

В. В. НЕМОШКАЛЕНКО, В. Г. АЛЕШИН, Ю. Н. КУЧЕРЕНКО,
Л. М. ШЕЛУДЧЕНКО

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВАХ Pd — Ag

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 28 III 1974)

В последние годы рентгеновская электронная спектроскопия (р.э.с.) стала одним из эффективных методов исследования электронных состояний в кристаллах. Можно считать установленным, что р.э.с. позволяет получать достоверные данные о ходе плотности состояний в валентной зоне переходных и благородных металлов, диэлектриков и полупроводников. При сопоставлении полученных с высоким разрешением распределений по энергиям фотоэлектронов с расчетами плотности состояний для металлов — золота ⁽¹⁾, алюминия ⁽²⁾, платины ⁽³⁾, диэлектриков и полупроводников — кремния, германия, GaAs, GaSb, GaP, ZnSe, InSb, CdTe ^(4, 5) отмечается хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Следовательно, при высоких энергиях возбуждения ($\hbar\omega > 1000$ эв) вероятность перехода является монотонной функцией энергии.

Электронные спектры сплавов исследованы в гораздо меньшей степени, чем спектры чистых металлов и соединений. Первые работы ⁽⁶⁻⁸⁾, посвященные изучению электронных спектров неупорядоченных бинарных сплавов переходных и благородных металлов, показали, что *d*-состояния обеих компонент сплава являются локализованными, даже если *d*-состояния чистых компонент сплава имеют близкие значения энергий связи. Электронная спектроскопия позволила наиболее прямым путем показать существование в сплавах *d*-резонансов, характерных для чистых переходных металлов, и тем самым отсутствие обобществления в сплавах *d*-электронов. Сильная локализация *d*-состояний обеих компонент сплава и отсутствие заметной гибридизации позволяет предположить, что в сплавах вероятность перехода, возможно, уже играет существенную роль. Вероятность перехода может, вследствие различия ее значений для чистых компонент, заметно отличаться по величине для энергетических областей валентной зоны сплавов, в которых преимущественно сосредоточены состояния того или иного компонента. Однако характерные особенности хода плотности состояний будут переданы в электронном спектре.

Несмотря на достигнутые успехи в понимании электронной структуры многих чистых металлов, электронная структура сплавов известна в гораздо меньшей степени. Основные теоретические затруднения анализа неупорядоченных систем возникают из-за отсутствия в них периодичности потенциала. Поэтому при рассмотрении неупорядоченных систем в одноэлектронном приближении необходимо делать не только обычные в одноэлектронных методах упрощения, связанные с выбором одноэлектронного потенциала каждого из компонент сплава, но и с нахождением решения получающегося одноэлектронного уравнения Шредингера.

Одним из успешно развиваемых в последнее время методов решения уравнения Шредингера является метод когерентного потенциала ^(9, 10), который заключается в решении уравнений многократного рассеивания в приближении, когда кристалл заменяется эффективной средой, выбирае-

мой таким образом, чтобы замена на n -м узле этой среды атомом не приводила к дальнейшему рассеиванию после осреднения. Плотность состояний электронов в валентной зоне бинарных неупорядоченных сплавов можно вычислить, используя плотности состояний чистых компонент⁽¹⁰⁾. Для нахождения плотности состояний электронов чистых компонент используют, обычно, известные методы расчета энергетического спектра: ПШВ, функции Грина, ОПВ. Плотность состояний чистых компонент оп-

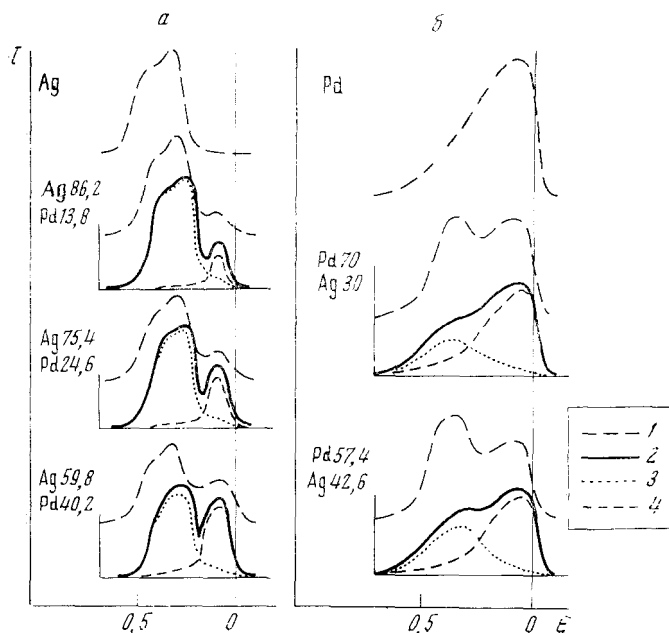


Рис. 1. Рентгеновские электронные спектры (1) и плотность состояний электронов (2-4) в валентной зоне сплавов Pd-Ag с большим содержанием серебра (а) и палладия (б). 2 - плотность состояний; 3 - локальная плотность состояний серебра, 4 - палладия

ределяется этими методами с некоторой ошибкой, вызванной неопределенностью в выборе одноэлектронного потенциала, и поэтому вычисленная плотность состояний электронов в сплавах также будет содержать ошибки из-за неточности определения плотностей состояний чистых компонент.

В данной работе для вычисления плотности d -состояний электронов в системе сплавов Pd-Ag использованы плотности состояний палладия и серебра, найденные из электронных спектров⁽⁶⁾. Это позволяет оценить применимость метода когерентного потенциала для описания электронной структуры сплавов и провести сопоставление вычисленной плотности состояний с рентгеновскими электронными спектрами, полученными в работе⁽⁶⁾.

Система сплавов Pd-Ag благоприятна для вычислений плотности состояний методом когерентного потенциала, поскольку эти элементы являются соседями в периодической системе элементов и поэтому можно приближенно считать, что недиагональные матричные элементы $d-d$ -блока в гамильтониане являются трансляционно-инвариантными. В плотность состояний чистых палладия и серебра вносит вклад и плотность s -электронов, которая по величине гораздо меньше плотности d -электронов. В принятом полуэмпирическом методе вычислений плотности состояний мы пренебрегаем также отличием в плотности состояний e_g - и t_{2g} -компонент. При вычислении плотности состояний сплавов Pd-Ag было использовано экспериментальное значение $\delta=0,09$ ридберг.

Вычисленная в работе плотность электронных состояний представлена на рис. 1. Для расчета плотности состояний сплавов с большим процентным содержанием серебра использовалась плотность состояний чистого серебра, а палладия — плотность состояний чистого палладия. Как видно из рисунков, вычисленная плотность состояний позволяет описать эффекты, связанные со сплавлением. Прежде всего следует отметить, что при малых концентрациях палладия в сплавах (13,8 и 24,6%) состояния, соответствующие палладию, проявляются на кривой плотности состояний сплавов в виде бесструктурного наплыва, расположенного между максимумом, связанным с d -состояниями серебра и уровнем Ферми. Вычисления показывают, что примесная зона палладия в сплавах имеет лоренцевскую форму.

Плотность состояний чистого серебра имеет два максимума и с ростом концентрации палладия структура этой части полосы становится все более размытой. При больших концентрациях палладия часть полосы, соответствующая серебру, становится бесструктурной. Уровень Ферми в сплавах определяли, считая, что в полосе серебра находится 10 d -электронов, а в полосе палладия — 9 d -электронов. Возможен и другой выбор чисел заполнения, например, 9,5 d -электронов для серебра и палладия, что существенно не изменило бы положения уровня Ферми в сплавах. Вычисленная в работе ⁽¹¹⁾ плотность состояний электронов сплава с 15% содержания палладия хорошо согласуется с нашими результатами.

Как видно из рис. 1, структура вычисленной плотности состояний находится в качественном согласии с ходом распределения фотоэлектронов по энергии. В экспериментальном результате находят отражение и концентрационные изменения в структуре плотности состояний. С увеличением концентрации палладия наблюдается заметное изменение энергетического расстояния между двумя максимумами, характеризующими часть полосы, соответствующую чистому серебру. Так, у чистого серебра энергетическое расстояние между максимумами равно 1,6 эв, а в сплаве с содержанием палладия 70% — 0,6 эв. Величина спин-орбитального взаимодействия для чистого серебра сравнительно небольшая, и поэтому можно считать, что наличие двух максимумов в плотности состояний чистого серебра связано в основном с особенностями структуры d -зон, а не с спин-орбитальным расщеплением d -состояний.

Сильное изменение энергетического расстояния между двумя максимумами, характерными для чистого серебра, обнаружено также в работе ⁽¹²⁾ при изучении сплавов серебра с алюминием. Подтверждается экспериментом и существование плоской вершины в энергетической области, характерной для чистого палладия в сплаве с содержанием палладия 70%, и отсутствие ее при меньших концентрациях палладия. Однако соотношения между величинами максимумов, соответствующих чистому серебру и чистому палладию, в кривых плотности состояний и распределении электронов по энергиям различны. Как видно из сопоставления экспериментальных кривых и кривых плотности состояний электронов, сечение фотонионизации для d -электронов серебра приблизительно в 1,5 раза больше, чем для d -электронов палладия. Сравнение плотности электронных состояний сплавов с локальными плотностями состояний позволяет утверждать, что плотность состояний в области энергий, характерной для чистого серебра, определяется в основном локальной плотностью состояний серебра, а для палладия — локальной плотностью состояний палладия. Поэтому и ход распределения фотоэлектронов по энергиям в отдельных областях энергетического спектра в значительной степени определяется локальными плотностями состояний серебра или палладия.

Таким образом, использование плотностей состояний электронов палладия и серебра, полученных из электронных спектров, позволило доста-

точно точно определить плотность валентных состояний в неупорядоченных бинарных сплавах Pd—Ag и интерпретировать их электронные спектры.

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
26 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. A. Shirley, Phys. Rev., v. B5, 4709 (1972). ² Y. Baer, G. Busch, Phys. Rev. Lett., v. 30, 280 (1973). ³ S. Kowalczyk, L. Ley et al., Phys. Lett., v. 41A, 455 (1972). ⁴ J. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev., v. B8, 2786 (1973). ⁵ В. Г. Алешин, Плотность состояний электронов в кристаллах с решеткой типа сфалерита, Препринт ИМФ АН УССР 73.10, Киев, 1973. ⁶ V. V. Nemoshkalenko, A. I. Senkevich et al., Phys. Stat. Sol., v. 56, 771 (1973). ⁷ J. Hedman, M. Klasson et al., Phys. Scripta, v. 4, 1 (1971). ⁸ V. V. Nemoshkalenko, V. G. Aleshin, A. I. Senkevich, Solid State Commun., v. 13, 1069 (1973). ⁹ B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. E. Ehrenreich, Phys. Rev., v. 175, 747 (1968). ¹⁰ S. Kirkpatrick, B. Velicky, H. Ehrenreich, Phys. Rev., v. B1, 3250 (1970). ¹¹ G. M. Stocks, Intern. J. Quant. Chem., v. 5, 533 (1971). ¹² J. C. Fuggle, L. M. Watson et al., Solid State Commun., v. 13, 507 (1973).