

Особенности электронной структуры церия и его 4*d*-, 5*d*-партнеров в фазах Лавеса CeM₂ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Pt, Mg, Al)

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

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

(Поступила в Редакцию 22 декабря 1997 г.)

Методом смещений рентгеновских линий исследованы электронные состояния Ce (заселенность 4*f*-оболочки) и его 4*d*-, 5*d*-партнеров в фазах Лавеса CeM₂ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Pt, Mg, Al). Показано, что валентность Ce в CeM₂ плавно уменьшается от предельной величины $m \approx 3.35$ до $m \approx 3$ с уменьшением внутрикристаллического сжатия атомов Ce. Обнаружено увеличение заселенности внешних 4*d*-, 5*d*-орбиталей Ru, Rh и Os в фазах Лавеса по сравнению с металлами.

В фазах Лавеса CeM₂ с 3*d*-элементами (M = Fe, Co, Ni) Ce находится в состоянии промежуточной валентности (ПВ). Величины валентностей в этих соединениях были определены разными экспериментальными методами (см., например, [1]), в том числе и нами [2,3] с использованием метода смещения рентгеновских линий (СРЛ) [4]. Состояние ПВ церия может реализоваться и в CeM₂-системах с 4*d*-, 5*d*-элементами, однако эти системы изучены меньше, а количественные данные о валентности Ce в них либо отсутствуют, либо их точность недостаточна [1].

Общепринято, что появление ПВ Ce в этих системах связано с внутрикристаллическим сжатием атомов Ce, вызываемым различием металлических радиусов Ce_γ и M-элемента.¹ В то же время не удавалось установить количественную связь между величинами ПВ Ce и параметрами, характеризующими степень сжатия атомов Ce в фазах CeM₂. Одна из причин этого состоит в том, что величины ПВ Ce, определенные разными экспериментальными методами (XPS, XAS, BIS, EELS и др.), значительно отличаются.

В настоящей работе в рамках единого метода смещений рентгеновских линий определена заселенность 4*f*-оболочки (валентность) Ce в фазах Лавеса с 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-элементами (а также с Mg и Al) CeM₂ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Pt, Mg, Al). Измерены также температурные зависимости валентности Ce для некоторых фаз Лавеса ($T = 77-1000$ K).

Практически нет данных о характере химической связи 4*d*-, 5*d*-элементов с Ce и друг с другом, т. е. об изменении заселенности внешних (валентных) электронов 4*d*-, 5*d*-элементов в фазах Лавеса по сравнению с металлами. Исследуемые нами 4*d*-, 5*d*-элементы (Ru, Rh, Os, Pt) принадлежат переходным металлам с почти полностью заполненной *d*-оболочкой. Поэтому предполагается, что в интерметаллидах при образовании общей зоны прово-

димости эти элементы будут стремиться заполнить свои *d*-оболочки за счет электронов партнера. Для проверки этого предположения были измерены смещения рентгеновских *K*-линий этих элементов в фазах Лавеса по отношению к металлам.

Валентность Ce (m) в исследованных фазах Лавеса определялась из экспериментальных смещений *K*_{β₁}-линии Ce (ΔE) в фазе Лавеса по отношению к реперу — трехвалентному Ce_γ. Схема опыта и процедура измерений подробно описаны ранее (см., например, [4]). Было показано [4], что энергии *K*-линий редких земель наиболее чувствительны к изменению числа 4*f*-электронов n_{4f} , определяющему их валентность (так, $|\Delta E_{K_{\beta_1}}^{4f}| \approx 1500-1700$ meV при изменении n_{4f} на единицу, в то время как $|\Delta E_{K_{\beta_1}}^{6s,6p,5d}| \approx 20-80$ meV при изменении на единицу числа валентных 6*s*-, 6*p*-, 5*d*-электронов).

Валентность Ce в фазе Лавеса определялись, используя экспериментальные смещения ΔE , из соотношения

$$m = m_{Ce_\gamma} + \Delta n_{4f} = 3 + \Delta E / \Delta E(Ce^{4+} - Ce^{3+}), \quad (1)$$

где $\Delta E(Ce^{4+} - Ce^{3+})$ — калибровочное смещение, соответствующее смещению *K*_{β₁}-линии Ce при изменении числа 4*f*-электронов на единицу. В качестве калибровочного смещения взято экспериментальное смещение *K*_{β₁}-линии Ce для пары ионных соединений CeF₄-CeF₃, равное -1727 ± 20 meV [4].

Исследуемые образцы, приготовленные методом дуговой плавки, были практически монофазными и по своим кристаллографическим параметрам близкими к описанным в литературе [6,7].

Экспериментальные смещения *K*_{β₁}-линии и валентности Ce в фазах Лавеса (m) приведены в таблице. На рис. 1 эти валентности показаны как функция эффективного радиуса Ce r^* , характеризующего степень сжатия Ce в фазе Лавеса. Реальное расстояние r_{Ce-Ce} в фазах Лавеса не может служить критерием степени сжатия, так как оно определяется не только сжатием ("размерный" фактор), но и взаимодействием Ce-M, различным для разных M-атомов ("химический" фактор). Чтобы исключить химический фактор, Харрис и др. [8] предложили взять в

¹ В кубических фазах Лавеса AB₂ отношение ближайших расстояний между разнородными атомами $r_{A-A}/r_{B-B} = 1.225 = k_0$ (см., например, [5]). Поскольку отношение радиусов для чистых компонентов $r_A/r_B = k$ отличается от k_0 , A- и B-атомы в фазе Лавеса расширяются или сжимаются. Для фаз Лавеса CeM₂ с ПВ $k_0 = \frac{r_{Ce-Ce}}{r_{M-M}} < k = \frac{r_{Ce_\gamma}}{r_M}$, что соответствует сжатию атомов Ce.

Экспериментальные смещения (ΔE) K -линий Ce, Ru, Rh, Os и Pt и валентность (m) Ce в фазах Лавеса CeM_2

Исследуемые соединения	m_{Ce}	$\Delta E, meV$				
		Ce	M_{exp}		M_{calc}	
		K_{β_1}	K_{α_1}	K_{β_1}	K_{α_1}	K_{β_1}
CeFe ₂	3.36 ± 0.01	-624 ± 15				
CeCo ₂	3.35 ± 0.01	-599 ± 12				
CeNi ₂	3.22 ± 0.01	-383 ± 14				
CeRu ₂	3.36 ± 0.01	-621 ± 17	$+28 \pm 5$	$+41 \pm 8$	14	26
CeRh ₂	3.16 ± 0.01	-275 ± 14	$+11 \pm 4$	$+14 \pm 16$	7	12
CeOs ₂	3.35 ± 0.01	-610 ± 23	$+43 \pm 6$		6	—
CePt ₂	3.00 ± 0.01	6 ± 11	$+3 \pm 7$		0	—
CeMg ₂	3.000 ± 0.003	-1 ± 6				
CeAl ₂	2.998 ± 0.003	4 ± 6				

Примечание. Реперы — Ce_γ, М-металлы. M_{calc} — расчет в предположении, что при образовании $4f$ -электрон уходит в d -зону М-металла.

качестве меры сжатия Ce в фазе Лавеса условный металлический радиус церия r^* , определяемый из систематики кристаллографических данных. Параметр решетки a_{RM_2} для трехвалентных фаз Лавеса RM_2 (R — редкая земля) линейно уменьшается с Z за счет лантаноидного сжатия атомов редких земель. Параметр решетки a_{CeM_2} для фаз Лавеса с ПВ выпадает из этой зависимости и соответствует параметру решетки фазы Лавеса для редкой земли с меньшим металлическим радиусом. Этот радиус, определяемый из зависимости $a_{RM_2} = f(r_R)$, Харрис и др. и предложили взять в качестве эффективного радиуса r^* , характеризующего степень сжатия Ce в фазе Лавеса. Значения r^* , приведенные на рис. 1, получены нами описанным выше способом с использованием значения r_R из [9] и a_{RM_2} из [6,7].

Из рис. 1 видно, что в области малых сжатий (большие r^*) валентность Ce линейно возрастает с увеличением сжатия вплоть до предельной величины $m \approx 3.35$, после чего остается постоянной, несмотря на дальнейшее увеличение сжатия. Такая зависимость валентности Ce от r^* может быть объяснена на основе модели межконфигурационных флуктуаций [10]. В этой модели состояние ПВ Ce описывается как резонанс между близкими по энергии состояниями $Ce^{3+}(4f^1)$ и $Ce^{4+}(4f^0 + e)$. Величина валентности Ce в этой модели может быть вычислена из соотношения

$$m = 3 + \left[1 + \frac{M_3}{M_4} \exp \frac{E_{ex}}{kT + \Gamma} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где E_{ex} — разность энергий между Ce^{4+} - и Ce^{3+} -состояниями, Γ — энергия андерсоновской гибридизации (ширина $4f$ -уровня), M_3 и M_4 — статвеса соответствующих состояний.

С увеличением внутрикристаллического сжатия происходят сближение $4f$ -уровня с уровнем Ферми и соответственно уменьшение E_{ex} и увеличение m . В пределе $E_{ex} \rightarrow 0$ величина валентности определяется только статвесами состояний $Ce^{3+}(4f^1)$ и $Ce^{4+}(4f^0 + e)$ и конечным состоянием электрона e . В работе [11] показано,

что в этом пределе валентность Ce может принимать значения 3.14, 3.25, 3.40 в зависимости от того, куда уходит $4f$ -электрон при образовании состояния ПВ. Предельная величина валентности $m \approx 3.35$ хорошо согласуется с расчетной $m_{calc} = 3.40$ в предположении, что $E_{ex} \approx 0$ и что $4f$ -электрон уходит в $np(d)_{3/2}$ -состояния соседнего Ce или М-металла.

На рис. 2 приведены температурные зависимости $m(T)$ для некоторых исследованных фаз Лавеса. Наблюдается уменьшение валентности Ce с увеличением температуры, хотя по соотношению (2) m должно расти с T при $E_{ex} = const$. Такое противоречие можно объяснить в предположении зависимости E_{ex} от температуры (теория в принципе допускает эту возможность [12]). На этом же

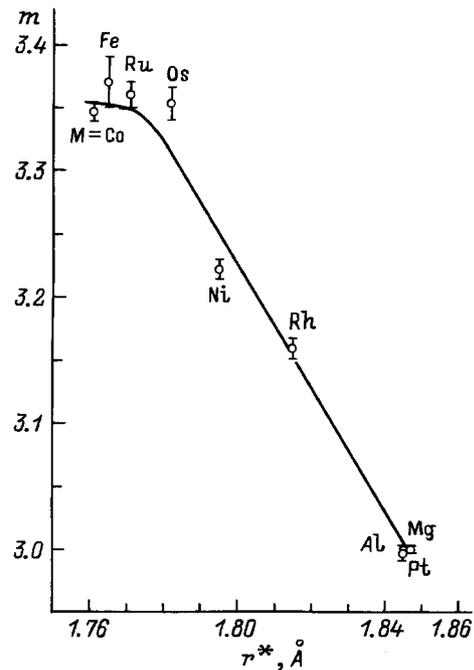


Рис. 1. Зависимость валентности Ce (m) в фазах Лавеса CeM_2 от эффективного металлического радиуса Ce (r^*).

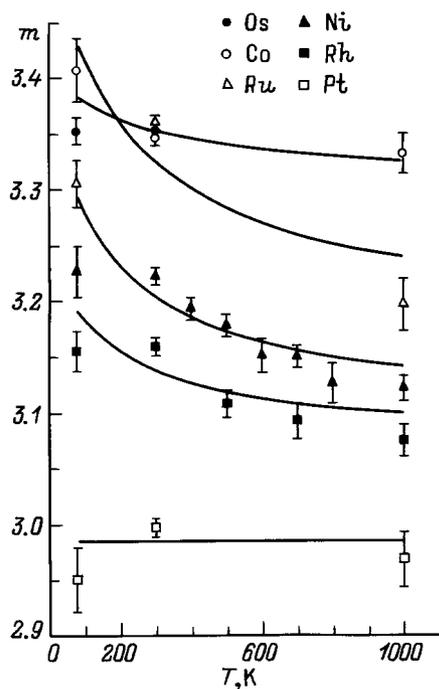


Рис. 2. Зависимость валентности Ce (m) в фазах Лавеса от температуры. Точки — эксперимент. Кривые — расчет по формуле (2) с параметрами, указанными в тексте.

рисунке сплошными кривыми изображены рассчитанные по формуле (2) $m(T)$ в предположении простейшей зависимости $E_{\text{ex}}(T) = E_0 + \beta T$; при этом предполагалось, что ширина 4*f*-уровня (Γ) не зависит от температуры. Из экспериментальных данных по теплоемкости, магнитной восприимчивости и анализа фотоэмиссионных спектров значения Γ для систем с ПВ лежат в диапазоне 100–600 К [13]. Приведенные на рисунке кривые соответствуют (при $\Gamma = 300$ К) параметрам E_0 и β : 42 К и 1.8 для CeNi₂; 170 К и 2.3 для CeRh₂; –6 К и 0.4 для CeCo₂; –10 К и 0.6 для CeRu₂. Полученные из найденных параметров E_0 и β энергии возбуждения E_{ex} согласуются с величинами E_{ex} , полученными из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости для широкого класса соединений церия с ПВ [14].

В таблице приведены также смещения K_{α_1} , K_{β_1} -линий Ru, Rh, Os и Pt² в фазах Лавеса относительно металлов. Для всех фаз Лавеса обнаружены небольшие положительные смещения этих линий. Как показано нами ранее [15], положительные смещения могут возникать либо при удалении из атома М-элемента валентных 5(6)*s*(*p*)-электронов, либо при добавлении валентных 4(5)*d*-электронов.

² Для Pt использована менее интенсивная K_{α_2} -линия, так как энергия K_{α_1} -линии совпадает в пределах нескольких ширин линии с энергией K_{β_3} -линии W, возбуждаемой в антикатоде рентгеновской трубки. Как показано в [15], смещения K_{α_1} - и K_{α_2} -линий различаются незначительно.

Зона проводимости 4*d*- и 5*d*-металлов формируется из сравнительно узких 4*d*-, 5*d*-подзон и широких 5*s*-, 6*s*-подзон. Поэтому при изменении числа электронов в зоне проводимости (например, при образовании интерметаллических соединений) изменения в 5(6)*s*-подзонах невелики из-за малой плотности *s*-состояний вблизи уровня Ферми. По этой причине наблюдаемые нами положительные смещения K_{α_1} -, K_{β_1} -линий М-элементов в фазах Лавеса могут быть, скорее, объяснены увеличением доли 4*d*-, 5*d*-подзон М-элементов в общей зоне проводимости. Сравнивая экспериментальные смещения и смещения, рассчитанные в рамках модели Хартри–Фока, можно определить требуемое увеличение числа 4*d*-, 5*d*-электронов М-элемента в фазе Лавеса по сравнению с М-металлом.

Получены значения $\Delta n_d = 0.32 \pm 0.04$, 0.12 ± 0.04 , 1.26 ± 0.18 и $0.04 \pm 0.10 n_e/\text{at.}$ для CeRu₂, CeRh₂, CeOs₂, CePt₂ соответственно (ошибки — статистические). При расчете предполагалось, что исходными валентными конфигурациями М-металлов являются 4*d*⁷5*s*¹, 4*d*⁸5*s*¹, 5*d*⁷6*s*¹ и 5*d*⁹6*s*¹ для Ru, Rh, Os и Pt.³ Наблюдается определенная корреляция между валентностью Ce в фазах Лавеса и величинами Δn_d . Это позволяет предполагать, что увеличение заселенности 4(5)*d*-состояний происходит за счет дополнительных валентных электронов, возникающих при образовании состояния ПВ. Однако только этим механизмом не удастся объяснить экспериментальные смещения (особенно для CeOs₂), см. таблицу, в которой приведены расчетные смещения *K*-линий М-металлов ($\Delta E_{\text{M,calc}}$) в предположении, что при образовании состояния ПВ 4*f*-электрон уходит в *d*-зону к М-металлу. Дополнительным механизмом, приводящим к увеличению ΔE_{exp} , может быть перераспределение валентных *s*- и *d*-электронов самого М-металла (переход электронов из *s*-подзоны в *d*-подзону М-металла).

Авторы благодарят О.С. Сумбаеву за обсуждение и полезные замечания, П.Л. Соколову за оформление работы.

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

Список литературы

- [1] J. Röhler, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier Science Publishers B. V. (1987). V. 10.
- [2] В.А. Шабуров, И.М. Банд, А.И. Грушко, Т.Б. Мезенцева, Е.В. Петрович, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, О.И. Сумбаев, М.Б. Тржасковская, И.А. Маркова. ЖЭТФ **65**, 3(9), 1157 (1973).
- [3] А.Е. Совестнов, В.А. Шабуров, И.А. Маркова, Е.М. Савицкий, О.Д. Чистяков, Т.М. Шкатова. ФТТ **23**, 9, 2827 (1981).

³ Валентные конфигурации 4*d*-, 5*d*-металлов известны недостаточно хорошо. Однако расчетные значения слабо зависят от исходных валентных конфигураций (варьирование заселенности 5*s*-, 6*s*-орбиталей n_s в широких пределах от 0.5 до 1.5 изменяет величины Δn_d не более чем на 15%).

- [4] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [5] М.Е. Теслюк. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. Наука, М. (1969).
- [6] К.Н.И. Buschow. Rep. Prog. Phys. **40**, 10, 1179 (1977).
- [7] К.Н.И. Buschow. Rep. Prog. Phys. **42**, 8, 1373 (1979).
- [8] I.R. Harris, R.C. Mansey. J.Less-Comm. Met. **13**, 3, 591 (1967).
- [9] К.А. Гшнейднер. Сплавы редкоземельных металлов. ИИЛ, М. (1965).
- [10] L.L. Hirst. J. Phys. Chem. Sol. **35**, 9, 1285 (1974).
- [11] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестьнов, А.В. Тюнис. Письма в ЖЭТФ **41**, 5, 213 (1985).
- [12] D.K. Wohlleben. J. de Phys. **37**, C4-321 (1976).
- [13] Д.И. Хомский. УФН **129**, 3, 443 (1979).
- [14] J.G. Sereni, G.L. Olcese, C. Rizzuto. J. de Phys. **40**, C5-537 (1979).
- [15] Е.В. Петрович, Ю.П. Смирнов, В.С. Зыков, А.И. Грушко, О.И. Сумбаев, И.М. Банд, М.Б. Тржасковская, ЖЭТФ **61**, 5(11), 1756 (1971).