

УДК 539.26:546.655+546.631

©1995

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕРИЯ В $Ce_{1-x}Sc_x$ ОТ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ (СОСТАВ, ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ)

В.А.Шабуров, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, А.В.Тюнис

Петербургский институт ядерной физики им.Б.П.Константинова,
188350, Гатчина, Ленинградская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 17 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 3 марта 1995 г.)

Методом смещений рентгеновских линий исследована зависимость заселенности $4f$ -оболочки (валентности m) Се в $Ce_{1-x}Sc_x$ от состава, температуры и давления ($x = 0.02 \div 0.99$, $T = 300$ и 77 К, $P \simeq 0 \div 1.4$ ГПа). Обнаружено, что при изоморфном фазовом переходе в $Ce_{1-x}Sc_x$ ($T_i \approx 150$ К либо $P_i \approx 0.6$ ГПа) происходит увеличение валентности Се. Величина эффекта зависит от способа инициирования перехода и уменьшается при приближении к критической концентрации $x_{cr} \approx 0.18$. При $x \geq 0.8$, $T = 300$ К обнаружен новый электронный переход $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, инициируемый, по-видимому, внутренним решеточным давлением («химическим сжатием»).

В металлическом Се под влиянием внешних условий (давление, температура) происходит изоморфный фазовый переход первого рода $Ce_\gamma \rightleftharpoons Ce_\alpha$. Особенностью, отличающей это явление от обычных структурных переходов в кристаллах, является сохранение симметрии решетки: сжатая (и низкотемпературная) фаза Ce_α подобна нормальной Ce_γ . Обе решетки кубические гранецентрированные ($d_\gamma = 5.16 \text{ \AA}$, $d_\alpha = 4.81 \text{ \AA}$). Такое поведение кристаллической решетки обусловлено энергетической близостью локализованных $4f$ - и внешних $5d$ -, $6s$ -электронов Се. При определенных внешних условиях ($P \simeq 0.8$ ГПа либо $T \leq 160$ К) возможен переход из «нормального» трехвалентного состояния $Ce^{3+}4f^1 + 5d6s^2$ в состояние так называемой промежуточной, нецелочисленной валентности (см., например, [1,2]). Значит, явление здесь происходит не на решеточном, а на внутриатомном уровне и обусловлено переходом $4f$ -электрона в валентную оболочку или зону, который сопровождается резким ($\sim 17\%$) уменьшением (коллапсом) объема атомов Се.

Характеристики $Ce_\gamma - Ce_\alpha$ -перехода (температура, давление, тип перехода, объемный эффект и др.), важные для понимания физики изоморфных фазовых переходов и явления промежуточной валентности, можно регулировать, вводя в решетку Се атомы других элементов, отличающихся своими размерными и электронными параметрами. Однако микроскопические свойства Се в таких матрицах (заселенность

4f-оболочки, ее изменение при изоморфном фазовом переходе, зависимость от свойств замещающих партнеров и др.) исследованы недостаточно.

Недавно [3] мы обнаружили в твердых растворах $Ce_{1-x}Th_x$ при нормальных внешних условиях (атмосферное давление и комнатная температура) электронный переход $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ (при $x_t \approx 0.75$), инициатором которого является, по-видимому, внутреннее решеточное («химическое») давление, возникающее в кристаллической решетке при замещении атомов Се меньшими по размеру атомами тория (отношение металлических радиусов $r_{Ce}/r_{Th} \approx 1.02$ [4]). Поскольку атом скандия меньше атома тория ($r_{Sc}/r_{Th} \approx 0.91$ [4]), можно было ожидать аналогичный электронный переход и в твердых растворах $Ce_{1-x}Sc_x$.

Фазовая РТ-диаграмма Се характеризуется уникальной особенностью: линия фазового равновесия $Ce_\gamma-Ce_\alpha$ заканчивается в критической точке (КТ), аналогичной КТ жидкость-пар. Электронная структура Се в до- и закритической области неизвестна из-за значительных экспериментальных трудностей ($P_{cr} \approx 1.8$ ГПа, $T_{cr} \approx 550$ К). Внутреннее решеточное давление позволяет упростить экспериментальные условия. Так, в $Ce_{1-x}Th_x$ КТ наблюдается при атмосферном давлении ($x_{cr} = 0.265$, $T_{cr} = 148$ К [5]). По данным [6], в $Ce_{1-x}Sc_x$ также наблюдается $Ce_\gamma-Ce_\alpha$ -переход с КТ при атмосферном давлении ($x_{cr} \approx 0.18$, $T_{cr} \approx 150$ К).

Цель данной работы — исследовать прямым микроскопическим методом электронную структуру (заселенность 4f-оболочки) $Ce_{1-x}Sc_x$ в широком диапазоне составов, температур и внешних давлений.

1. Эксперимент

Заселенность 4f-оболочки и ее зависимость от состава, температуры и давления определялись методом смещений рентгеновских линий [7]. Из-за глубокого расположения в атоме 4f-электрона его удаление (или возбуждение) приводит к аномальному большому по сравнению с 6s(p)-, 5d-электронами изменению энергии (смещению) линий K-серии РЗЭ

$$\left| \Delta E_{K_{\alpha_{1,2}}}^{4f} \right| \approx 500 \div 600 \text{ meV},$$

$$\left| \Delta E_{K_{\beta_{1,3}}}^{4f} \right| \approx 1500 \div 1700 \text{ meV},$$

$$\left| \Delta E_{K_{\alpha,\beta}}^{6s(p),5d} \right| \approx 20 \div 80 \text{ meV}.$$

Зависимость «смещение»—тип линии (K_{α_1} , K_{β_1} , $K_{\beta_{2,4}}$)—«факсимиле» [7] для 4f-электрона имеет характерную V-образную форму (рис. 1). Такая особенность эффекта позволяет однозначно идентифицировать события с участием 4f-электрона.

В эксперименте измерялось изменение энергии (смещение ΔE) K-линии Се исследуемого образца $Ce_{1-x}Sc_x$ ($0.02 \leq x \leq 0.99$), поддерживаемого при $T \approx 300$ или 77 К либо при квазигидростатическом

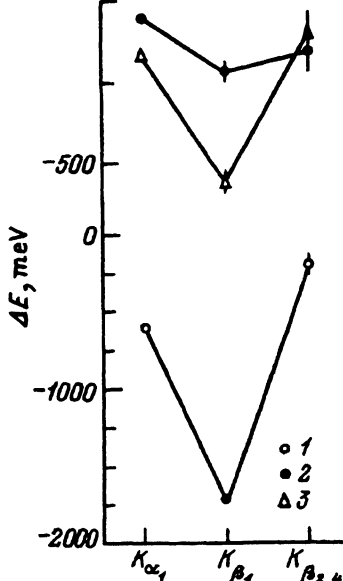


Рис. 1. Зависимость смещение-тип K -линии «факсимиле» [7].

1 — $\text{CeF}_4\text{-CeF}_3$, 2 — $\text{Ce}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{-Ce}_7$, 3 — $\text{Ce}_\alpha\text{-Ce}_7$ [12].

давлении $P \approx 0 \div 1.4$ ГПа, относительно реперного образца трехвалентного церия (Ce_7 — металл). Разность числа $4f$ -электронов на атом Ce в исследуемом образце и репере определялась как

$$\Delta n_{4f} = \Delta E(x, T, p) / \Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}),$$

где $\Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$ — калибровочное смещение, соответствующее изменению энергии K -линии Ce при изменении числа $4f$ -электронов на единицу. Величина $\Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$ использовалась для пары ионных соединений $\text{CeF}_4\text{-CeF}_3$: $\Delta E_{K_{\alpha_1}} = -602 \pm 12$ meV, $\Delta E_{K_{\beta_1}} = -1727 \pm 20$ meV [7]. Очевидно, что валентность Ce в исследуемом образце

$$m \equiv m_0 + \Delta n_{4f} = 3 + \Delta n_{4f},$$

где m_0 — валентность репера.

Установка для определения смещений рентгеновских линий представляет собой специальный фокусирующий кристалл-дифракционный спектрометр по Кошуа с двухметровым фокусным расстоянием [8]. Флуоресцентное излучение в образцах, помещаемых в идентичные криостаты либо камеры давления, возбуждается рентгеновской трубкой промышленного аппарата РАП-150 ($I = 9$ mA, $U = 140$ kV). Образцы в температурных опытах ($T \approx 300$ либо 77 K) представляют собой прессованные таблетки (диаметр 20 mm) из смеси мелкодисперсного порошка исследуемого вещества и наполнителя — полиэтилена. Для предотвращения окисления образцы упаковывались в герметичные алюминиевые контейнеры. В опытах с давлением использовались камеры высокого давления типа «цилиндр-поршень» с бериллиевыми окнами; средой, передающей давление, служил полиэтилен.

Твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$ были приготовлены методом дуговой плавки и в исследованных областях $x = 0.02 \div 0.1$, $0.15 \div 0.8$, $0.8 \div 0.99$ имели соответственно ГПК-, ДГПУ-, ГПУ-структуры с границами фазовых переходов, хорошо совпадающими с литературными данными [9].

2. Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости валентности Ce в $Ce_{1-x}Sc_x$ при температурах выше ($T = 300$ К) и ниже ($T = 77$ К) температуры Ce_γ - Ce_α -перехода (соответственно кружки и треугольники). При $T = 300$ К в районе $x \geq 0.8$ наблюдается электронный переход: увеличение валентности Ce от значения $\bar{m} = 3.006 \pm 0.003$ до 3.10 ± 0.01 . Природа обнаруженного эффекта становится понятной из рис. 1, на котором изображено экспериментальное «факсимиле» для образца из области $x = 0.9 > x_i$ (темные кружки). Характерная V-образная форма, подобная представленными на этом же рисунке «факсимиле» для CeF_4 - CeF_3 (светлые кружки) и Ce_α - Ce_γ [8] (треугольники), однозначно свидетельствует об уменьшении числа $4f$ -электронов Ce при переходе ($Ce^{3+}, 4f^1 \rightarrow Ce^{4+}, 4f^{1-\Delta n_{4f}}$).

Зависимость валентности Ce от состава в $Ce_{1-x}Sc_x$ подобна аналогичной зависимости для $Ce_{1-x}Th_x$ [3] (штриховая кривая) с тем, однако, отличием, что переход в $Ce_{1-x}Sc_x$ более плавный и сдвинут в область больших значений x . Сравнительная «размытость» перехода в $Ce_{1-x}Sc_x$, возможно, связана с наличием смеси двух фаз в области структурного ДГПУ-ГПУ-перехода, наблюдаемого в той же, что и электронный переход, области ($Ce_{1-x}Th_x$ имеет ГЦК-структуру во всей области $x = 0 \div 1$).

Граница электронного перехода в $Ce_{1-x}Sc_x$ сдвинута в сторону больших x , несмотря на то что $r_{Sc} < r_{Th}$. Это может свидетельствовать о том, что «внутреннее» решеточное сжатие не является единственной причиной Ce^{3+} - Ce^{4+} -перехода. Существенную роль

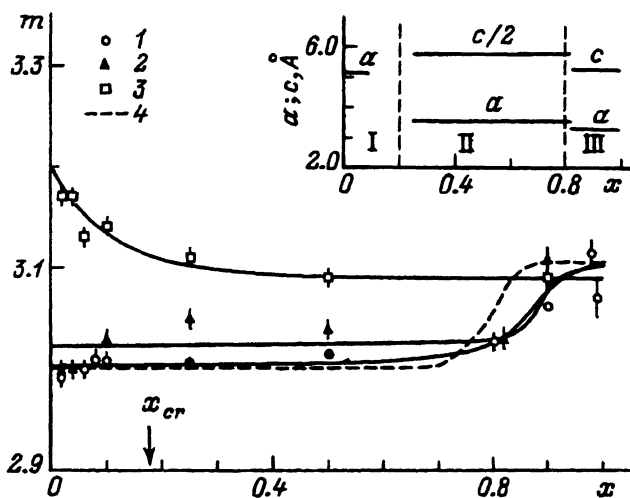


Рис. 2. Зависимость валентности Ce в $Ce_{1-x}Sc_x$ от состава и температуры при $T = 300$ К (1) и 77 К (2); $T = 77$ К после приложения давления $P \approx 0.8$ ГПа при $T = 77$ К (3).

4 — зависимость $m(x)$ для $Ce_{1-x}Th_x$ при $T = 300$ К [3]. На вставке — зависимость постоянных решетки $Ce_{1-x}Sc_x$ от состава. Область I — гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК), II — двойная гексагональная плотноупакованная решетка (ДГПУ), III — гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ).

Здесь могут играть роль и другие механизмы, например зонные. Косвенным подтверждением может служить исследование зависимости давления $\text{Ce}_\gamma\text{-Ce}_\alpha$ -перехода в сплавах Ce-Sc от концентрации Sc , которое показало, что увеличение x (соответственно увеличение «внутреннего» давления) приводит не к уменьшению, а, наоборот, к резкому увеличению прилагаемого внешнего давления перехода ($\Delta P_{\gamma \rightarrow \alpha} / \Delta x \approx 0.2 \text{ GPa} / 0.15$) [6].

При охлаждении $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$ ($T = 77 \text{ K}$) происходит незначительное увеличение валентности (m) церия (треугольники на рис. 2). Средне взвешенная величина $\bar{m}(x = 0.02 \div 0.5) = 3.025 \pm 0.004$, т.е. только $\sim 3\%$ атомов Ce_γ переходит в четырехвалентное состояние. Малость эффекта обусловлена, по видимому, образованием, низкотемпературной модификации Ce_β в результате структурного ГЦК(Ce_γ) \rightarrow ДГПУ(Ce_β)-перехода (см., например, [10]). В $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$ ДГПУ-решетка реализуется при $x \approx 0.2 \div 0.8$ уже при комнатной температуре.

Превращение Ce_γ в β -модификацию протекает в температурном интервале от ~ 260 до $\sim 230 \text{ K}$. Количество образовавшегося Ce_β зависит от скорости охлаждения, примесей, способа получения и предшествующей термообработки образца. Остаточный Ce_γ начинает переходить в α -модификацию при $T \approx 95 \text{ K}$, при этом в температурном интервале от 95 до 4.2 K в α -модификацию превращается не весь γ -церий. Приложение внешнего давления подавляет превращение $\text{Ce}_\gamma \rightarrow \text{Ce}_\beta$. Из фазовой РТ-диаграммы (см., например, [2]) видно, что Ce_β не может существовать ни при какой температуре под давлением $P \geq 0.5 \text{ GPa}$. Как показано в [11], наклеп (сдавливание) образца при $T = 77 \text{ K}$ повышает содержание Ce_α за счет двух других фаз (β и γ) и при достаточном давлении $P \geq P_{\gamma \rightarrow \alpha}$ можно получить образец, состоящий целиком из Ce_α .¹

Мы предполагаем, что механизм «усиления» степени $\text{Ce}_\gamma\text{-Ce}_\alpha$ -перехода при наклепе будет проявляться (так же как в металлическом Ce) и в сплавах Ce-Sc . Этот эффект иллюстрируется на рис. 2 (квадраты). Увеличение концентрации Ce_α (валентности Ce) получено при охлаждении жидким азотом с одновременным приложением давления $P \approx 0.8 \text{ GPa} > P_{\gamma \rightarrow \alpha}$. Измерения смещений рентгеновских линий проводились при $T = 77 \text{ K}$ после снятия давления. Наблюдается существенное (≈ 6 раз) увеличение валентности Ce в наклепанном образце в области $x = 0.02 \div 0.5$.

Валентность наклепанного образца плавно уменьшается при приближении к критической концентрации и в закритической области $x \geq x_{\text{cr}} \approx 0.18$ (там, где фазовый переход первого рода сменяется фазовым переходом второго рода, и γ - и α -фазы становятся идентичными), выходит на постоянное значение $\bar{m}(0.25 \leq x \leq 0.99) = 3.10 \pm 0.01$.

Превращение $\text{Ce}_\gamma \rightarrow \text{Ce}_\alpha$ в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$ можно инициировать приложением внешнего давления ($P_t \approx 0.7 \text{ GPa}$) при комнатной температуре [6]. Влияние давления на валентность Ce в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$ представлено на рис. 3, 4.

¹ В нашей работе [8] было показано, что при атмосферном давлении и $T = 77 \text{ K}$ в металлическом Ce в результате $\text{Ce}_\gamma\text{-Ce}_\alpha$ -перехода образуется $\sim 12\div 14\%$ Ce_α . Приложение давления $\sim 0.3 \text{ GPa}$ при $T = 77 \text{ K}$ увеличивало эффект примерно в 3 раза.

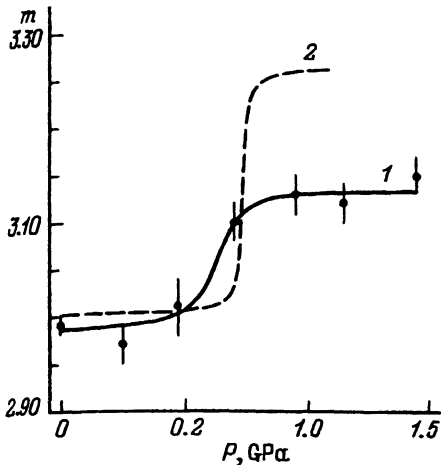


Рис. 3. Зависимость валентности Ce в $Ce_{1-x}Sc_x$ от внешнего давления. x : 1 — 0.02, 2 — 0 (Ce — металл).

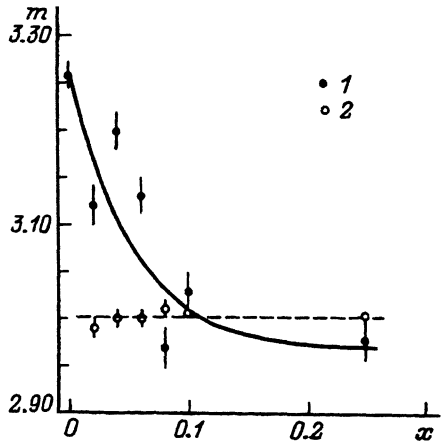


Рис. 4. Зависимость валентности Ce от состава сплава $Ce_{1-x}Sc_x$. 1 — $P \approx 1.2 \text{ GPa} > P_{\gamma \rightarrow \alpha}$, 2 — $P \sim 0$.

На рис. 3 иллюстрируется зависимость $m(P)$ для образца $Ce_{0.98}Sc_{0.02}$. В области $P \approx 0.6 \div 0.7 \text{ GPa}$ валентность Ce достаточно резко увеличивается и происходит $Ce_{\gamma} - Ce_{\alpha}$ -переход; при $P \approx 0.7 \text{ GPa}$ достигает насыщения, соответствующего среднему значению валентности в области $P = 0.7 \div 1.45 \text{ GPa}$ ($\bar{m} = 3.13 \pm 0.01$). Зависимость $m(P)$ для Ce(Sc) подобна зависимости для металлического Ce (штрихпунктирная кривая) [12], однако для перехода $Ce_{\gamma} - Ce_{\alpha}$ в сплаве требуется несколько меньшее внешнее давление. Это может быть связано с тем, что при малых концентрациях скандия из двух основных факторов (размерного и зонного), влияющих на переход, превалирует первый фактор, и Ce_{γ} , оказавшись исходно «поджатым» внутренним решеточным давлением, переходит в Ce_{α} при меньшем внешнем давлении.

При увеличении концентрации Sc определяющими могут стать зонные эффекты (изменение плотности состояний на уровне Ферми, подъем уровня Ферми относительно $4f$ -уровня и др.). Это в свою очередь может вызывать подавление $Ce_{\gamma} - Ce_{\alpha}$ -перехода, что и наблюдается в эксперименте: зависимость валентности Ce в $Ce_{1-x}Sc_x$ от состава показана на рис. 4. При давлении $P \approx 1.2 \text{ GPa} > P_{\gamma \rightarrow \alpha}$ наблюдается быстрое уменьшение валентности Ce (количества Ce_{α} -атомов в образце) с увеличением концентрации Sc. Аналогичная зависимость $m(x)$ обнаружена нами и для сплавов Ce-Th [3].

В заключение авторы выражают благодарность О.И.Сумбаеву за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения и замечания. Мы благодарим Е.Г.Андреева и Б.В.Григорьева за помощь в проведении эксперимента и П.Л.Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддерживаемого Российским фондом фундаментальных исследований.

- [1] Pauling L. J. Chem. Phys. **18**, 145 (1950).
- [2] Хомский Д.И. УФН **129**, 3, 443 (1979).
- [3] Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Терехов Г.И., Тюнис А.В., Шабуров В.А. ЖЭТФ **93**, 2(8), 692 (1987).
- [4] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М. (1977). Ч. 1. 415 с.
- [5] Lawrence I.M., Croft M.C., Parks R.D. Valence Instabilities and Related Narrow - Band Phenomena. N.Y.-London (1977). 562 p.
- [6] Gshneidner K.A., Elliott Jr.R.O., McDonald R.R. Phys. Chem. Sol. **23**, 1191 (1962).
- [7] Сумбаев О.И. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [8] Шабуров В.А., Банд И.М., Грушко А.И., Мезенцева Т.Б., Петрович Е.В., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Сумбаев О.И., Тржасковская М.Б., Маркова И.А. ЖЭТФ **65**, 3(9), 1158 (1973).
- [9] Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М. (1973). 760 с.
- [10] Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. М. (1965). 426 с.
- [11] McHargne C.I., Yakel H.L., Letter L.K. Acta Cryst. **10**, 832 (1957).
- [12] Shaburov V.A., Sovestnov A.E., Sumbaev O.I. Phys. Lett. **49A**, 1, 83 (1974).