлофизика 1987, 9, 3,97,

Подписные подписи

Рис.1. Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы и зонные расчеты парциальных и полной плотности состояний системы NiAl

Рис.2. Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы и зонные расчеты парциальных и полной плотности состояний системы NiSi

Рис.3. Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы и зонные расчеты парциальных и полной плотности состояний системы NiP