

Валентная нестабильность урана в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$

© А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестьнов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 13 февраля 1997 г.)

Методом смещений рентгеновских линий исследована электронная структура U и Ge в твердых растворах $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$. Показано, что во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$) уран имеет смешанную валентность $U^{3+}[Rn](5f^3) - U^{4+}[Rn](5f^2)$, причем при переходе от UAl_3 ($x = 0$) к UGe_3 ($x = 1$) заселенность $5f$ -оболочки урана увеличивается на ~ 0.28 $5f$ -электрона/атом U. Электронная структура Ge во всей области составов $0 < x \leq 1$ близка к электронной структуре в металлическом Ge. В пределах экспериментальных ошибок (~ 0.1 $4p$ -электрона/атом Ge) не обнаружено изменения заселенности $4p$ -оболочки Ge при изменении состава от $x = 0.2$ до 1. Установлено, что делокализация $5f$ -электрона U происходит за счет перехода его в s - либо d -зону самого урана.

Известно, что размерный фактор, т.е. расстояние между ближайшими атомами урана r_{U-U} , во многом определяет как макроскопические, так и микроскопические свойства интерметаллических соединений на его основе [1,2]. В соединениях, у которых $r_{U-U} < 3.4 \text{ \AA}$, $5f$ -электрон урана делокализован, т.е. имеет коллективизированную (зонную) природу. Считается, что механизмами такой делокализации являются либо непосредственное перекрытие $5f$ -волновых функций ближайших соседей (образование f -зоны), либо $f-d$ -гибридизация. Такие соединения, как правило, не обнаруживают магнитного упорядочения, являясь парамагнетиками с независящей от температуры магнитной восприимчивостью, и обладают достаточно высоким (в несколько раз большим, чем у обычных переходных металлов) коэффициентом электронной теплоемкости, что объясняется высокой плотностью состояний на уровне Ферми.

Более сложная и богатая с точки зрения разнообразия физических свойств картина (различные магнитные структуры [3], тяжелофермионные системы [4], системы с промежуточной валентностью [5,6] и др.) наблюдается для соединений, у которых $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$. В таких соединениях расстояние U-U превышает так называемый предел Хилла (3.4 \AA), перекрытие $5f$ -волновых функций соседних атомов становится пренебрежимо малым, и в принципе $5f$ -электрон должен приобретать локализованный характер. Вместе с тем имеется ряд экспериментальных результатов, указывающих на делокализованный характер $5f$ -электрона урана во многих соединениях, в которых $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$. Известен один из механизмов такой делокализации — образование состояния промежуточной валентности (ПВ) (как в случае $4f$ -электрона редких земель).¹ Состояние ПВ урана обнаружено, например, в UCu_5 [5,9] и USn_3 [6,10].

Имеются и другие точки зрения на проблему делокализации $5f$ -электронов в соединениях актинидов. Так, например, считают, что одним из возможных механизмов

делокализации $5f$ -электрона может являться гибридизация $5f$ -электрона с валентными электронами лигандов. В [11] обсуждается механизм такой гибридизации на примере интерметаллических соединений UX_3 , которые в большинстве своем имеют кристаллическую структуру типа $AuCu_3$. В частности, в [11] предполагается наличие эффекта гибридизации $5f$ -электронов U с p -электронами Ge в UGe_3 .

Для выяснения роли $4p$ -электронов Ge в механизме делокализации $5f$ -электронов U в настоящей работе методом смещений рентгеновских линий исследована электронная структура урана и германия в твердых растворах $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (перекрытие волновых функций $3p$ -электронов Al и $4p$ -электронов Ge с волновой функцией $5f$ -электрона U существенно различны).

1. Эксперимент

Образцы твердых растворов $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ готовились в дуговой печи в атмосфере аргона. Качество образцов проверялось рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-2М. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что образцы всех составов имели кристаллическую структуру типа $AuCu_3$, а содержание посторонних фаз в них не превышало 5%. Параметры решетки a для UAl_3 и UGe_3 соответствовали приведенным в литературе [12]. Зависимость параметра решетки $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ от состава x приведена на рис. 1 (кривая I).

Измерения смещений рентгеновских L_{α_1} - и L_{β_2} -линий урана и K_{α_1} -линии германия проводились на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого описаны в работе [13]. Методика измерений подробно описана в [14].

Измерены смещения рентгеновских L_{α_1} - и L_{β_2} -линий урана (репер UAl_3) в зависимости от состава (x). Экспериментальные величины смещений приведены в таблице. Там же приведены отношения $\varkappa = \Delta E_{L_{\beta_2}} / \Delta E_{L_{\alpha_1}}$.

¹ Проблема ПВ для $4f$ -элементов изучена достаточно подробно как в экспериментальном, так и в теоретическом плане (см., например, обзоры [7,8]).

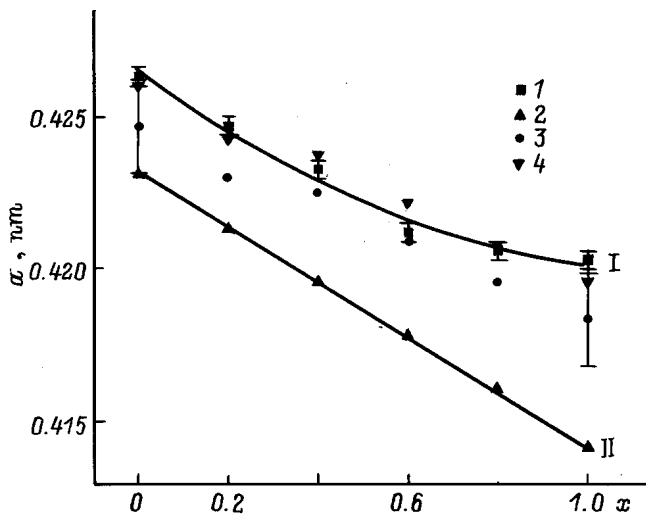


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки от состава в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$. I — экспериментальные данные (кривая I), 2 — теоретическая зависимость, получаемая последовательной равномерной по образцу заменой атомов Al атомами Ge в предположении неизменности металлических радиусов Al, Ge и U (прямая II), 3 — то же с учетом изменения размеров атомов U в результате $5f \leftrightarrow (6d, 7s)$ -переходов; для UAl_3 и UGe_3 показаны диапазоны изменения параметров решетки, обусловленные суммарными (систематическими и статистическими) ошибками в определении абсолютной заселенности $5f$ -оболочки U, 4 — расчетная зависимость (3), вписанная в экспериментальную методом наименьших квадратов.

Измерения смещений K_{α_1} -линии Ge проведены для двух пар: Ge(мет)- UGe_3 и $UGe_3-UAl_{2.4}Ge_{0.6}$. Экспериментальные значения смещений составили $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(Ge(мет)-UGe_3) = -34 \pm 5 \text{ meV}$, $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(UGe_3-UAl_{2.4}Ge_{0.6}) = -17 \pm 7 \text{ meV}$.

Для определения абсолютной заселенности $5f$ -оболочки U были измерены также смещения рентгеновской L_{α_1} -линии урана в UAl_3 и UGe_3 относительно UF_3 . Экспериментальные значения смещений составили $\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UF_3-UAl_3) = 195 \pm 10 \text{ meV}$, $\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UF_3-UGe_3) = 78 \pm 6 \text{ meV}$.

Экспериментальные смещения рентгеновских L_{α_1} - и L_{β_2} -линий урана в $(UAl_{1-x}Ge_x)_3$ относительно UAl_3 и отношение $\kappa = \Delta E_{L_{\beta_2}}/\Delta E_{L_{\alpha_1}}$ в зависимости от состава (x)

x	$\Delta E(UAl_3-(UAl_{1-x}Ge_x)_3), \text{meV}$		κ
	L_{α_1}	L_{β_2}	
0.0	0 ± 5	0 ± 15	—
0.2	-2 ± 5	-22 ± 19	—
0.4	-49 ± 5	—	—
0.6	-58 ± 5	-70 ± 20	1.21 ± 0.35
0.8	-72 ± 5	-93 ± 19	1.29 ± 0.26
1.0	-94 ± 5	-141 ± 17	1.50 ± 0.18

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Абсолютные значения заселенности $5f$ -оболочки урана в UAl_3 и UGe_3 определялись, как и в [15], из соотношения

$$n_{5f} = 2 + \frac{\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UBe_{13}-UAl_3(UGe_3))}{\Delta E_{L_{\alpha_1}}^{calc}(U^{4+}(5f^2)-U^{3+}(5f^3))}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{L_{\alpha_1}}^{calc}(U^{4+}(5f^2)-U^{3+}(5f^3))$ — смещение L_{α_1} -линии урана при полном удалении $5f$ -электрона, вычисленное методом Дирака-Фока и равное -335 meV [16]. Здесь предполагается, что в UBe_{13} электронная структура урана $U^{4+}(5f^2) + (sd)^4$ [17,18], а небольшой вклад в смещение от валентных s - и d -электронов ($\sim 10\%$ от эффекта, связанного с изменением заселенности $5f$ -оболочки) не учитывается. Разности $\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UBe_{13}-UAl_3(UGe_3))$ получены из измеренного нами ранее [2] смещения этой линии в UBe_{13} относительно того же репера UF_3 : $\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UBe_{13}-UF_3) = -251 \pm 7 \text{ meV}$.

Полученная из формулы (1) заселенность $5f$ -оболочки урана составила $2.17 \pm 0.04 \pm 0.1$ $5f$ -электрона/атом U в UAl_3 и $2.52 \pm 0.03 \pm 0.1$ $5f$ -электрона/атом U в UGe_3 . Здесь первые ошибки — статистические, а вторые — систематические, связанные с невозможностью точного учета вклада в смещение от валентных s - и d -электронов.

Разность в заселенности $5f$ -оболочки U в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ и UAl_3 определялась непосредственно из полученных смещений L_{α_1} -линии урана в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ относительно UAl_3 (см. таблицу) с использованием простого соотношения

$$\Delta n_{5f} = \frac{\Delta E_{L_{\alpha_1}}(UAl_3-(UAl_{1-x}Ge_x)_3)}{\Delta E_{L_{\alpha_1}}^{calc}(U^{4+}(5f^2)-U^{3+}(5f^3))}. \quad (2)$$

Полученная из соотношения (2) зависимость заселенности $5f$ -оболочки урана от состава приведена на рис. 2. Она "привязана" к абсолютной шкале заселенности $5f$ -оболочки урана по определенной нами заселенности в UAl_3 (т.е. $n_{5f}(x) = 2.17 + \Delta n_{5f}$).

Из рис. 2 видно, что во всей области составов уран имеет нецелочисленное заполнение $5f$ -оболочки, другими словами находится в смешанном валентном состоянии $U^{3+}[Rn](5f^3)-U^{4+}[Rn](5f^2)$. Определить конечное состояние $5f$ -электрона можно из отношения $\kappa = \Delta E_{L_{\beta_2}}/\Delta E_{L_{\alpha_1}}$. Экспериментальные значения κ в нашем случае находятся в диапазоне 1.2–1.5. Такие значения κ характерны при $5f \leftrightarrow (6d, 7s)$ -переходах [10]. Переход $5f$ -электрона на $4p$ -уровень германия эквивалентен переходу $5f \rightarrow \infty$. Для таких переходов $\kappa = 0.70 \pm 0.05$ [19]. Таким образом, из наших данных следует, что с ростом концентрации Al (уменьшением x) происходит переход $5f$ -электрона в $(6d, 7s)$ -зону урана.

Этот вывод подтверждается и анализом зависимости параметра решетки от состава. В модели несжимаемых соприкасающихся шаров последовательные замещения атомов Al на атомы Ge, которые имеют

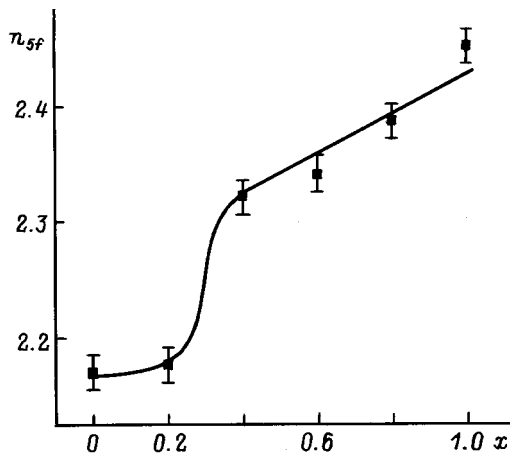


Рис. 2. Зависимость заселенности $5f$ -оболочки урана (n_{5f}) от состава в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ по данным смещений L_{α_1} -линии U. Показаны экспериментальные ошибки изменения заселенности $5f$ -оболочки U. Для абсолютных значений заселенности необходимо учитывать систематические ошибки.

меньший металлический радиус ($r_{Al} = 0.1432 \text{ nm}$ и $R_{Ge} = 0.1369 \text{ nm}$ [20]), без изменения валентности U, а следовательно, и его размеров ($r_U = 0.156 \text{ nm}$ [20])² приводит к линейному уменьшению постоянной решетки $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ с ростом x (прямая II, отмеченная треугольниками на рис. 1).

Учтем, что радиус атомов урана зависит от заселенности его $5f$ -оболочки. Изменение радиуса атома урана при $5f \leftrightarrow 6d$ -переходах можно оценить по соотношению

$$r_U(x) = r_U \left[1 + 2(\overline{r_{7s}}(U^{3+}) - \overline{r_{7s}}(U^{4+})) / (\overline{r_{7s}}(U^{3+}) + \overline{r_{7s}}(U^{4+})) \Delta q(x) \right], \quad (3)$$

где $\overline{r_{7s}}(U^{3+})$ и $\overline{r_{7s}}(U^{4+})$ — средние радиусы $7s$ -оболочки урана для конфигураций $U[Rn](5f^3, 6d^1, 7s^2)$ и $U[Rn](5f^2, 6d^2, 7s^2)$ соответственно, $\Delta q(x) = n_{5f} - 2$ — отличие заселенности $5f$ -оболочки от двух.

Результаты расчетов параметров решетки в модели соприкасающихся шаров с учетом изменения размеров атома урана по соотношению (3) и с использованием определенной нами заселенности $5f$ -оболочки урана (рис. 2) показаны на рис. 1 кружками. Из рис. 1 видно, что рассчитанная таким образом зависимость $a(x)$ в основном повторяет экспериментальную, но кривая смещена в сторону меньших a . На рис. 1 точками 4 изображена та же расчетная зависимость, вписанная в экспериментальную методом наименьших квадратов. При этом кривая сместилась вверх, однако величина этого смещения не превышает диапазона изменения расчетных параметров решетки, обусловленного систематическими ошибками в определении абсолютной заселенности $5f$ -оболочки U. Этот диапазон показан на рис. 1 для UGe_3 и UAl_3 .

² Такая величина металлического радиуса урана получена для электронной структуры $U^{4+}[Rn](5f^2, 7s^2, 6d^2)$.

Если обратить задачу, т. е., используя соотношение (3), определить заселенности $5f$ -оболочки урана по экспериментальным значениям параметров кристаллической решетки $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$, то они составят для UAl_3 и UGe_3 соответственно 2.26 и 2.54 $5f$ -электрона/атом U, т. е. полученные величины в пределах статистической и систематической ошибок совпадают с величинами, определенными нами из смещений рентгеновских линий ($2.17 \pm 0.04 \pm 0.1$ и $2.52 \pm 0.03 \pm 0.1$).

Поскольку в кристаллических структурах UAl_3 и UGe_3 все атомы урана расположены в эквивалентных позициях, можно утверждать, что за счет $5f \rightarrow (6d, 7s)$ -перехода в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ реализуется состояние ПВ. Косвенным подтверждением такого вывода является и то, что как UAl_3 , так и UGe_3 имеют достаточно высокие коэффициенты электронной удельной теплоемкости ($\sim 50 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) [11], что характерно для веществ в состоянии ПВ.

Из наших данных следует, что электронная структура Ge в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ близка к электронной структуре металлического германия ($\Delta E_{K_{\alpha_1}}(\text{Ge(мет)}-UGe_3) = -34 \pm 5 \text{ meV}$),³ а изменение заселенности $4p$ -оболочки Ge во всей области составов не превышает ~ 0.1 $4p$ -электрона/атом Ge ($\Delta E_{K_{\alpha_1}}(UGe_3-UAl_{2.4}Ge_{0.6}) = -17 \pm 7 \text{ meV}$).

Отметим еще одну обнаруженную нами особенность электронной структуры урана в $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$. В районе $x \approx 0.3$ (рис. 2) наблюдается заметный скачок в заселенности $5f$ -оболочки урана. Как правило, такие скачки могут приводить к аномалиям таких макроскопических свойств системы, как сопротивление, магнитная восприимчивость, теплоемкость и др. Насколько известно авторам, макроскопические свойства твердых растворов $U(Al_{1-x}Ge_x)_3$ до сих пор не изучались.

Авторы благодарят О.И. Сумбаева за обсуждения и полезные замечания, Б.В. Григорьева и Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента, П.Л. Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта № 96-02-17811, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Н.Н. Хилл. Nucl. Met. **17**, 1, 2 (1970).
- [2] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов. ФТТ **37**, 8, 2512 (1995).
- [3] К.Г. Гуртовой, Р.З. Левитин. УФН **153**, 2, 193 (1987).
- [4] G.R. Stewart. Rev. Mod. Phys. **56**, 6, 755 (1984).
- [5] H.J. van Daal, K.H.J. Buschow, P.B. van Aken, M.H. van Maaren. Phys. Rev. Lett. **34**, 23, 1457 (1975).

³ Смещение K_{α_1} -линии Ge при удалении одного $4p$ -электрона составляет $\sim 150-200 \text{ meV}$ по разным моделям расчета и согласуется с нашими данными (с учетом ионности Ge в GeO_2 $i \sim 0.4$) по смещению K_{α_1} -линии Ge для пары GeO_2-Ge_M ($\Delta E_{K_{\alpha_1}}(GeO_2-Ge_M) = 257 \pm 5 \text{ meV}$).

- [6] L.W. Zhou, C.L. Lin, J.E. Crow, S. Bloom, R.P. Guertin, S. Foner. Phys. Rev. **B34**, 1, 483 (1986).
- [7] Д.И. Хомский. УФН. **124**, 23, 281 (1979).
- [8] J.M. Robinson. Phys. Rep. **51**, 1 (1979).
- [9] А.В. Тюнис, Г.И. Терехов, В.А. Шабуров. ФТТ **23**, 7, 2175 (1981).
- [10] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов. ФТТ **37**, 8, 2512 (1995).
- [11] D.D. Koelling, B.D. Dunlap, G.W. Crabtree. Phys. Rev. **B31**, 8, 4966 (1985).
- [12] Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures. Dover Publ. Inc, N.Y. (1963). 263 p.
- [13] А.В. Тюнис, В.М. Самсонов, О.И. Сумбаев. Препринт ЛИЯФ-151, Л. (1975). 16 с.
- [14] О.И. Сумбаев. УФН. **124**, 2, 281 (1978).
- [15] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, В. Суски, Л. Фольчик. ФТТ **38**, 6, 1653 (1996).
- [16] И.М. Банд, В.И. Фомичев. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979). 27 с.
selectlanguageenglish
- [17] W.G. Clark, W.H. Wong, W.A. Hines, M.D. Lan, D.E. MacLaughlin, Z. Fisk, J.L. Smith, H.R. Ott. J. Appl. Phys. **63**, 8, 3890 (1988).
- [18] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов. ФТТ **38**, 5, 1598 (1996).
- [19] А.В. Тюнис, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, И.М. Банд, М.Б. Тржасковская. ФТТ **36**, 9, 2729 (1994).
- [20] У. Пирсон. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Мир., М. (1977). Ч. 1. 419 с.