

Iwan D. Szczerba, Bogdan M. Jacyk, Andrzej O. Stosyk

Struktura elektronowa galidów miedzi

Związki z układu Cu-Ga zajmują szczególne miejsce, ponieważ pasma d czystych składników są praktycznie całkowicie obsadzone i znajdują się w stosunkowo dużej energetycznej odległości. Należy zatem prześledzić zmianę struktury pasma walencyjnego w zależności od stężenia składników i ustalić, jak zmieniają się stany d miedzi i galu. Oprócz tego, analiza widm różnych serii obu składników pozwoliłaby wyjaśnić powstawanie stanów rezonansowych p-d miedzi, który występuje w związkach R-Cu-Si (P) [1–2]. W układzie Cu-Ga wiadomo o czterech związkach międzymetalicznych, których struktura elektronowa nie była dotychczas zbadana [3].

Metoda syntezy i atestacja stopów nie różnią się od tych, które były opisane w [4]. Widma wewnętrznych poziomów składników i pasma walencyjne stopów otrzymano za pomocą rentgenowskiego fotoelektronowego spektrometru IEE-15 firmy „Varian”. Ze źródła fotonów była wybrana linia $MgK\alpha$ z energią 1253,6 Dv. Oczyszczenie powierzchni próbek przeprowadzono jonami argonu. Rozdzielczość spektrometru wynosiła 0,9 eV, a dokładność wyznaczenia położenia maksimum – 0,1 eV.

Na rysunkach 1–4 pokazano widmo pasma walencyjnego stopów z układu Cu-Ga, a w tabeli 1 – energie wiązania wewnętrznych elektronów.

Przekrój fotojonizacji elektronów o symetrii d dla miedzi i galu jest dużo większy niż w przypadku elektronów s i p, więc maxima A i E odzwierciedlają głównie rozdział gęstości d miedzi i galu z energią wiązania odpowiednio 3 eV i 18 eV.

W związku Cu_3Ga rozkład stanów d podobny jest do czystej miedzi (rys. 1). Wraz ze zmniejszaniem się stężenia miedzi obserwuje się znaczącą zmianę półszerokości pasma elektronów d miedzi (tab. 1).

Taką zmianę parametru pasma d miedzi i jego przesunięcie w kierunku wyższych energii wiązania można wyjaśnić zwiększaniem się odległości między atomami miedzi. Wskutek tego zmniejsza się przekrywanie stanów d miedzi i 3d-stany stają się lepiej lokalizowane, co towarzyszy zwiększeniu energii wiązania elektronów d miedzi. Podobną sytuacją obserwowano w trójskładnikowych związkach RCu_2Si_2 [1].

Tab. 1. Energie poziomów Cu i Ga w związkach układu Cu-Ga

	Cu ₂ p _{3/2}	Ga ₂ p _{3/2}	Ga ₃ p _{3/2}	Cu ₃ p _{3/2}	Położenie, eV		Półszerokość, eV	
					A	E	A	E
Cu	932,3	-	-	75,0	2,2		3,0	1,7
Cu ₃ Ga	932,3	1116,2	103,5	74,5	2,5	17,9	2,9	1,6
Cu ₉ Ga ₄	932,6	1116,7	103,7	74,7	2,8	18,2	2,7	1,7
CuGa	932,8	1116,5	104,0	74,9	2,8	18,2	2,6	1,7
CuGa ₂	933,1	1116,5	104,0	75,2	3,2	18,3	2,3	1,7
Ga	-	1116,4	103,5	-	-	18,3	-	-

Szerokość pasma d galu, jak i jego energetyczne położenie nie ulegają istotnym zmianom, tzn. pozostają one takie same jak w czystym galu.

Niezmienniczość rentgenospektralnych parametrów pasma L α galu, które odzwierciedlają rozkład gęstości d (przejścia 3d \rightarrow 2p) w wypełnionej części pasma walencyjnego pokazuje niewielki udział elektronów d w wiązaniach chemicznych.

Pasmo K $\beta_{2,5}$ w związkach galu, jak i w galu czystym, jest pozbawione subtelnej struktury, co jest związane z dość dużą szerokością skanującego poziomu (2eV). W przeciwieństwie do metali przejściowych 3d, w galu pasmo K $\beta_{2,5}$ składa się z dwóch wyraźnie rozdzielonych podpasem K β_2 i K β_5 . Odległość energetyczna między nimi wynosi około 15 eV. Spektrum K β_5 odzwierciedla rozdział stanów d galu i wraz ze zmianami jego parametrów może zostać obliczony udział elektronów 3d w wiązaniu chemicznym. W galidach miedzi maksimum spektrum K β_5 maleje w kierunku niskich energii, co prowadzi do wzrostu energetycznego przekroczenia funkcji falowych elektronów p i d galu.

Połączenie pasma GaK $\beta_{2,5}$ z rentgenowskim fotoelektronowym widmem elektronów walencyjnych (XPS – *X-ray photoelectron electron spectroscopy*) wykazało, że maksimum rozkładu stanów p galu znajduje się energetycznie niżej maksimum A. Dlatego pojawienie się osobliwości B w związkach CuGa i CuGa₂ należy przypisać znacznemu wkładowi elektronów p w rentgenowskie widmo elektronów walencyjnych.

Po niskoenergetycznej stronie pasma CuK $\beta_{2,5}$ w Cu₉Ga₄ obserwowany jest satelita K β'' , który jest genetycznie związany ze stanami 4p Ga. Obliczenia i eksperyment wykazały, że dla halidów metali przejściowych zewnętrzne poziomy s Ga są rozmieszczone w dolnej części pasma walencyjnego. Brak satelity w przypadku związku Cu₃Ga można wytłumaczyć niższym stopniem hybrydyzacji elektronów s galu i elektronów p miedzi. Odbywa się to wskutek zmiany w najbliższym otoczeniu atomów miedzi. Związek Cu₃Ga posiada taką strukturę krystaliczną, że dla wszystkich atomów liczba koordynacyjna wynosi 12, a w najbliższym otoczeniu atomu Cu znajduje się 9 atomów Cu i 3 atomy Ga. Przejściu od Cu₃Ga do Cu₉Ga₄ towarzyszą znaczące zmiany w koordynacji atomów. W Cu₉Ga₄ liczba atomów galu w pierwszej strefie koordynacyjnej atomów miedzi jest dwa razy większa niż w Cu₃Ga, co przyczynia się do zwiększenia hybrydyzacji elektronów s galu i części elektronów p miedzi. Otrzymane wyniki badania struktury elektronowej miedzi pozwalają wysnuć

pewne wnioski odnośnie do budowy ich pasma walencyjnego. Poziom Fermiego w badanych związkach przypada na minimum gęstości elektronowej. Przylegająca do niego strefa charakteryzuje się wysoką gęstością stanu d miedzi, których maksimum przesuwają się w kierunku niskoenergetycznej części pasma walencyjnego wraz ze wzrostem zawartości galu. Na ten sam obszar przypada maksimum gęstości energii p miedzi (pasma $\text{CuK}\beta_2$). Pasma o energii wiązania 7eV formują stany p galu, których wkład w natężenie widma CuGa i CuGa_2 jest zauważalny. Najgłębiej w paśmie walencyjnym jest położony stan d galu (18eV). Pokrywanie się maksimum pasm $\text{L}\alpha$ Ga i Cu z położeniami A i E w widmach fotoelektronowych potwierdza wcześniejszą interpretację.

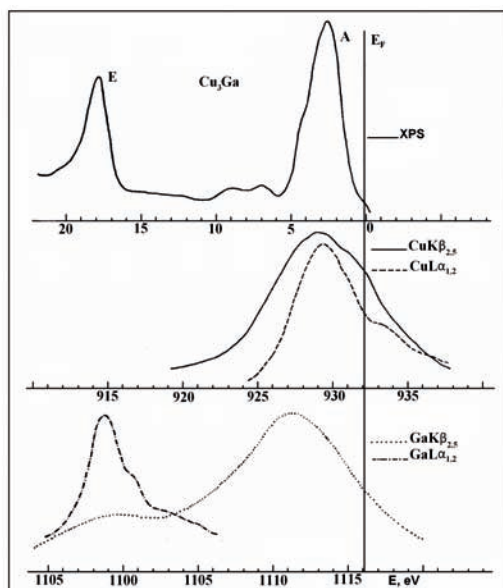
W czasie gdy szerokość pasma d Ga w galidach pozostaje bez zmian, szerokość pasma d miedzi zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia galu. Zwężenie pasma d miedzi, które również jest spowodowane zmniejszeniem dyspersji w związku ze zmniejszeniem liczby koordynacyjnej atomów miedzi, prowadzi do podobnego maksimum stanów d. Widmo pasma d czystej miedzi, które było otrzymane z wysoką rozdzielczością, ma skomplikowaną strukturę. Wiadomo, że pole krystaliczne rozszczepia pasmo d miedzi i dzieli go na dwa podpasma e_g - i - t_{zg} , które prawie całkowicie pokrywają się. Stwierdzenia niektórych autorów, że w stopach miedzi podpasma te mieszają się w różnych kierunkach, co prowadzi do zmniejszenia całkowitej szerokości pasma d, nie jest wystarczająco uzasadnione. Szerokość pasma d miedzi zmniejsza się nie z powodu przesunięcia podpasem, lecz na skutek zwężenia podpasem.

W związkach z układu Cu-Ga pasma d Cu i Ga są przesunięte w kierunku wyższej energii w porównaniu z pasmem d czystych pierwiastków. Warto zauważyć, że wykryte przesunięcia głównych maksimum pasma walencyjnego galidów miedzi bardziej prawidłowo należałoby interpretować z uwzględnieniem oddziaływania walencyjnych elektronów składników oraz wielkością przesunięcia poziomu Fermiego, ponieważ to ostatnie wynika z różnicy w wielkości pracy wyjścia (φ) czystych składników i jest on opisany liniową zależnością pomiędzy wartościami φ_{Cu} .

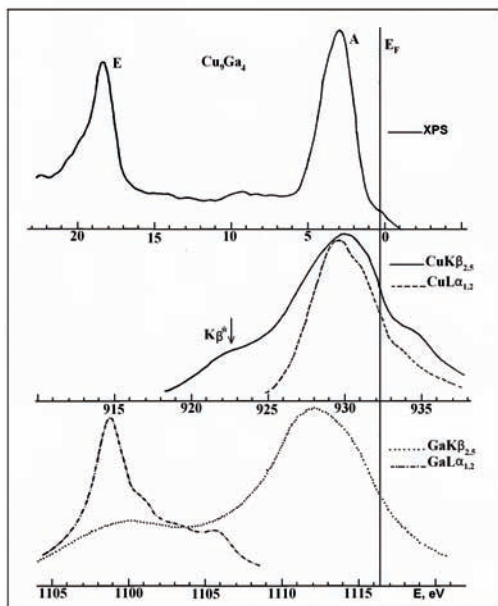
W związku CuGa_2 pasmo d miedzi jest przesunięte w kierunku wyższych energii powyżej 1eV w stosunku do czystej miedzi. Wiadomo, że pomiar transferu ładunku za pomocą przesunięcia poziomów wewnętrznych powłok atomów jest wyjątkowo trudny, w związku z koniecznością uwzględnienia zależności relaksacji i ekranowania od składu związków.

Można jednak znaleźć pewne prawidłowości w zmianie energii głębokich poziomów elektronowych miedzi i galu, które są przedstawione w tabeli 1. We wszystkich związkach przesunięcie poziomów miedzi i galu odbywa się w kierunku większych energii wiązania. Należy zauważyć, że bardziej aktywną stroną w tym procesie są atomy miedzi.

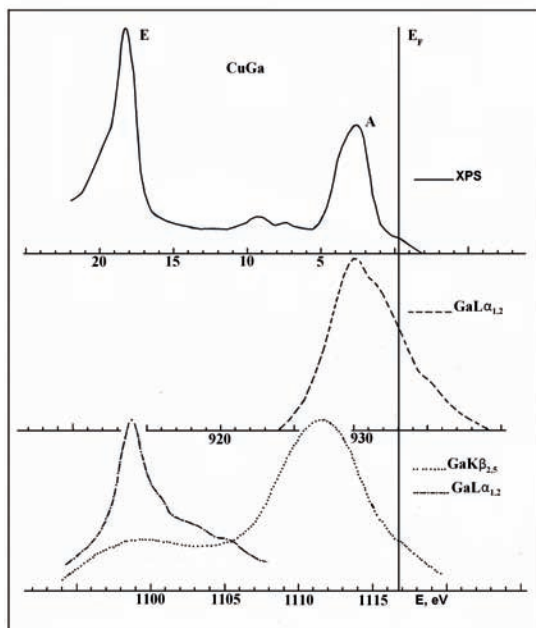
Brak minimum na podpaśmie $\text{K}\beta_2$ galu w stopach miedzi prowadzi do wniosku, że rezonans stanów p-d jest charakterystyczny dla związków RCuSi i RCu_2Si_2 , a w galidach miedzi nie występuje. Oczywistym powodem tego jest brak zbieżności pomiędzy maksimum pasma d miedzi i pasma p galu.



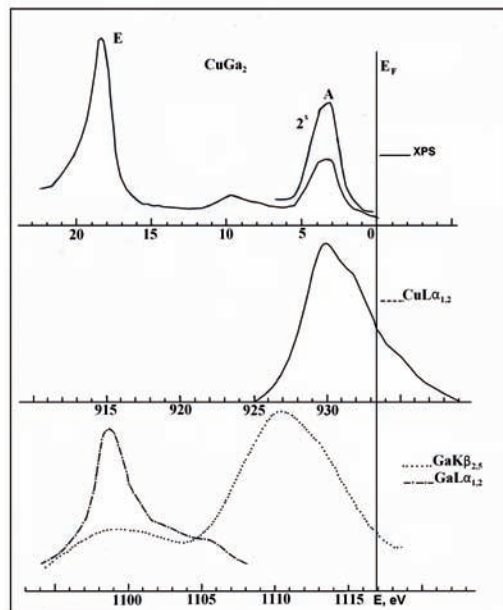
Rys. 1. Widmo rentgenowskie Cu i Ga w Cu_3Ga



Rys. 2. Widmo rentgenowskie Cu i Ga w Cu_9Ga_4



Rys. 3. Widmo rentgenowskie Cu i Ga w CuGa

Rys. 4. Widmo rentgenowskie Cu i Ga w CuGa₂

Literatura

- [1] Shcherba I.D., Antonov V.M., Kotur B.Ya., *Electronic structure of RM_2Si_2* , J. of Alloys and Compounds, 242, 1996, s. 58–63
- [2] Shcherba I.D., Antonov V.M., Telychyn I.M. et. al., *Electronic structure of YM_2P_2 ($M=Ni, Ru, Pd$) compounds*, J. of Alloys and Compounds, 286, 1999, s. 56–60
- [3] Gryn Yu., *Gallidy*, Lwów 1992, s. 253
- [4] Gorelenko Yu., Matviishyn R., Shcherba I., Pavlyuk V., Serkiz R., *Crystal structure, electron structure and physical properties of RM_5Si_3 compounds, $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$; $M = Ni, Co$* , Chem. Metals and Alloys, 2009, nr 2, s. 18–24

Electronic structure of copper gallides

Abstract

The article describes the structure of the valence band of Cu-Ga bonds and fixed effects closest to the crystallographic structure of these X-ray emission spectra of copper and gallium. Correlation was found between hybridization of the s-electrons of gallium and filled d states of copper.

Keywords: X-ray emission spectroscopy, electron structure, copper

Andrzej O. Stosyk
Lwowski Narodowy Uniwersytet im. Ivana Franko
Lwów, Ukraina

Bogdan M. Jacyk
Uniwersytet Leśnej Technologii
Lwów, Ukraina

Iwan D. Szczerba
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Instytut Techniki
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków