

УДК 539.26:541.451:546.655+656+663:541.53

©1994

## ОСОБЕННОСТИ ВАЛЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ Ce, Pr И Tb В СМЕШАННЫХ ОКИСЛАХ $Ce_{1-x}(Pr, Tb)_xO_y$ ( $X \leq 0.5$ )

А.Е.Совестнов, В.А.Шабуров, Б.Т.Мелех, И.А.Смирнов,  
Ю.П.Смирнов, А.В.Тюнис, А.И.Егоров

Экспериментально определена валентность Ce, Pr и Tb в смешанных окислах  $Ce_{1-x}(Pr, Tb)_xO_y$  ( $x \leq 0.5$ ), а также в  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $PrO_2$  и  $TbO_2$  методом смещения рентгеновских линий. Обнаружено, что валентность Ce, Pr и Tb в двойных окислах  $InO_2$  практически одинакова ( $m(Ce) = 3.82 \pm 0.01$ ,  $m(Pr) = 3.83 \pm 0.02$  и  $m(Tb) = 3.76 \pm 0.03$ ), что может свидетельствовать о едином механизме формирования нецелочисленной валентности в них. Определена зависимость валентности Pr от числа ионов кислорода в его первой координационной сфере. Обнаружено, что валентность Pr и Tb в смешанных окислах сильно зависит от режима термообработки образцов (меняется от 3 до  $\cong 3.8$ ) и в меньшей степени — от состава, тогда как  $m(Ce) \cong 3.83$  во всех образцах. Такое поведение валентностей Ce, Pr и Tb объясняется локализацией кислородных вакансий только на ионах Pr или Tb. Зависимости валентности Pr и Tb от состава смешанных окислов рассмотрены в рамках моделей с упорядоченностью ближнего порядка, зависящей от режима термообработки образцов. Установлена линейная зависимость параметров решетки окислов Ce, Pr и Tb от их валентности.

В работе [1] обнаружено, что в смешанных окислах (твердых растворах)  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  параметр элементарной ячейки ( $a$ ) зависит от предыстории образца — следует закону Вегарда для образцов сплава  $CeO_2-PrO_2$ , подвергнутых длительному отжигу при  $T = 400 \div 500$  С, и имеет существенно большую величину для образцов, подвергнутых длительному отжигу при  $T = 800 \div 900$  С с последующей закалкой. На основании анализа  $L_{III}$ -спектров поглощения авторы делают вывод, что валентность Ce во всех образцах близка к 4, а валентность Pr близка к 4 в образцах, отжигавшихся при  $T = 400 \div 500$  С, и равна 3 в образцах, отжигавшихся при  $T = 800 \div 900$  С с последующей закалкой. Количественные данные о валентности Ce и Pr в работе отсутствуют.

В данной работе расширен состав смешанных окислов (приготовлены образцы с Tb и чистые окислы  $CeO_2$ ,  $Pr_2O_3$  и  $Pr_6O_{11}$ , которые были подвергнуты тем же термическим процедурам, что и смешанные окислы, а также практически стехиометрический  $PrO_2$ ) и получены количественные данные о валентности редкоземельных элементов в этих образцах.

### 1. Эксперимент

Для определения валентности Ce, Pr и Tb был применен метод смещения рентгеновских линий, ранее использовавшийся нами для исследования электронной структуры (валентности, заселенности 4f-оболочки, заряда иона) редкоземельных элементов в широком классе

соединений, включая соединения с промежуточной (флукутуирующей) валентностью [2]. Как известно, валентность редких земель однозначно связывается с заселенностью  $4f$ -оболочки:  $m = Z_{Ln} - Z_{Xe} - n_{4f}$ , где  $Z_{Ln}$  и  $Z_{Xe}$  — порядковые номера лантаноида и ксенона в периодической системе, а  $n_{4f}$  — заселенность  $4f$ -оболочки. Изменение заселенности  $4f$ -оболочки (т.е. и валентности) лантаноида на единицу приводит к относительно большому (на порядок-два больше, чем для  $5d$ - или  $6s$ -оболочек) отличию энергии (смещению) рентгеновских  $K$ -линий редких земель. Это позволяет определять валентность редких земель с точностью вплоть до  $\approx 0.01$ .

Схема опыта и процедура измерений подробно описаны ранее [2]. Экспериментальная установка представляет собой фокусирующий дифракционный спектрометр, по Кошуа, с двухметровым фокусным расстоянием. Источником возбуждающего излучения служит рентгеновский аппарат РАП-150 с рабочим режимом  $U_a = 140$  кВ и  $J_a = 9$  мА. Образцы представляют собой прессованные таблетки из смеси порошка исследуемого вещества и наполнителя (полиэтилена).

Были измерены энергетические смещения рентгеновских  $K_{\beta 1}$ -линий Се и Рг и  $K_{\alpha 1}$ -линии Тб в исследованных образцах относительно трехвалентных реперных соединений:  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$  и  $\text{TbF}_3$ . Валентность  $m$  редких земель определялась из простого соотношения

$$m = m_0 + \Delta E_{\alpha(\beta)} / \Delta E_{\alpha(\beta)}^{4f},$$

где  $m_0$  — валентность используемого репера;  $\Delta E_{\alpha(\beta)}$  — экспериментальное смещение рентгеновской  $K_{\alpha}$ - или  $K_{\beta}$ -линии для исследуемого соединения относительно репера;  $\Delta E_{\alpha(\beta)}^{4f}$  — экспериментальное или теоретическое смещение тех же рентгеновских линий при изменении заселенности  $4f$ -оболочки (валентности) на единицу. В данной работе калибровочные  $\Delta E_{\alpha(\beta)}^{4f}$  экспериментальные  $\Delta E_{\beta 1}^{4f}(\text{Ce}) = -1724 \pm 14$ ,  $\Delta E_{\beta 1}^{4f}(\text{Pr}) = -1375 \pm 36$  [2],  $\Delta E_{\alpha 1}^{4f}(\text{Tb}) = -598 \pm 13$  меВ.

Исследуемые окислы  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr}, \text{Tb})_x\text{O}_y$  (по-видимому,  $1.5 \leq y \leq 2$ ) были приготовлены из смесей  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  методом прямого индукционного плавления ( $T = 2300 \div 2500^\circ \text{C}$ ) на воздухе в холодном контейнере с последующим быстрым охлаждением [1]. Такие образцы ниже называются закаленными от  $T \approx 2000^\circ \text{C}$ . В зависимости от последующей термообработки твердые растворы, а также «чистые» окислы празеодима  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  были приготовлены еще двух типов: закаленные от  $T = 850^\circ \text{C}$  (отожженные при  $T = 850^\circ \text{C}$  с последующей закалкой) и отожженные (отожженные при  $T = 850^\circ \text{C}$  с последующим медленным остыванием с печью). Был также приготовлен закаленный от  $T \approx 2000^\circ \text{C}$   $\text{CeO}_2$ , который имел темный цвет (в отличие от желтоватого стехиометрического), что свидетельствует о дефиците кислорода [3].

Практически стехиометрические  $\text{PrO}_2$  и  $\text{TbO}_2$  были получены из  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  соответственно методом извлечения трехвалентных состояний горячей уксусной кислотой. Количество кислорода в полученном соединении определялось разложением его в вакууме при плавном

Параметры решеток ( $a$ ) окислов Ce, Pr и Tb с различной термообработкой и валентности лантаноидов ( $m$ ) в них

| Образцы  | $a, \text{Å}$ | $m(\text{Ce})$ | $m(\text{Pr})$ | $m(\text{Tb})$ |
|--|---------------|----------------|----------------|----------------|
| CeO <sub>2</sub>   | 5.408 ± 0.002 | 3.82 ± 0.01    |                |                |
| PrO <sub>2</sub>   | 5.388 ± 0.001 |                | 3.83 ± 0.02    |                |
| TbO <sub>2</sub> *   | 5.220 ± 0.001 |                |                | 3.76 ± 0.03    |
| Закаленные<br>от $T \simeq 2000^\circ \text{C}$                      |               |                |                |                |
| CeO <sub>2</sub>   | 5.410 ± 0.002 | 3.81 ± 0.02    |                |                |
| Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.441 ± 0.002 | 3.84 ± 0.02    | 3.13 ± 0.01    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub> **                | 5.505 ± 0.002 | 3.79 ± 0.02    | 2.99 ± 0.01    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub> **                | 5.363 ± 0.005 | 3.84 ± 0.02    |                | 3.04 ± 0.01    |
| Закаленные<br>от $T = 850^\circ \text{C}$                            |               |                |                |                |
| Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub> | 5.413 ± 0.002 | 3.83 ± 0.01    | 3.45 ± 0.02    | 30.5 ± 0.03    |
| Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.424 ± 0.001 | 3.83 ± 0.01    | 3.34 ± 0.02    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.467 ± 0.002 | 3.83 ± 0.01    | 3.34 ± 0.02    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.346 ± 0.003 | 3.84 ± 0.02    |                | 3.38 ± 0.01    |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 5.469 ± 0.002 |                | 3.50 ± 0.02    |                |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>                                      | 5.465 ± 0.002 |                | 3.51 ± 0.02    |                |
| Отожженные   |               |                |                |                |
| Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub> | 5.396 ± 0.002 | 3.83 ± 0.01    | 3.89 ± 0.03    | 3.76 ± 0.03    |
| Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.403 ± 0.002 | 3.82 ± 0.01    | 3.88 ± 0.03    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.394 ± 0.001 | 3.82 ± 0.01    | 3.80 ± 0.02    |                |
| Ce <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub>                   | 5.340 ± 0.001 | 3.82 ± 0.01    |                | 3.61 ± 0.02    |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 5.463 ± 0.002 |                | 3.55 ± 0.02    |                |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>                                      | 5.466 ± 0.002 |                | 3.52 ± 0.02    |                |

\* Параметр решетки TbO<sub>2</sub> взят из работы [6], смещение  $K_{\alpha 1}$ -линии взято из работы [2].

\*\* Параметры решетки для элементарной ячейки псевдофлюорита, т.е. экспериментальные величины уменьшены в 2 раза.

подъеме температуры. Согласно такому анализу, составы наших двуокисей празеодима и тербия — PrO<sub>1.98</sub> и TbO<sub>1.94</sub>. Результаты по смещениям  $K_{\alpha 1(\beta)}$ -линий Tb для TbO<sub>2</sub> опубликованы ранее [2].

Фазовый анализ, выполненный с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2М (излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$ ), показал, что все образцы имели кубическую кристаллическую структуру типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Исключение составляли закаленные от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$  образцы Ce<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>, рентгенограммы которых отвечали кубической кристаллической структуре, близкой к структуре типа Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. с параметрами решетки вдвое большими, чем для флюорита.

Параметры кристаллических решеток ( $a$ ) исследованных нами окислов приведены в таблице. Для закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$  Ce<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> здесь и далее параметры  $a$  уменьшены в 2 раза, что

соответствует рассмотрению решетки типа  $Mn_2O_3$ , характерной для полупрозрачных окислов редких земель и их сплавов с  $CeO_2$ ; в рамках элементарной ячейки типа псевдофлюорита — кислородно-дефицитная ячейка флюорита [4].

## 2. Результаты

Наши  $CeO_2$  и  $PtO_2$  по параметрам кристаллической решетки такие же, как и литературные [3-6]. Параметры решеток закаленных от  $T = 850^\circ C$  и отожженных образцов  $Pt_2O_3$  и  $Pt_6O_{11}$  практически одинаковы и такие же, как для  $Pt_6O_{11}$  [5,6].

Зависимости параметров решеток смешанных окислов от состава приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что параметры решетки наших закаленных от  $T \approx 2000^\circ C$  образцов  $Ce_{1-x}Pt_xO_y$  практически такие же, как у твердого раствора  $CeO_2-Pt_2O_3$  [4], приготовленного отжигом соответствующих смесей в вакууме. Отсюда следует, что в системе  $Ce_{1-x}Pt_xO_y$  на воздухе (так же как и в вакууме) при температуре, близкой к температуре плавления исходных окислов, содержание кислорода меньше, чем в исходной смеси. Величины параметров решеток для наших отожженных образцов  $Ce_{1-x}Pt_xO_y$  и аналогичных им из [4] (рис. 1, точки 3 и 5 соответственно) в диапазоне  $x \leq 0.7$  ложатся на прямые, отвечающие твердым растворам  $CeO_2-PtO_2$ . Остальные образцы также могут быть отнесены к твердым растворам известных окислов Pt или Tb в  $CeO_2$  (рис. 1, штриховые прямые).

Валентности Ce, Pt и Tb в исследованных окислах приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, во всех окислах валентность Ce в пределах точности измерений одинакова: средневзвешенное значение валентности для всех образцов  $\langle m(Ce) \rangle = 3.83 \pm 0.01$ . Это означает, что в широком диапазоне температур валентность Ce в смешанных окислах такая же, как и в  $CeO_2$  при комнатной температуре ( $m(Ce) = 3.82 \pm 0.01$ ). Частично это подтверждается нашими более ранними прямыми измерениями валентности Ce в  $CeO_2$  при температурах  $T = 77$  и  $1000 K$ :  $m(Ce) = 3.82 \pm 0.02$  и  $3.84 \pm 0.02$  соответственно [7].

Величины валентностей Pt и Tb в их двуокисях практически такие же, как и Ce, ( $m(Pt) = 3.83 \pm 0.02$ ,  $m(Tb) = 3.76 \pm 0.03$ ). Это согласу-

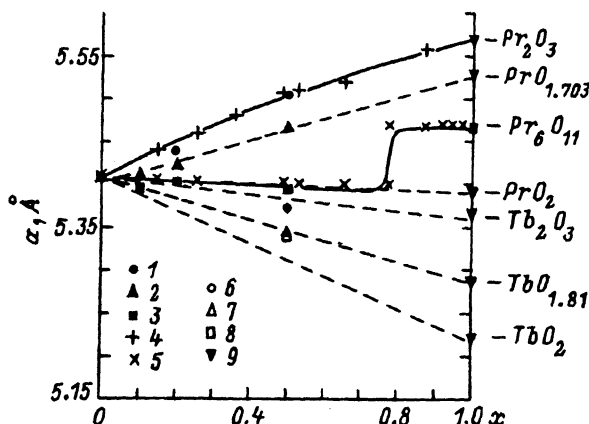


Рис. 1. Зависимости параметров решеток  $a$  от состава  $x$  смешанных окислов  $Ce_{1-x}Pt_xO_y$  (1-3),  $Ce_{1-x}Tb_xO_y$  (5-7) и твердых растворов  $CeO_2-Pt_2O_3$  и  $CeO_2-Pt_6O_{11}$  [4] (4 и 5 соответственно).

1,6 — образцы, закаленные от  $T \approx 2000^\circ C$ ; 2,7 — образцы, закаленные от  $T = 850^\circ C$ ; 3,8 — отожженные образцы; 9 — параметры решеток чистых окислов Pt и Tb [5,6].

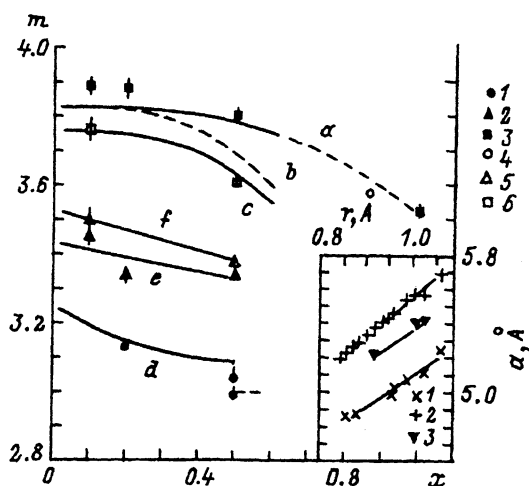


Рис. 2. Зависимости валентности Pr и Tb  $m$  от состава  $x$  смешанных окислов  $Ce_{1-x}Pr_xO_y$  (1-3) и  $Ce_{1-x}Tb_xO_y$  (4-6).

1,4 — образцы, закаленные от  $T \approx 2000^\circ C$ ; 2,5 — образцы, закаленные от  $T = 850^\circ C$ ; 3,6 — отожженные образцы. На вставке — зависимости параметров решетки  $\alpha$  окислов редких земель  $LnO$ ,  $Ln_2O_3$  и  $LnO_2$  (1,2 и 3 соответственно) [5,6] от ионного трехвалентного радиуса  $Ln$  ( $r$ ) [8].

ется со структурными данными — параметры решеток  $LnO$ ,  $Ln_2O_3$  и  $LnO_2$  ложатся на практически параллельные прямые в зависимости от ионного радиуса лантаноида, что характерно для изовалентных соединений редких земель [8] (см. вставку на рис. 2). Близость валентностей Ce, Pr и Tb в их двойных окислах, по-видимому, может свидетельствовать о едином (пока неизвестном; см. [9]) механизме нецелочисленной валентности этих лантаноидов в таких соединениях.

Наиболее стабильным окислом Pr с  $m(Pr) > 3$  является  $Pr_6O_{11}$ . В нем не происходит необратимых изменений ни в валентном состоянии Pr, ни в кристаллической структуре вплоть до  $T \approx 850^\circ C$ . В это соединение переходит  $Pr_2O_3$  при нагревании на воздухе в этом же температурном диапазоне (см. также [4]). Средневзвешенная величина валентности празеодима в  $Pr_6O_{11}$   $\langle m(Pr) \rangle = 3.52 \pm 0.02$ .

Валентности Pr и Tb в смешанных окислах (рис. 2) сильно зависят от предыстории образца —  $m(Pr)$  и  $m(Tb)$  существенно различны для отожженных и закаленных образцов и гораздо слабее зависят от состава окисла. Однако общая тенденция — уменьшение валентности Pr и Tb с уменьшением концентрации Ce в образце — достаточно очевидна. Заметим, что в закаленных от  $T \approx 2000^\circ C$  образцах  $Ce_{1-x}Pr_xO_y$  (по параметрам решетки, близким к твердым растворам  $CeO_2-Pr_2O_3$ )  $m(Pr) \approx 3$ , а в отожженных  $Ce_{1-x}Pr_xO_y$  (при  $x \leq 0.5$ , близком к твердым растворам  $CeO_2-PrO_2$ )  $m(Pr) \approx 3.8$ . Для смешанных окислов  $Ce_{1-x}Tb_xO_y$  ситуация аналогична.

### 3. Обсуждение результатов

Величины валентности Ce, Pr и Tb в рассматриваемых окислах естественно связать с заселенностью кислородом их первой координационной сферы. Тогда, очевидно,  $m(Ce) \approx m(Pr) \approx m(Tb) \approx 3.8$  отвечают координационному числу  $k = 8$  (как в  $CeO_2$ ,  $PrO_2$  и  $TbO_2$ ), а  $m(Pr) \approx m(Tb) \approx 3$  —  $k = 6$  (как в  $Pr_2O_3$  и  $Tb_2O_3$ ). Поскольку во всех смешанных окислах  $m(Ce) \approx 3.83$  (т.е.  $k = 8$ ), а  $m(Pr)$  и  $m(Tb)$  меняются от  $\approx 3.8$  до 3 ( $k$  меняется от 8 до 6), можно предположить, что в

них с повышением температуры происходит потеря кислорода, причем вакансии локализируются только на ионах Pr и Tb. Вследствие этого  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr},\text{Tb})_x\text{O}_y$  с различной термообработкой существенно отличаются. В отожженных образцах Ce и Pr (или Tb) имеют практически одинаковое кислородное окружение ( $k \cong 8$  для Ce, Pr и Tb), и можно ожидать полную неупорядоченность подрешетки редких земель. Иная ситуация в смешанных окислах, закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$ , где для Ce  $k = 8$ , а для Pr(Tb)  $k \cong 6$ , что невозможно реализовать в решетке псевдофлюорита с неупорядоченными Ce и Pr(Tb). Однако  $k = 8$  для Ce и  $k \cong 6$  для Pr(Tb) легко получить, если кислородные вакансии локализируются только в центре октаэдров из ионов Pr(Tb), т.е. имеет место упорядочение ионов Ce и Pr(Tb). Это возможно, если при  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$  в  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr},\text{Tb})_x\text{O}_y$  из двух процессов — потеря кислорода в первой координационной сфере Pr(Tb) (что вызывает уменьшение  $m(\text{Pr})$  до трех и стабилизирует по крайней мере ближний порядок подрешетки редких земель) и обычное высокотемпературное разупорядочение (что сближает кислородное окружение и валентности Pr(Tb) и Ce) — доминирует первый.

Увеличение валентности Pr, например, с ростом концентрации Ce, очевидно, обусловлено тем, что при наличии Ce во второй координационной сфере Pr кислородная позиция, общая для первых координационных сфер Ce и Pr, должна быть занята. Это уменьшает полную вероятность образования вакансии вблизи ионов Pr, т.е. увеличивает его координационное число  $k$  и валентность. По-видимому, можно сказать, что кислород Ce «закрывает» кислородные вакансии ближайших ионов Pr.

Для количественного описания этого процесса необходимо знание величины валентности Pr(Tb) для всех  $k$  от 6 до 8. Для  $k = 6$  и  $k = 8$   $m(\text{Pr}, \text{Tb})$  известны из данных по валентности этих лантаноидов для полуторных и двойных окислов соответственно. Величину  $m(\text{Pr})$  для  $k = 7$  можно получить из валентности Pr в  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , если учесть, что в нем  $\simeq 8.3\%$  кислородных позиций не занято, причем вакансии распределены случайно [4]. Отсюда следует, что в  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  существуют ионы Pr с различными координационными числами:  $k = 8$  (как в  $\text{PrO}_2$ ),  $k = 7$  и  $k = 6$  (как в  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ). (Для окислов лантаноидов  $k < 6$ , очевидно, не реализуется). Если взять валентность Pr  $m_8 = 3.83 \pm 0.02$  и  $m_6 = 3$  для ионов с  $k = 8$  и  $k = 6$  соответственно, а их концентрации вычислить с помощью биномиального распределения ( $c_k = C_8^k v^{8-k} (1-v)^{k/P}$ , где  $v = 0.083$ , а  $P$  — нормировочный множитель, вычисленный их условия  $c_6 + c_7 + c_8 = 1$ ), то из  $m(\text{Pr})$  для  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  несложно получить валентность Pr для ионов с  $k = 7$ :  $m_7 = (m - m_8 c_8 - m_6 c_6) / c_7 = 3.25 \pm \pm 0.03$ . Наиболее просто этот результат интерпретировать для ячейки псевдофлюорита с кислородной вакансией в центре октаэдра из ионов Pr (позиция 1/4, 1/4, 1/4), у которых остальные кислородные позиции заняты. Тогда  $m_7 = 3.25 \pm 0.03$  может означать, что один из четырех ионов Pr в ячейке имеет валентность  $m(\text{Pr}) = 3.83$ , а остальные — 3.

Такая зависимость  $m(\text{Pr})$  от координационного числа  $k$  позволяет объяснить величины валентности Pr в смешанных окислах и их изменения с составом следующими простыми моделями.

В первой модели предполагается полностью неупорядоченный твердый раствор замещения, например  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  со структурой псевдофлюорита. Тогда каждый ион Pr во второй координационной сфере с вероятностью  $P_n = C_{12}^n (1-x)^n x^{12-n}$  имеет  $n$  ионов Ce ( $n = 0 \div 12$ ). Если Ce оказывается рядом с кислородной вакансией, то кислород Ce ее «закроет», вследствие чего  $k$  празеодима увеличится на единицу ( $k = 8 - n_v$ , где  $n_v$  — число вакансий в первой координационной сфере Pr). Несложно показать, что в результате действия всех ионов Ce  $k$  празеодима увеличится от  $k_s$  до  $k_f$  (от  $k_7$  до  $k_8$  или от  $k_6$  до  $k_7$  и далее до  $k_8$ ) с вероятностью

$$P(k_s \rightarrow k_f) = \sum_{n=1}^{12} P_n \left( 1 - \prod_{i=1}^n (1 - p_i^1(k_s \rightarrow k_f)) \right),$$

где

$$k_s = 7, 6; \quad k_f = 8, 7,$$

$$p_i^1(7 \rightarrow 8) = \begin{cases} 3/(13-i), & i \leq 10, \\ 1, & i > 10, \end{cases}$$

$$p_i^1(6 \rightarrow 7) = \begin{cases} 6/(13-i), & i \leq 7, \\ 1, & i > 7, \end{cases}$$

$$p_i^1(6 \rightarrow 8) = \begin{cases} 0, & i = 1, \\ 3(1 - \prod_{j=1}^{i-1} (1 - p_j^1(6 \rightarrow 7)))/(13-i), & i = 1 \div 10, \\ 1, & i > 10. \end{cases}$$

Вследствие этого концентрации ионов Pr с  $k = 6 \div 8$  изменятся от  $c_8^0$ ,  $c_7^0$  и  $c_6^0$  до  $c_8 = c_8^0 + c_7^0 P(7 \rightarrow 8) + c_6^0 P(6 \rightarrow 8)$ ,  $c_7 = c_7^0 + c_6^0 (P(6 \rightarrow 7) - P(6 \rightarrow 8))$  и  $c_6 = c_6^0 (1 - P(6 \rightarrow 7))$ , что приведет к изменению валентности Pr. Результаты расчета валентности Pr ( $m(\text{Pr}) = m_8 c_8 + m_7 c_7 + m_6 c_6$ ,  $m_8 = 3.83$ ,  $m_7 = 3.25$ ,  $m_6 = 3$ ) для  $c_8^0 = 0.51$ ,  $c_7^0 = 0.37$ ,  $c_6^0 = 0.12$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) и  $c_8^0 = c_7^0 = 0$ ,  $c_6^0 = 1$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) приведены на рис. 2 (кривые *a* и *b*). Видно, что кривая *a* лучше соответствует экспериментальным результатам для отожженных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  (точки *з* на рис. 2). (Заметим, что в области  $x \leq 0.5$  экспериментальные и расчетные  $m(\text{Pr})$  практически такие же, как для  $\text{PrO}_2$ ). Аналогичные данные для  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_y$  лучше описываются расчетной кривой для  $c_8^0 = c_7^0 = 0$  и  $c_6^0 = 1$  ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) и  $m_8 = 3.76$ ,  $m_7 \simeq 3 + (m_8 - 3)/4$  (как и в случае Pr) и  $m_6 = 3$  (рис. 2, кривая *c*, точки *б*).

Валентность Pr в закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$   $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  (темные точки на рис. 2), в которых  $m(\text{Pr})$  близка к трем, можно объяснить в рамках второй модели, предположив, что в данном случае существует ближний порядок в подрешетке редких земель. Т.е. существуют отдельно элементарные ячейки, содержащие Ce и содержащие Pr, что позволяет в ячейках с Pr реализовать максимально возможное число кислородных вакансий, т.е.  $\langle k(\text{Pr}) \rangle_{\min}$  и  $m(\text{Pr})_{\min}$ . Если такие ячейки распределены случайно, то при очень малых  $x$ , когда вероятность

встречи двух Рг-содержащих ячеек пренебрежимо мала,  $k(\text{Pr})_{\min} = 7$  (кислородная вакансия в центре тетраэдра из Рг, позиция  $1/4, 1/4, 1/4$ ), что отвечает  $m(\text{Pr}) = 3.25 \pm 0.03$ . С ростом концентрации Рг вероятность встречи Рг-содержащих ячеек растет, могут образовываться одно-, двух- и трехмерные кластеры, что позволяет увеличить число кислородных вакансий. В простейшем случае эти кластеры можно рассматривать как цепочки из  $n$  ячеек, имеющих кислородные вакансии (кроме последней ячейки) также и в позициях  $3/4, 1/4, 1/4$ ,  $1/4, 3/4, 1/4$  и  $1/4, 1/4, 3/4$  для цепочек вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Несложно показать, что в цепочке из  $n$  ячеек 4 иона Рг имеют  $k = 7$  и  $4(n - 1)$  иона Рг имеют  $k = 6$ , т.е.  $\langle k \rangle = 6 + 1/n$  и  $\langle m(\text{Pr}) \rangle = 3 + 0.25/n$ . Результаты численных расчетов валентности Рг по такой модели (кривая  $d$  на рис. 2) удовлетворительно объясняют экспериментальные данные для закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$   $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_y$ .

Такую модель для закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$   $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_y$  можно рассматривать только для  $x \leq 0.5$ . Это связано с тем, что с ростом концентрации Рг в системе размеры кластеров растут и при некотором критическом  $x_{cr}$  (для  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  при  $x_{cr} \simeq 0.5$  [4], для других  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_y$  при  $x_{cr} \simeq 0.4 \div 0.6$  [10]) происходит структурный фазовый переход. При этом решетка псевдофлюорита превращается в решетку типа  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , для которой характерен дальний порядок по кислородным вакансиям (по две на каждый ион лантаноида, что отвечает  $k = 6$  и  $m(\text{Ln}) = 3$ ). Это и подтверждается в эксперименте — в закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$   $\text{Ce}_{0.5}(\text{Pr}, \text{Tb})_{0.5}\text{O}_y$  (точки на рис. 2) при  $x = 0.5$   $m(\text{Pr}) \simeq m(\text{Tb}) \simeq 3$ . То, что и в этих смешанных окислах  $m(\text{Ce}) = 3.84 \pm 0.02$  (см. таблицу), свидетельствует о наличии ближнего порядка — ионы Ce и Рг(Тб) образуют свои ячейки с разными координационными числами ( $k = 8$  и  $k = 6$  соответственно).

В закаленных от  $T = 850^\circ \text{C}$  образцах валентность Рг и Тб медленно падает с ростом содержания их в растворе (рис. 2, точки 2 и 5 соответственно). Это удовлетворительно можно объяснить в предположении, что ближний порядок (как во второй модели) реализуется только частично: на  $\simeq 60 \div 65$  и  $\simeq 45 \div 50$  % для систем с Рг и Тб соответственно (кривые  $e$  и  $f$  на рис. 2).

Таким образом, величины валентности Рг и Тб в смешанных окислах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_y$  можно объяснить в рамках моделей с упорядоченностью ближнего порядка редкоземельных ионов, зависящей от режима термообработки образцов — от полной неупорядоченности в отожженных образцах до полной упорядоченности в закаленных от  $T \simeq 2000^\circ \text{C}$ .

На рис. 3 представлены зависимости параметров кристаллической решетки окислов Ce, Рг и Тб  $\text{LnO}_z$  от валентности лантаноида ( $m$ ) и от содержания кислорода ( $z$ ). Параметры решеток окислов Рг и Тб, образующих  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr}, \text{Tb})_x\text{O}_y$  (рис. 3,  $a$ ), получены из закона Вегарда

$$a = (a(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_y) - (1 - x)a(\text{CeO}_2))/x,$$

где  $a(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_y)$  и  $a(\text{CeO}_2)$  — параметры решетки смешанных окислов и  $\text{CeO}_2$ . Как видно из рис. 3, данные для Ce, Рг и Тб удовлетворительно ложатся на соответствующие прямые с близкими наклонами.

С помощью прямых рис. 3,  $a$  из валентности  $\text{Ln} = \text{Ce}$ , Рг и Тб в твердом растворе можно определить параметр решетки его окисла  $a(\text{LnO}_z)$



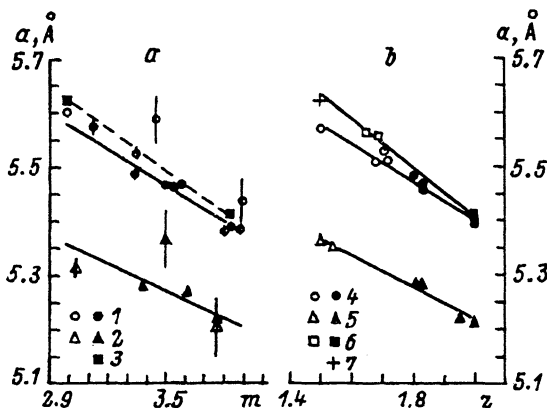


Рис. 3. а) Зависимости параметров решетки  $a$  окислов Pr, Tb и Ce (1, 2 и 3 соответственно) от валентности лантаноида  $m$ . б) Зависимости параметров решетки  $a$  окислов  $\text{LnO}_z$ ,  $\text{Ln}=\text{Pr}$ , Tb и Ce (4, 5 и 6 соответственно) от содержания кислорода  $z$  по данным [5, 6].

а: темные точки — чистые окислы; светлые точки — окислы, составляющие  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr}, \text{Tb})_x\text{O}_y$ ; б: темные точки — кристаллическая структура типа флюорита, светлые точки — типа  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 7 — параметр решетки «стехиометрического»  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  взят из интерполяции данных для  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (см. вставку рис. 2).

и далее — содержание кислорода в окисле  $z$  (из соответствующих прямых рис. 3, б) и среднее координационное число  $k$  для исследуемого атома ( $\langle k \rangle \cong 4z$ ). Это может быть полезным, когда в растворе меняют валентности два и более лантаноида, и поэтому по структурным данным  $a$ ,  $z$  и  $k$  определить невозможно.

На основании этих же прямых по структурным данным можно оценить (с точностью  $\cong 0.05$ ) валентности Ce, Pr и Tb в окисных системах. Например, в окисле церия, обычно называемом  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  C-модификации, с параметром решетки (типа  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )  $a = 11.126 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , согласно рис. 3, а,  $m(\text{Ce}) = 3.23$ . Полученные таким же образом валентности Pr и Tb в полупроцентных окислах практически равны трем. Это согласуется со структурными данными — параметры решеток  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  следуют систематике таких данных для  $\text{Ln}_2^{3+}\text{O}_3$ , тогда как параметр решетки  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  — нет (см. вставку на рис. 2 и [5]).

В заключение авторы благодарят О.И. Сумбаева за интерес к работе и полезные замечания, Б.В. Григорьева и Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддержанного Фондом фундаментальных исследований Российской академии наук.

### Список литературы

- [1] Гарцман К.Г., Картенко Н.Ф., Мелех Б.Т., Никитин С.В., Смирнов И.А., Фидин Ю.Н., Шаренкова Н.В., Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Овсянников Ф.М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1868-1869.
- [2] Сумбаев О.И. // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 2. С. 281-306.
- [3] Bevan D.J.M. // J. Inorganic and Nuclear Chem. 1955. V. 1. N 1/2. P. 49-54.
- [4] McCullough J.D. // J. American Chem. Society. 1950. V. 72. N 3. P. 1386-1390.
- [5] Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Мир, 1965. С. 426.
- [6] Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т. 2. С. 472.

- [7] Совестнов А.Е., Шабуров В.А., Маркова И.А., Савицкий Е.М., Чистяков О.Д., Шкатова Т.М. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 9. С. 2827-2830.
- [8] Iandelli A., Palenzona A. // Handbook Phys. and Chem. of Rare Earths / Ed. K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publishing Company, 1979. V. 2. P. 1-54.
- [9] Röhler J. // Handbook Phys. and Chem. of Rare Earths / Ed. K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, S. Hüfner. Elsevier Science Publisher B. V., 1987. V. 10. P. 453-545.
- [10] Brauer G., Gradinger H. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1954. Bd 276. H. 5-6. S. 209-226.

Петербургский институт ядерной  
физики им. Б.П. Константинова  
Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
1 декабря 1993 г.