



УДК 538.915

П. К. Ніколюк, А. В. Ющенко, В. А. Стасенко, В. Я. Ніколайчук

### Дегібридизація в сполуках $RAl_2Si_2$

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Б. Молодкіним)

*Теоретично розглянуто явище дегібридизації для інтерметалічних ізоструктурних сполук ряду  $RAl_2Si_2$  ( $R$  – Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb). Показано фізичну природу виникнення  $\delta$ -подібного піка, величина якого пропорційна кількості вузлів ( $N$ ), утворених структурними елементами  $R$ –Si. У порівнянні з одиначною домішкою величина  $\delta$ -подібного піка зростає в  $N$  разів. Це зумовлено тим, що орбіталі  $R$ –Si відіграють роль електронних дефектів, періодично розташованих у межах всієї кристалічної решітки. Проведені експериментальні й теоретичні дослідження показали високу ступінь кореляції та самоузгодженості, що дозволяє розглядати атомні зв'язки  $R$ –Si як своєрідні електронні дефекти, сильно збурюючи електронну систему сполук ряду  $RAl_2Si_2$ . Таке збурення проявляється у виникненні інтенсивних резонансних піків електронних станів, які формуються у валентній зоні досліджуваних інтерметалідів в результаті дії дегібридизаційного фактора.*

Дослідженню явища дегібридизації присвячена дана робота, яка має узагальнюючий характер і спрямована на систематизацію отриманих результатів. В інтерметалічних ізоструктурних сполуках ряду  $RAl_2Si_2$  ( $R$  – Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb) такий феномен описаний у наукових публікаціях [1–3], в яких отримано і зіставлено в єдиній енергетичній шкалі  $K\beta_{1,x}$ -й  $L_{2,3}$ -смуги емісії Si й Al. Рентгенівські емісійні смуги Al й Si у сполуках  $ErAl_2Si_2$ ,  $GdAl_2Si_2$  й  $EuAl_2Si_2$ , що зіставлені в єдиній енергетичній шкалі за допомогою рентгеноелектронних даних, ілюструє рис. 1. У вказаних сполуках спостерігаються специфічні трансформації емісійних смуг обох компонентів, але особливо  $L_{2,3}$ -смуг Al. Характерною особливістю є те, що вказані смуги складаються з інтенсивних високо- і низькоенергетичних піків (піки А та С див. на рис. 1), розділених глибоким мінімумом. При цьому виявляється, що має місце точний збіг максимумів  $SiK\beta_{1,x}$ -смуг (маркер В див. на рис. 1) з мінімумами розділених  $AlL_{2,3}$ -смуг (як правило,  $L_{2,3}$ -спектри Al в сполуках різного роду характеризуються монотонним розподілом інтенсивності з лише одним максимумом [4]). Треба зауважити, що при дослідженні сполук рентгеноспектральним та рентгеноелектронним методами в електронно-енергетичних діаграмах зазвичай спостерігається більше або менше виражена гібридизація електронних станів — прояв електронних станів одного компонента сполуки в спектрах

© П. К. Ніколюк, А. В. Ющенко, В. А. Стасенко, В. Я. Ніколайчук, 2014

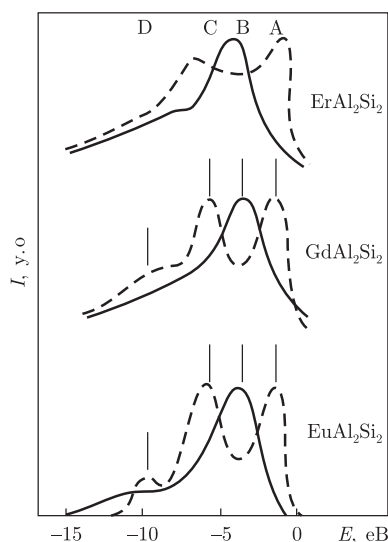


Рис. 1. Електронна структура валентної зони сполук ряду  $RAl_2Si_2$  ( $R$  — Er, Gd, Eu), що ілюструє явище дегібридації:  $SiK\beta_{1,x}$  — смуга емісії (суцільна лінія);  $AlL_{2,3}$  — смуга (пунктир).

Смуги зіставлені в єдиній енергетичній шкалі за рентгеноелектронними даними. Маркерам А, В, С й D сполуки  $ErAl_2Si_2$  відповідають вертикальні мітки над спектрами сполук  $GdAl_2Si_2$  та  $EuAl_2Si_2$

іншого. Наприклад, фундаментальне дослідження Є. О. Жураковського по бінарних силіцидах і германідах [4] показує в спектрах сполук різного роду тільки гібридаційні ефекти. Так само аналогічна ситуація спостерігається в роботах [5–7]. Отже, в нашому випадку ми маємо справу з особливою, специфічною ситуацією.

Дегібридація — антипод гібридації. Фізична суть дегібридації в тому, що гібридна  $K\beta_{1,x}$ -смуга Si є енергетично стійкою і тому не утворює хімічних зв'язків з Al, а навпаки, спричиняє розділення  $s(d)$ -станів цього металу ( $L_{2,3}$ -смуга), внаслідок чого з'являються інтенсивні низько- й високоенергетичні резонанси на його  $L_{2,3}$ -смугах, що розділені мінімумом, на який припадає центр мас  $K\beta_{1,x}$ -смуги кремнію.

Явище має ряд важливих наслідків. По-перше, спостерігається енергетичне зміщення — як в низько-, так і у високоенергетичний бік — електронних станів  $s(d)$ -симетрії Al під впливом енергетично стійких електронних станів Si. По-друге, густина електронних станів на рівні Фермі сполуки сильно зростає [2]. По-третє, різких змін зазнають фізичні властивості таких об'єктів [1–3].

Роль гібридних енергетично стійких станів відіграють двоцентрові валентнозв'язуючі орбіталі типу  $(3spd)_{Si}-(4f5d6s)_R$  [2, 3], наявність яких власне і спричиняє енергетичну стійкість гібридної  $SiK\beta_{1,x}$ -смуги. Тут слід відзначити, що між елементами сполук типу  $RAl_2Si_2$  має місце як гібридація типу  $R-Si$ , так і її антипод — дегібридація: між орбіталями  $R-Si$ , з одного боку, та Al — з іншого.

Таким чином, явище дегібридації є фактично проявом сепарації валентних орбіталей у складних (багатокомпонентних) сполуках, де електровід'ємності хоча б двох компонентів істотно різняться, що приводить до формування стійких електронних конфігурацій між двома елементами з різко відмінними електровід'ємностями  $\chi$  (у даному випадку максимальна різниця  $\chi$  має місце якраз для Si й R). Третій компонент з проміжним значенням  $\chi$  (у даному випадку Al) якраз і проявляє тенденцію до сепарації електронних станів. Власне тому в даному випадку можна говорити про дегібридаційно-гібридаційні ефекти.

Теоретична модель явища дегібридизації детально описана в статті [8], де на прикладі купратних сполук розроблений математичний апарат такого феномена. Зауважимо, що явище має універсальний характер, оскільки проявляється як у сполуках різного компонентного складу, так і різних структурних типів [8].

Застосувавши алгоритм [8], для густини електронних станів  $g(E)$  в околі рівня Фермі матимемо:

$$g(E) = g_0(E) + N\delta(E - E_L), \quad (1)$$

де  $g_0(E)$  — густина електронних станів у незбуреному стані;  $E_L$  — енергія локалізованого  $\delta$ -подібного резонансного піка,  $N$  — кількість вузлів, утворених структурними елементами  $R$ -Si.

З формули (1) випливає, що в порівнянні з одиначною домішкою, величина  $\delta$ -подібного піка зростає в  $N$  разів. Це обумовлено тим, що орбіталі  $R$ -Si відіграють роль електронних дефектів, періодично розташованих у межах всієї кристалічної решітки і збурюючих валентну електронну систему сполуки.

Отримані в серії робіт як експериментальні, так і теоретичні результати [1–3, 8] підтверджують факт зростання густини електронних станів в області прифермієвських енергій. Описані особливості можуть мати широкий спектр наслідків, тому що спричиняють зміни в густині станів в зоні прифермієвських енергій. Останні, як відомо, істотно впливають на кінетичні, магнітні, калориметричні, надпровідні та інші властивості сполук, що визначаються структурою розподілу та заселеністю саме прифермієвських електронних рівнів. Дослідження в даному напрямі надзвичайно перспективні, тому що дають ключ для синтезу нових матеріалів на основі алгоритму, вказаного вище. Сформулюємо цей алгоритм у компактному вигляді: *для отримання сполук з різко аномальними властивостями необхідно синтезувати матеріали, що містять у своєму складі як мінімум три компоненти з різко відмінними величинами електровід'ємностей.*

1. Ніколюк П. К. Явище дегібридизації електронних станів в сполуках  $\text{SmAl}_2\text{Si}_2$  та  $\text{EuAl}_2\text{Si}_2$  // *Металлофиз. новейш. технологии.* – 2001. – **23**, № 1. – С. 27–33.
2. Ніколюк П. К. Дегібридизація в сполуках  $\text{GdAl}_2\text{Si}_2$  та  $\text{ErAl}_2\text{Si}_2$  // Там же. – 2001. – **23**, № 8. – С. 1111–1116.
3. Ніколюк П. К., Зузяк П. М., Мартинюк В. Д. та ін. Дегібридизація в сполуках  $\text{TbAl}_2\text{Si}_2$  та  $\text{YbAl}_2\text{Si}_2$  // Там же. – 2002. – **24**, № 11. – С. 1477–1482.
4. Жураковський Е. А., Францевич И. Н. Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов. – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 46–299.
5. Jarlborg T., Barbiellini B., Markiewicz R. S., Bansil A. Different doping from apical and planar oxygen vacancies in  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  and  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ : First principles band structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 2012. – **86**. – P. 235111.
6. Jacobs T., Catterve S. O., Motzkau H. et al. Electron-tunneling measurements of low- $T_C$  single-layer  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+\delta}$ : Evidence for a scaling disparity between superconducting and pseudogap states // *Ibid.* – 2012. – **86**. – P. 214506.
7. Plonka N., Kemper A. F., Graser S. et al. Tunneling spectroscopic for probing orbital anisotropy in iron pnictides // *Ibid.* – 2013. – **88**. – P. 174518.
8. Ніколюк П. К., Ніколайчук В. Я., Дзись В. Г. та ін. Явище дегібридизації в купритах // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 5. – С. 104–109.

Вінницьке регіональне відділення  
Українського Союзу промисловців  
і підприємців України

Надійшло до редакції 10.12.2013

П. К. Николук, А. В. Ющенко, В. А. Стасенко, В. Я. Николайчук

### Дегибридизация в соединениях $RAl_2Si_2$

*Теоретически рассмотрено явление дегибридизации для интерметаллических изоструктурных соединений ряда  $RAl_2Si_2$  ( $R$  – Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb). Показана физическая природа возникновения  $\delta$ -образного пика, величина которого пропорциональна количеству узлов ( $N$ ), образованных структурными элементами R–Si. По сравнению с единичной примесью величина  $\delta$ -образного пика возрастает в  $N$  раз. Это обусловлено тем, что орбитали R–Si играют роль электронных дефектов, периодически расположенных в пределах всей кристаллической решетки. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали высокую степень корреляции и самосогласованности, что позволяет рассматривать атомные связи R–Si как своеобразные электронные дефекты, сильно возмущающие электронную систему соединений ряда  $RAl_2Si_2$ . Такое возмущение проявляется в возникновении интенсивных резонансных пиков электронных состояний, формирующихся в валентной зоне изучаемых интерметаллидов в результате действия дегибридизационного фактора.*

P. K. Nikolyuk, A. V. Yushchenko, V. A. Stasenko, V. Ya. Nikolaichuk

### Dehybridization in $RAl_2Si_2$ compounds

*The theoretical consideration of the dehybridization phenomenon for intermetallic isostructural compounds of the  $RAl_2Si_2$  ( $R$  – Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb) row has been performed. The physical nature of the occasion of a  $\delta$ -like hump, value of which is proportional to the number of lattice sites  $N$  formed by R–Si structural elements, is clarified. In comparison with a single admixture, the value of  $\delta$ -like hump is more by  $N$  times. This is caused by that the orbitals R–Si play the role of electronic defects, which are periodically located in the frame of the crystal. The performed theoretical and experimental investigations show a great degree of correlation and self-consistency. This gives possibility to view R–Si bonds as specific electronic defects, which strongly perturb the electronic system of  $RAl_2Si_2$  compounds. Such perturbation is displayed in arising the intense resonance humps of electronic states, which are formed in the valence zone of the intermetallids under study as a result of the dehybridization factor action.*