

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$

*К. Г. Гарцман, Н. Ф. Картенко, Б. Т. Мелех, С. В. Никитин,
И. А. Смирнов, Ю. Н. Филлин, Н. В. Шаренкова, А. Т. Шуваев,
Б. Ю. Хельмер, Ф. М. Овсянников*

Высокие температуры плавления оксидов церия и празеодима 2000 °С, а также их относительно легкая восстанавливаемость практически исключают возможность использования для получения кристаллов этих соединений тигельных методов. Поэтому исследование взаимодействия оксидов церия с оксидами редкоземельных элементов преимущественно осуществлялось на керамических образцах [1, 2].

Наиболее просто и эффективно данная задача может быть решена методом прямого индукционного плавления, который практически не имеет ограничений по температуре и позволяет проводить процесс кристаллизации как в воздушной, так и в необходимой контролируемой атмосфере.

Целью настоящей работы было исследование влияния условий получения твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ на валентное состояние ионов Ce и Pr в системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$.

Прямым электронным методом, позволяющим определять среднюю валентность элемента в объеме вещества, является наряду с методом смещения рентгеновских линий и рентгеноэлектронной спектроскопией рентгеновская абсорбционная L_{III} -спектроскопия.

Имеющиеся в литературе данные о валентном состоянии Ce и Pr в этой системе были получены для керамики [1, 2]. Нами исследовались поликристаллические образцы твердых растворов, полученные методом прямого индукционного плавления в холодном контейнере [3]. Образцы представляли собой столбики с блестящими поверхностями естественных сколов. Кристаллы отжигались на воздухе. Отжиг проводился в двух режимах: 1) длительный отжиг при 400–450 °С, 2) длительный отжиг при 800–900 °С с последующей закалкой.

Фазовый анализ полученных образцов проводился на ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ - и $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучения). Параметры элементарной ячейки твердых растворов определены методом экстраполяции по дифракционным отражениям в интервале углов 2θ 90–160°.

Рентгеновские спектры поглощения были получены с помощью спектрометрической приставки к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-3 [4]. Поглотителями являлись порошки твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. Запись спектра осуществлялась трехкратно в режиме регистрации по точкам.

Фазовый анализ показал, что только отожженные образцы являются однофазными твердыми растворами. Параметры элементарной ячейки образцов, подвергнутых длительному отжигу при 400–450 °С, хорошо согласуются с законом Vegarda для разреза CeO_2 — PrO_2 (рис. 1, 1). Образцы, подвергнутые отжигу при 800–900 °С с последующей закалкой (рис. 1, 2), имеют параметры элементарных ячеек, существенно превышающие соответствующие параметры элементарных ячеек для образцов тех же составов, подвергнутых длительному отжигу при 400–450 °С. Неотожженные об-

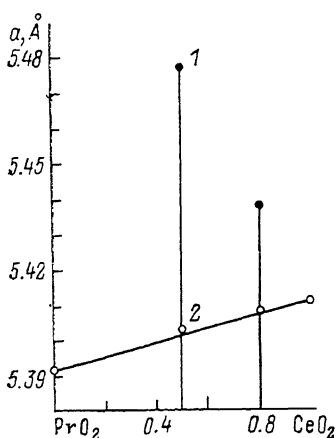


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава твердого раствора в системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$.

разцы, как правило, содержат две фазы: два твердых раствора одного и того же состава, но имеющие разные параметры элементарных ячеек.

Причиной таких изменений параметров решетки может являться зависящее от режима обработки изменение валентного состояния ионов празеодима и церия. На рис. 2 представлены L_{III} -спектры поглощения празеодима и церия для образцов составов $Pr_{1-x}Ce_xO_2$ ($x=0.5, 0.8$), подвергнутых длительному отжигу при $400-450^\circ C$ и отжигу при $800-900^\circ C$ с последующей закалкой.

В отличие от двух- и трехвалентных редкоземельных элементов в спектрах четырехвалентных церия и празеодима наблюдаются два ма-

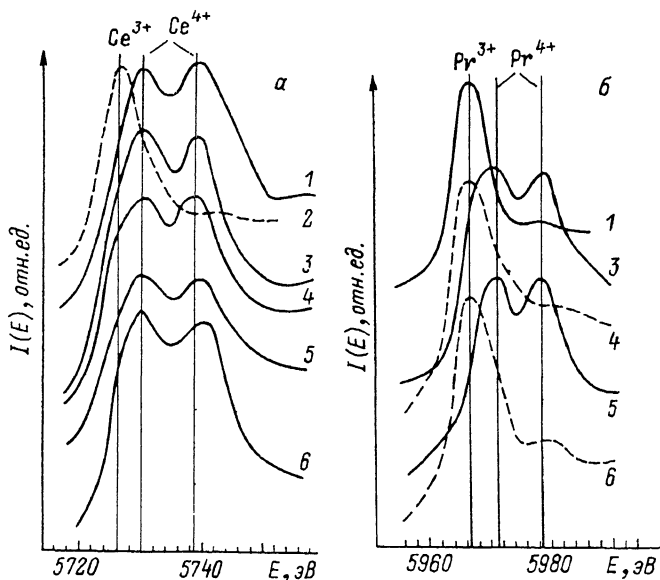


Рис. 2. L_{III} -спектры поглощения: а — церия в соединениях церия CeO_2 (1), $Ce_2(SO_4)_3$ (2) и в системе $Pr_{1-x}Ce_xO_2$; б — празеодима в $Pr_2(CO_3)_3$ (1) и в системе $Pr_{1-x}Ce_xO_2$. $x=0.5$ (3, 4) и 0.8 (5, 6). 3, 5 — отжиг при $400-450^\circ C$; 4, 6 — отжиг при $800-900^\circ C$ с закалкой.

ксимума поглощения [5]. Из рис. 2, а следует, что L_{III} -спектры поглощения церия во всех образцах могут быть интерпретированы как соответствующие состоянию, близкому к четырехвалентному. На характер спектров поглощения празеодима оказывает существенное влияние режим отжига образцов. Из рис. 2, б видно, что в образцах, отжигавшихся при $400-450^\circ C$, преобладает состояние Pr^{4+} , а в образцах, отжигавшихся при $800-900^\circ C$ с последующей закалкой, празеодим находится в состоянии Pr^{3+} .

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в твердых растворах $Pr_{1-x}Ce_xO_2$ празеодим может в зависимости от условий отжига менять свое состояние от Pr^{3+} до Pr^{4+} , в то время как для церия состояние Ce^{4+} является устойчивым.

Авторы признательны Л. Д. Финкельштейн за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Справочник «Диаграммы состояния силикатных систем». Т. I. Л.: Наука, 1969. С. 294.
- [2] Справочник «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов». Т. I. Ч. 3. Л.: Наука, 1987. С. 261—263.
- [3] Мелех Б. Т., Андреев А. А., Картенко Н. Ф., Коркин И. В., Смирнов В. В., Филлин Ю. Н. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1982. Т. 18. № 1. С. 98—101.

- [4] Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Любезнова Т. А. // ПТЭ. 1988. № 3. С. 234—237.
 [5] Gubanov V. A., Erbudak M., Kurmaev E. Z. // Inorg. Chem. Lett. 1978. V. 14. P. 75—78.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 9 ноября 1989 г.

УДК 538.913

© Физика твердого тела, том 32, № 6, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 6, 1990

ПЕРКОЛЯЦИЯ ПО ПЛАКЕТАМ И РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

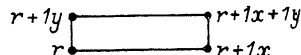
В. И. Марусьяк, В. Е. Бойчук

Теоретическое исследование разрушения твердых тел под действием внешних сил имеет важное практическое значение и сопряжено с определенными трудностями модельного порядка. Начало разрушения означает появление [1] отдельных микротрещин в твердом теле. При дальнейшем развитии разрушения микротрещины объединяются в кластеры, и при появлении бесконечного кластера из микротрещин — макротрещины — происходит полное разрушение тела. Поэтому первый вопрос, который возникает в теории разрушения, — это при какой концентрации микротрещин возникает бесконечный кластер, т. е. происходит разрушение твердого тела. Ответу на этот вопрос и посвящена настоящая работа.

В работе [2] предложено описывать микротрещины плакетами, т. е. гранями элементарных ячеек. Поэтому, исходя из этой идеи, будем описывать процесс разрушения следующим образом. Пусть в кубической решетке, размеры элементарной ячейки которой равны размерам микротрещины, происходит диффузия некоторых частиц. Тогда, если в момент времени $t=0$ частица находилась в узле $n=0$, вероятность появления частицы в узле n и $t > 0$ обозначим через $G(n, t)$, которая является функцией Грина кинетического уравнения

$$\dot{G}(n, t) = \sum_j W_{nj} [G(j, t) - G(n, t)], \quad (1)$$

W_{nj} — вероятность перехода частицы в единицу времени из узла n в узел j учитываем переходы только между ближайшими соседями. Принимая далее, что образование микротрещины соответствует вырванному плакету, будем случайным образом вырывать связи, конфигурации которых совпадают с плакетами. Вырвать связь означает положить вероятность перехода $W_{nj}=0$ [3]. Мы должны учесть плакеты во всех трех плоскостях

XY, XZ, YZ . Для плакета в плоскости XY , например, 

мы должны положить $W_{r, r+1x} = W_{r, r+1y} = W_{r+1y, r+1y+1x} = W_{r+1x, r+1y+1x} = 0$. Аналогично для других плоскостей. После этого уравнение (1) примет вид (мы явно выписали только вклад от плакетов в плоскости XY)

$$G(n, t) = \sum_j W_{nj} [G(j, t) - G(n, t)] + \Delta_x^+ G(r, t) \Delta_x^+ \delta_{n, r} + \Delta_x^+ G(r, t) \Delta_y^+ \delta_{n, r} + \Delta_x^+ G(r+1x, t) \Delta_x^+ \delta_{n, r+1y} + \Delta_y^+ G(r+1x, t) \Delta_y^+ \delta_{n, r+1x}, \quad (2)$$

где мы прибавили и отняли слагаемые, отвечающие вырванным связям. Более удобно провести преобразование Лапласа и ввести функцию Грина идеальной решетки $G^0(n, t)$. Тогда