

مساهمة إلكترونات $Tb4f$ و $Co3d$ في عصابة تكافؤ البلورة $TbBaCoO_3$

الدكتور صلاح الدين نور الدين*

الدكتور عمار صارم**

(تاريخ الإيداع 11 / 3 / 2012. قُبِلَ للنشر في 21 / 5 / 2012)

□ ملخص □

تم استخدام مطيافية الإصدار الضوئي التجاوبي لاختبار مساهمة إلكترونات $Co 3d$ و $Tb 4f$ إلى البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ في البلورة $TbBaCoO_3$. وتم قياس تجاوب نوع فانو بطاقة إشعاع لتطابق الانتقالات الضوئية $Co 3p \rightarrow 3d$ و $Tb 4d \rightarrow 4f$. وتم تحديد منحنيات توزيع الطاقة المطابقة لعصابة تكافؤ البلورة من أجل طاقة إشعاع $h\nu$ عند $60eV$ (التجاوب $Co 3p \rightarrow 3d$) و $155eV$ (التجاوب $Tb 4d \rightarrow 4f$). وجدت المساهمة الرئيسية من إلكترونات $Co3d$ المشاركة في القمة الرئيسية عند طاقة $5.5 eV$ تحت حافة عصابة التكافؤ. كما لوحظ مساهمة من إلكترونات $Tb 4f$ عند طاقة $9.3 eV$ تحت حافة عصابة التكافؤ.

الكلمات المفتاحية: الإصدار الضوئي التجاوبي، الناقلية الفائقة، البلورات $TbBaCoO_3$

*مدرس - قسم العلوم الأساسية - كلية هندسة تكنولوجيا المعلومات والاتصالات - جامعة تشرين - طرطوس - سورية.

** أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Tb4f and Co3d Electrons Contribution to The Valence Band of Tbbaco₃ Crystal

Dr. Salah Elddine Nuor Elddine*
Dr. Ammar Sarem**

(Received 11 / 3 / 2012. Accepted 21 / 5 / 2012)

□ ABSTRACT □

Resonant Photoemission Spectroscopy was used to investigate the contribution of Co3d and Tb4f electrons to the electronic structure of the valence band of TbBaCoO₃ crystal. The Fano type resonance tuned to the Co 3p→3d and Tb 4d→4f transitions was measured. The Energy Distribution Curves corresponding to the valence band of the crystal were determined for radiation energies $h\nu$ in the region of 60eV (Co3p→3d resonance) and 155eV (Tb4d→4f resonance). The main contribution of Co 3d electrons was found in the main valence band peak located at 5.5 eV below the valence band edge. The contribution of Tb4f electrons was found at the binding energy 9.3 eV below the valence band edge.

Keyword: Resonant Photoemission, Superconductors, TbBaCoO₃ Crystals

*Assistant Professor, Department of Essential Science, Faculty of Technology Engineering of Information and Communication, Tishreen University, Tartous, Syria.

**Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

مقدمة:

كرس في الآونة الأخيرة قدر كبير من الاهتمام للبلورات فائقة الناقلية في درجات الحرارة المنخفضة، كونها تملك خصائص غير متوقعة كمجموعة جديدة من المواد ويرجع ذلك أساساً إلى آثارها الشاذة. وتم مؤخراً تحضير بلورات بأبعاد منخفضة (بعد واحد أو بعدين) وبنيات فائقة (superstructures)، وقد أبدى الدارسون لبلورات البيروفسكايت (perovskite) من النوع $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ و $LaNiO_{3-\delta}$ اهتماماً كبيراً بها؛ بسبب خواصها المغناطيسية المميزة. وهذا يتعلق ببنيتها البلورية غير المألوفة، التي تتألف من سلاسل مرتبة سداسياً من CoO_6 ، على امتداد الاتجاه c . وأن المسافة $Co-Co$ على طول هذا المحور c هو أقصر بكثير من المسافة بين هذه السلاسل، وبذلك تعطي طابع بنية قوية من بعد واحد، حين أن الترتيب الثلاثي من هذه السلاسل يؤدي إلى بنية سداسية [1-3].

حضرت البلورات $TbBaCoO_3$ المستخدمة في هذه الدراسة من كميات صغيرة من التريبوم Tb والباريوم Ba والمركب CoO_3 . وإن نتائج استخدام ظاهرة الإصدار الضوئي التجاوبي لدراسة أثر ميزات عصابة التكافؤ المكونة من العناصر O و Ba و Tb و Co تعرض لأول مرة. فهي بالتالي ستسمح بتحديد هوية المساهمات الذرية في عصابة التكافؤ. ومثل هذه المعطيات ستقارن مع دراسات مشابهة للبنية الإلكترونية الموجودة في المراجع المختلفة.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى دراسة البنية الإلكترونية للبلورة $TbBaCoO_3$ باستخدام ظاهرة الإصدار الضوئي التجاوبي (تجاوب من نوع فانو) وتحديد مساهمة الإلكترونات $Co\ 3d$ و $Tb\ 4f$ في عصابة التكافؤ بهدف الحصول على بعض المعطيات الجديدة حول البنية الإلكترونية.

طرائق البحث ومواده:

تمت تنمية العينات $TbBaCoO_3$ في معهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو من خلال منظومة التتمية بطريقة بريدجمان المعدلة. حضرت البلورات على شكل مستو أملس سطحها $5 \times 5\ mm$ وبسماكة $1.5-2\ mm$. تم الحصول على السطوح النظيفة من خلال تلميع العينات بشكل جيد حتى تأخذ شكل مرآة مستوية. بعد إدخال العينات إلى غرفة التحضير تفرغ الجملة في شروط الخلاء العالي عند ضغط أساسي $10^{-10}\ Torr$. بعد ذلك تقذف العينات بأيونات الأرجون المسرعة لمدة ساعة بجهد $600V$ وتيار $20\ \mu A$. عند الانتهاء من هذه العملية تسخن العينات إلى درجة حرارة 256° لمدة نصف ساعة. هذه الطريقة لمعالجة سطح العينات تؤدي إلى إعادة بناء السطح في مقاطع معينة بحدود $1 \times 1\ mm^2$.

تنتقل العينات إلى حجرة التحليل لقياس الإصدار الضوئي لعصابة التكافؤ والسويات اللبية العليا من أجل طاقات فوتون مختلفة. فإذا احتوى طيف الإصدار الضوئي على خط طيفي إضافي مرافق فإن هذا يدل على وجود إشابات غير ضرورية على السطح يجب التخلص منها بإعادة قذف سطح البلورات بأيونات الأرجون والتسخين حتى نحصل على النتيجة المطلوبة.

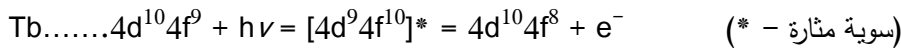
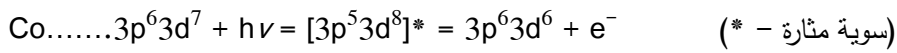
إن أطيايف الإصدار الضوئي التجاوبي من نوع فانو (منحنيات توزيع الطاقة $EDC - Energy$) ($Distribution\ Curves$) هي في الحقيقة انعكاس توزيع الطاقة الكلية لكثافة السويات الإلكترونية، لأن طيف الإصدار يشكل مجموع الأطيايف الموافقة لزاويا إصدار مختلفة. وتكون الزاوية بين الناظم على سطح العينة ومحور

المحلل 45°، بينما زاوية القبول توجد ما بين 36° و 48° بالنسبة لهذا المحور. أخذت قياسات منحنيات توزيع الطاقة في مجال الطاقة $h\nu$ بقرب الانتقالات التجاوبية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية الفراغية في مجال طاقة فوتون - 10 eV بطاقة فصل في المجال بين 150 و 300 meV. وقد تم الحصول على هذه الأشعة من الموقع E1، Flipper II من السنكروترون الحلقي في HASYLAB - DESY، الذي يعتبر منبعاً للإشعاع الكهروضوئي المستمر في مجال واسع من الطاقة بدءاً من الأشعة تحت الحمراء وحتى الأشعة السينية القاسية. ومن أجل معلومات أوسع يمكن الاطلاع على المراجع [4, 5].

النتائج والمناقشة:

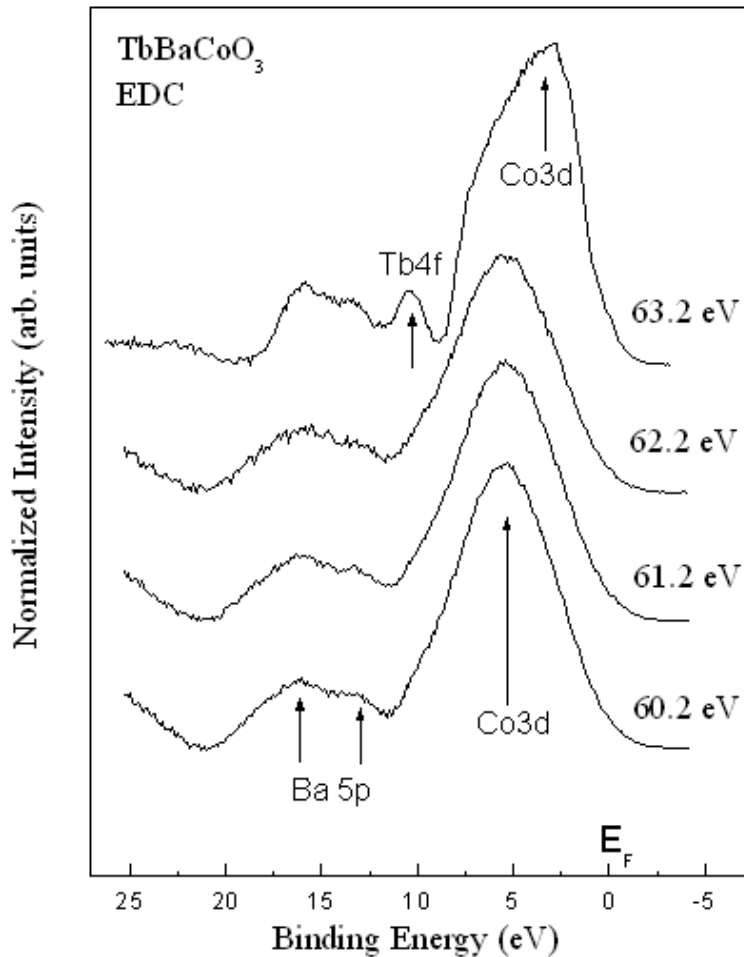
تم التركيز في دراسة الإصدار الضوئي للبلورات TbBaCoO₃ على منحنيات توزيع الطاقة (EDC) المقاسة من أجل عصابة التكافؤ. حددت طاقة الانتقال الضوئي $Co3p \rightarrow 3d$ بالقيمة 60 eV، في حين من أجل الانتقال الضوئي $Tb 4d \rightarrow 4f$ بالقيمة 155 eV.

من أجل دراسة البنية الألكترونية لعصابة التكافؤ والتغيرات التي تطرأ عليها من جراء إشابة البلورة بذرات معدن انتقالي أو ذرات معدن ترابي نادر، كرسيت في الآونة الأخيرة جهود كبيرة لفهم أفضل لعملية الإصدار الضوئي التجاوبي من نوع فانو كأداة لتحديد مساهمات الألكترونيات المدارية في البنية الألكترونية لعصابة التكافؤ. ففي اختبارات الإصدار الضوئي التجاوبي يتم توليف وضبط طاقة الفوتون نسبياً لتوافق حافة الامتصاص الضوئي للانتقالين $Co 3p \rightarrow 3d$ أو $Tb 4d \rightarrow 4f$. ومن أجل هذه الطاقة تكون الأيونات مثارة بشكل انتقائي وموضعي. والتجاوب نوع فانو هو نتيجة للتداخل بين عملية الإصدار الضوئي المباشر، على سبيل المثال الكترونات $Co 3d$ ، والسويات المنفصلة للانتقالين $Co 3p \rightarrow 3d$ أو $Tb 4d \rightarrow 4f$ يليها تفكك فائق السرعة كوستر-كرونيج (Coster-Kronig decay). إن استرخاء الأيونات المثارة Co أو Tb يؤدي إلى انبعاث الكترونات إضافية، ويمكن التعبير عنهما من خلال صيغة مبسطة:



يبين الشكل (1) أطيايف منحنيات توزيع الطاقة (EDC) لعصابة التكافؤ في درجة حرارة الغرفة عند طاقات فوتون $h\nu$ في منطقة التجاوب $Co 3p \rightarrow 3d$. نظمت الأطيايف في الشكل وفقاً لتدفق الفوتونات الواردة. يظهر الشكل العام للطيف أن عصابة التكافؤ عريضة (حوالي 10 eV)، ويمكن أن نتوقع مساهمات من السويات $Co3d$ و $Ba5p$ و $Tb 4f$. إن الفرق الطاقوي بين السويتين $Co3p$ و $Co3d$ تساوي إلى 60 eV [5]، لذلك مساهمة سويات الكوبالت Co في كثافة سويات عصابة التكافؤ يمكن أن يختبر باستخدام التجاوب $Co 3p \rightarrow 3d$ عند هذه القيمة، على الرغم من أن المقطع العرضي هو أقل بكثير من التجاوب $Tb 4d \rightarrow 4f$. نلاحظ في الشكل (1) أن التغيرات الطيفية في منطقة التجاوب $Co 3p \rightarrow 3d$ ضعيفة جداً، وأنها بالكاد تكون ملحوظة في منحنيات توزيع الطاقة لعصابة التكافؤ. إذ يبين أنه من أجل طاقات فوتون 60.2 eV و 61.2 eV و 62.2 eV، توجد ذروة عريضة متمركزة عند القيمة 5.5 eV على حين من أجل طاقة فوتون 63.2 eV تكون التغيرات الطيفية في منطقة التجاوب أكثر وضوحاً وأن القمة الرئيسية الأولى تتمركز عند 3.16 eV وتظهر بجانبها قمة إضافية عند القيمة 10.46 eV. كما تظهر منحنيات توزيع الطاقة في الشكل (1) وجود قمتين عند القيمتين 13.23 eV و 16.12 eV على التوالي.

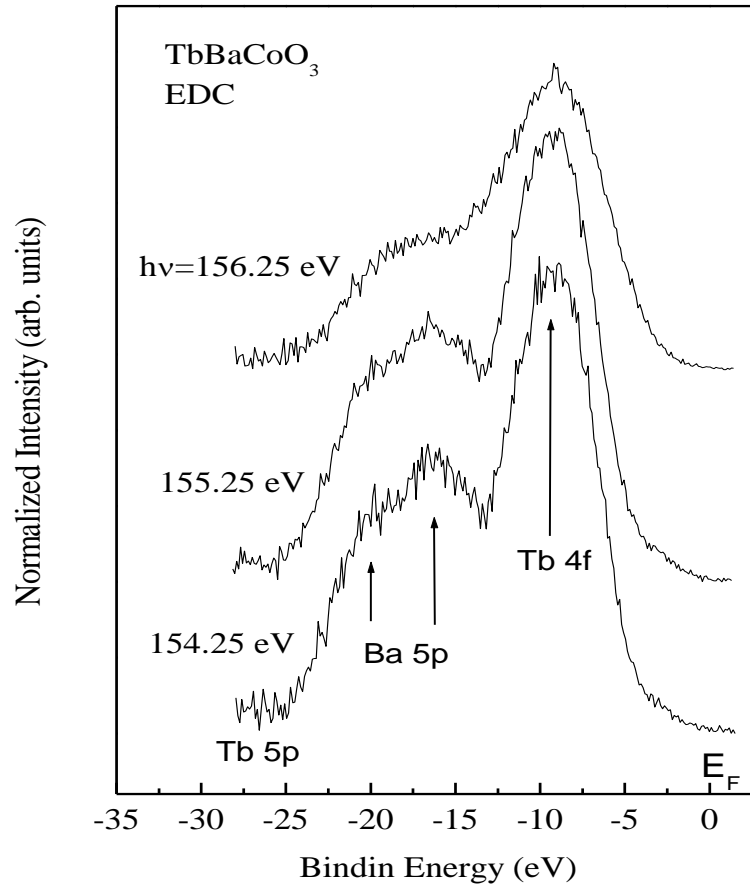
إن وجود السويات $Co3d$ بقرب حافة عصابة التكافؤ قد تم التأكد منها تجريبياً من أجل عدة أنصاف نواقل مثل $ZnCoS$ [6] و $CdCoSe$ [7]. وقد وجد أن السويات الألكترونية للكوبالت توجد بقرب حدود عصابة التكافؤ عند طاقة 0.8 eV تحت سوية فرمي وفي داخل هذه العصابة عند طاقة 3.5 eV . كما بين Takubo وزملاؤه [8] عند دراسة الإصدار الضوئي التجاوبي للبلورة $TbBaCo_2O_{5.5}$ ، أن البنية عند الطاقة 1.5 eV هي مساهمة المدارات $Co3d$ المهجنة مع المدارات $O\ 2p$ إلى كثافة السويات الكلية وأنها توجد بقرب حرف عصابة التكافؤ. وهذا ما يتفق مع نتائجنا في الإصدار الضوئي التجاوبي للبلورة $TbBaCoO_3$ ، إن مساهمة الإلكترونات $Co\ 3d$ المشاركة في عصابة التكافؤ للبلورة $TbBaCoO_3$ عند طاقة ارتباط مساوية 3.16 eV القمة الرئيسية الأولى لكثافة سويات التكافؤ. كما نتوقع أن تكون القمة الصغيرة عند طاقة ارتباط 10.46 eV هي مساهمة $Tb4f$ في كثافة سويات عصابة التكافؤ. إضافة إلى ذلك، يمكن أن نؤكد أن قمتين عند القيمتين 13.23 eV و 16.12 eV هي مساهمة السويات $Ba5p$ في عصابة التكافؤ (انشطار سبين-مدار، تقريباً 3.09 eV)، وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة في النشرات [8-11].



الشكل (1). طيف الإصدار الضوئي التجاوبي لمنطقة تكافؤ البلورة $TbBaCoO_3$ من أجل طاقات فوتون عند منطقة التجاوب $Co\ 3p \rightarrow 3d$.

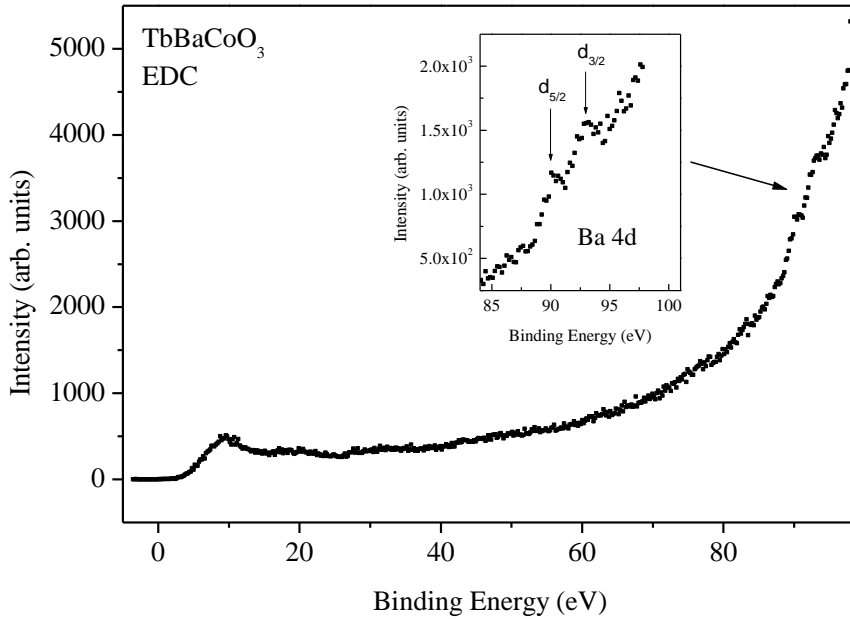
إن مجموعة منحنيات توزيع الطاقة EDC المبينة في الشكل (2) تتوافق تماماً مع منطقة عصابة التكافؤ للبلورة TbBaCoO₃. نظمت الأطياف في الشكل وفقاً لتدفق الفوتونات الواردة. وقد تم قياسها من أجل قيم مختلفة من $h\nu$ (154.25 eV، 155.25 eV و 156.25 eV) الواقعة عند منطقة الانتقال الضوئي Tb 4d→4f. إن البنية في المجال 5-12 eV مكونة بشكل رئيسي من مساهمة الالكترونات Tb 4f. وإن القمتين اللتين تقعان عند طاقتي ارتباط 16.25 eV و 20.5 eV تتوافقان تماماً مع السويات Ba5p، بالإضافة إلى ذلك توجد قمة صغيرة عند القيمة 26 eV يمكن نسبها إلى البنية الذرية متعددة السويات Tb5p. لوحظت ميزات مشابهة في نتائج الإصدار الضوئي التجاوبي للبلورة DyBaCo₂O_{5+δ} [9]. فقد تبين أن مساهمة الإلكترونات Dy4f في عصابة التكافؤ تظهر عند طاقة ارتباط 9 eV، مع وجود مساهمة من السويات Dy5p عند الطاقة في المجال 20-27eV [9]. كما بين Takubo وزملاؤه [8] عند دراسة الإصدار الضوئي التجاوبي للبلورة TbBaCo₂O_{5.5}، إن مساهمة السويات 4f في كثافة سويات عصابة التكافؤ تتركز عند الطاقة 8-10 eV. وهذا ما يتفق مع نتائجنا، ونتوقع أن تكون الذروة العظمى الأولى عند طاقة ارتباط 9.3 eV هي مساهمة Tb4f في كثافة سويات عصابة التكافؤ. وأن السوية الأرضية لعنصر التريبوم Tb هي 4f⁸ في البلورة TbBaCoO₃. إضافة إلى ذلك، يمكن أن نؤكد أن القمة عند القيمة 26 eV هي مساهمة السويات Tb5p في عصابة التكافؤ. أيضاً إن التجاوبات المبينة في الشكل (2) عند طاقتي ارتباط 16.25 eV و 20.5 eV يمكن نسبهما إلى السويات Ba5p (انشطار سبين-مدار، تقريباً 4.25eV)، وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة في النشرات [8-11].

لوحظ أنه في كلا الشكلين (1) و (2)، لا يوجد تجاوب عند البنية بقرب طاقة فرمي E_F (حوالي 1-2eV) من سويات طاقة الارتباط المنخفضة. وأنه لا يوجد أي مساهمة للإلكترونات 4f ضمن عدة الكترونات فولت بقرب سوية فرمي. هذه البنية لوحظت من قبل Takubo وزملائه [8]، ومن قبل Flavell وزملائه [9]، وهي على الأرجح مكونة من المدارات Co3d المهجنة مع المدارات O2p. يمكننا أن نؤكد أن البنية عند الطاقة 1-2eV في البلورة TbBaCoO₃ هي عصابة تهجين Co 3d - O 2p.



الشكل (2). طيف الإصدار الضوئي التجاوبي لمنطقة تكافؤ البلورة $TbBaCoO_3$ من أجل طاقات فوتون عند منطقة التجاوب $Tb\ 4d \rightarrow 4f$.

عند تعيين ميزات عصابة التكافؤ، علينا أن نبدأ بتحديد المساهمات من الطبقة المدارية الخارجية للعنصر Ba في منطقة عصابة التكافؤ للبلورة $TbBaCoO_3$. يبين الشكل (3) طيف الإصدار الضوئي لعصابة التكافؤ والسويات اللبية Ba4d. إن السويات اللبية $Ba_{5/2}$ و $Ba_{3/2}$ هما عند طاقتي ارتباط 90eV و 93eV على التوالي. يشير شكل السويات اللبية Ba4d إلى أن طيف هذه البلورة يأخذ مجاًلاً ضيقاً [8,9]. وهذا ما يتفق مع نتائج Ruckman وزملائه [10] عند دراسة الإصدار الضوئي التجاوبي لمنطقة عصابة تكافؤ البلورة $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$. فقد بينوا أن السويتين اللبيتين $Ba_{5/2}$ و $Ba_{3/2}$ تحدثان عند طاقتي ارتباط 89.4eV و 92.1eV، على التوالي. نستطيع أن نوكد من نتائجنا أن السوية Ba4d لا تشارك في تشكيل عصابة التكافؤ عند طاقات قريبة من طاقة فرمي إنما عند طاقات بعيدة.



الشكل (3). طيف الإصدار الضوئي لعصابة التكافؤ والسويات اللبية Ba4d.

الاستنتاجات والتوصيات:

تم اختبار البنية الإلكترونية للبلورة TbBaCoO₃ بواسطة تطبيق الإصدار الضوئي التجاوبي- نوع فانو من أجل الانتقاليين الضوئيين Co3p→3d و Tb4d→4f لتحديد مساهمة الكترونات Co3d و Tb4f في عصابة التكافؤ. وقد وجد:

- أن مساهمة الكترونات الكوبالت Co3d في عصابة التكافؤ كذروة رئيسية تقع عند 5.5eV من أجل طاقات فوتون 60.2 eV و 61.2 eV و 62.2 eV، في حين من أجل طاقة فوتون 63.2 eV تلاحظ تغيرات طفيفة في منطقة التجاوب وأن القمة الرئيسية الأولى تتركز عند طاقة فوتون 3.16eV.
- وأن مساهمة الكترونات التريببوم Tb4f في عصابة التكافؤ تكون عند طاقة ارتباط 9.3eV. كما توجد قمة صغيرة عند طاقة ارتباط 26 eV هي مساهمة للسويات Tb5p في عصابة التكافؤ.
- وأنه توجد عند كلا التجاوبيين Co3p→3d و Tb4d→4f مساهمة للسويات Ba5p في عصابة التكافؤ عند قيم مختلفة من طاقات الارتباط .

• وأنه لا يوجد تجاوب واضح عند البنية بقرب طاقة فرمي E_F من سويات طاقة الارتباط المنخفضة. وأن البنية (حوالي 1-2eV) هي تهجين السويات Co3d مع السويات O2p وهي مساهمة في كثافة السويات الكلية وأنها توجد بقرب حرف عصابة التكافؤ. كما أنه لا يوجد أي مساهمة للكترونات Tb4f بقرب سوية فرمي.

نتوقع لاحقاً إجراء اختبارات إضافية من أجل طاقات فوتون مختلفة أخرى لطيف توزيع الطاقة، والإصدار الإلكتروني من سوية طاقة بدائية معينة، لأن ذلك يسمح بالحصول على معلومات حول علاقة تابع كثافة السويات البدائية والعنصر المصنوفي للانتقال الضوئي بطاقة الفوتونات، ويمكننا ذلك ملاحظة أثر فانو بشكل أوضح.

المراجع:

1. Brouet, V; Yang, W, L, X; Zhou, J; Hussain, Z; Moore, G. R; He, R; Lu, H. D; Shen, X. Z; Laverock, J; Dugdale, B. S; Ru, N; and Fisher, R. I. *Angle-resolved photoemission study of the evolution of band structure and charge density wave properties in RTe₃ (R=Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, and Dy)*. Phys. Rev. B 77, 2008, 235104 (1-16).
2. Starke, K; Hu, Z; Hübinger, F; Navas, E; Kaindl, G; van der Laan, G. *Magnetic circular dichroism in lanthanide 4d-4f giant resonant photoemission: terbium*. Eur. Phys. J. B 12, 1999, 171-178.
3. Toliński, T; Pugaczowa-Michalska, M; Chełkowska G. *Electronic structure and photoemission studies of TbNi₄B*. phys. stat. sol. (b) 242, No. 2, 2005, 474– 478.
4. Fano, U. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Phys. Rev. 124, 1961, 1866–1878.
5. Sonntag, B; Zimmermann, P. *XUV spectroscopy of metal atoms*. Rep. Prog. Phys. 55, 1992, 911-987. van der Laan, G; Goedkoop, B. J; Brookes, B. N. *Magnetic circular dichroism in Tb 3d.4f resonant photoemission*. Phys. Rev. B 59, No. 13, 1999, 8835- 8843.
6. Kopalko, K; Kowalski, B.J; Orłowski, B.A; Mycielski, J; Chab, V. *Photoemission Study of Cd_{1-x}Co_xSe Valence Band electronic structure*. Acta Phys.Pol. A77, 1990, 403-405.
7. Kowalski, B.J; Golacki,Z; Guziewicz, E; Orłowski, B.A; Ghijsen, J; Johnson, R.L. *Resonant photoemission Spectra of ZnCoS Valence Band*. Acta Phys.Pol. A86, 1994, 831-834.
8. Takubo, K; Son, -Y. J; Mizokawa, T; Soda, M; and Sato, M. *Photoemission study of RBaCo₂O_{6-δ} (R=Tb, Nd; δ=0.5, 1.0)*. Phys. Rev. B 73, 2006, 075102 (1-5).
9. Flavell, R. W; Thomas, A. G; Tsoutsou, D; Mallick, A. K; North, M; Seddon, E. A; Cacho, C; Malins, A. E. R; Patel S; Stockbauer, R. L; Kurtz, L.R; Sprunger T. P; Barilo, N. S; Shiryaev, V. S; Bychkov L.G.. *Resonant photoemission of single-crystal RBaCo₂O_{5+δ} (R=Gd, Dy)*. Phys. Rev. B 70, 2004, 224427(1-10).
10. Ruckman, W. M; Di Marzio, D; Jeon. Y; Liang.J; Croft. M; Hegde.S.M. *Resonant photoemission Study of Ba_{0.6} K_{0.4} BiO₃*. Phys. Rev. B 39, 1989, 7359-7362.
11. Zeybek, O. *The Magnetic Behaviour of the Surface and Bulk Components of Tb (0001)Films*. Turk J Phys 29, 2005, 319 - 324.