

Валентность празеодима в интерметаллических соединениях $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$, PrNi_5 и PrNi_4M ($M = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga}$)

© Н.Н. Ефремова, Е.В. Щербакова, А.Г. Кучин, Л.Д. Финкельштейн, Д.В. Вилисов, А.С. Шкварин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: scherbakova@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2004 г.
В окончательной редакции 22 июля 2004 г.)

Изучены рентгеновские L_3 -абсорбционные спектры Pr и кристаллохимические особенности интерметаллических соединений $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ и PrNi_5 . Впервые показано, что атомы Pr, подобно атомам Ce, могут находиться в состоянии с промежуточной валентностью. Валентность празеодима равна $+3.08 \pm 0.03$ и 3.10 ± 0.03 для $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ и PrNi_5 соответственно. При замещении одного атома Ni в PrNi_5 на Al или Ga эффект промежуточной валентности на атомах Pr исчезает. Обсуждается вопрос о природе четырехвалентного состояния Pr в интерметаллических соединениях.

Характерной особенностью Ce и Pr является нестабильность $4f$ -конфигурации, поэтому могут иметь место флуктуации электронов между двумя конфигурациями с различным числом f -электронов, т.е. может реализоваться состояние промежуточной валентности. Прямые спектроскопические методы давно установлено, что валентность Ce в интерметаллических соединениях R_xT_y (R — редкоземельный элемент, T — $3d$ переходный металл) изменяется от $+3.4$ до $+3.1$ в зависимости от состава (см., например, [1]). Аномалии в поведении магнитных и структурных параметров в зависимости от атомного номера редкоземельного элемента Z , наблюдаемые в соединениях R_xT_y для $R = \text{Ce}$ [2,3], объясняются наличием у церия промежуточной валентности. Однако до сих пор не удавалось обнаружить промежуточную валентность в интерметаллических соединениях с празеодимом, хотя некоторые авторы [4] и привлекали такие представления для объяснения магнитных свойств соединений с Pr. В настоящей работе представлены результаты исследования валентности Pr методом рентгеновской L_3 -абсорбционной спектроскопии в соединениях $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$, PrNi_5 , PrNi_4M , где $M = \text{Al}, \text{Cu}$ и Ga .

1. Методика эксперимента

Сплавы $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$, PrNi_5 и PrNi_4M , $M = \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Al}$ были приготовлены методом индукционной плавки в алуновом тиглях с атмосфере чистого аргона. Сплав $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ гомогенизировали при 1100°C в течение двух суток, а гомогенизация сплавов PrNi_5 и PrNi_4M проводилась при 1000°C в течение восьми суток в вакууме с последующей закалкой в воде. Рентгеноструктурный анализ показал, что сплав $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ содержал соединение с тетрагональной структурой типа ThMn_{12} и небольшое количество α -Fe (менее 2 wt.%), сплавы PrNi_5 , PrNi_4M были однофазными и содержали соединения с гексагональной кристаллической структурой типа CaCu_5 .

Рентгеновские L_3 -спектры поглощения были получены на вакуумном рентгеновском спектрометре

АРС-КД-2 с регистрацией координатным детектором. В качестве кристалла-анализатора использовалась плоскость $(10\bar{1}1)$ изогнутого монокристалла кварца с радиусом кривизны, равным 1.940 м. Спектры снимались во втором порядке отражения с линейной дисперсией 15.8 eV/mm и $E/\Delta E \sim 8500$. Для определения значения валентности применялось традиционное разложение сложного спектра на комбинацию функций Лоренца и арктангенса, чтобы моделировать процесс перехода электрона после поглощения рентгеновского кванта соответственно в связанные состояния и непрерывный спектр [1]. От каждого образца спектр снимался три раза. Каждый спектр, учитывая некорректность задачи, подвергался независимой процедуре разложения не менее трех раз. Площади, заключенные под функциями Лоренца, пропорциональны числу атомов с разной валентностью. Валентность празеодима рассчитывалась по формуле

$$V_{\text{Pr}} = 3 + S_{\text{Pr}}^{+4} / (S_{\text{Pr}}^{+3} + S_{\text{Pr}}^{+4}),$$

где S_{Pr}^{+3} и S_{Pr}^{+4} — соответственно площади, заключенные под функциями Лоренца, моделирующими сигналы от Pr^{+3} и Pr^{+4} .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны рентгеновские L_3 -спектры поглощения празеодима в $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$, PrNi_5 , PrNi_4M и эталонных соединениях трехвалентного празеодима Pr_2O_3 (максимум B) и четырехвалентного празеодима $\text{Ce}_2\text{Pr}_2\text{O}_8$ (максимумы C , D и E), сложная структура которого аналогична по своему происхождению структуре спектра Ce^{+4} в CeO_2 . Сложная форма L_3 -спектров поглощения церия в CeO_2 неоднократно обсуждалась в различных подходах, учитывающих изменение характера взаимодействия $\text{Ce } 4f - \text{O } 2p$ в конечном состоянии процесса поглощения (см., например, [5–7]).

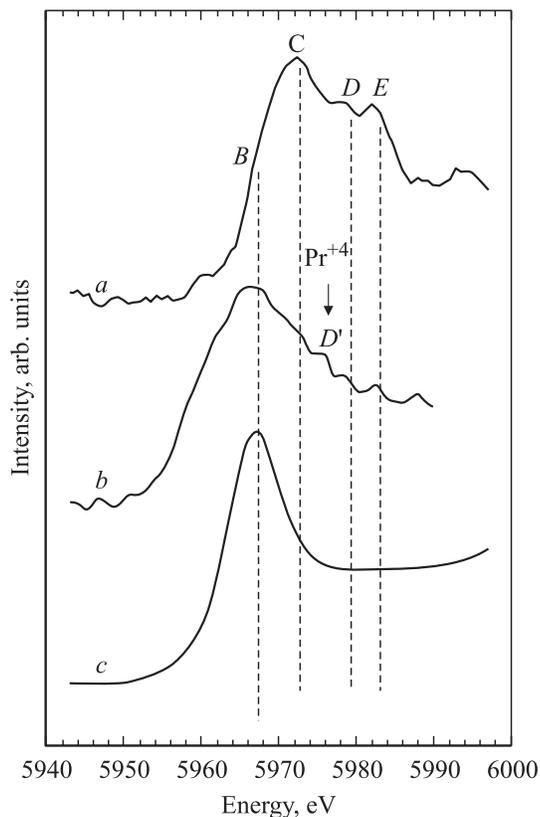


Рис. 1. Рентгеновские L_3 -спектры поглощения празеодима для соединений $\text{Ce}_2\text{Pr}_2\text{O}_8$ (a), $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ (b) и Pr_2O_3 (c). Штриховые линии показывают энергетические положения максимумов Pr^{+3} и Pr^{+4} в оксидных соединениях.

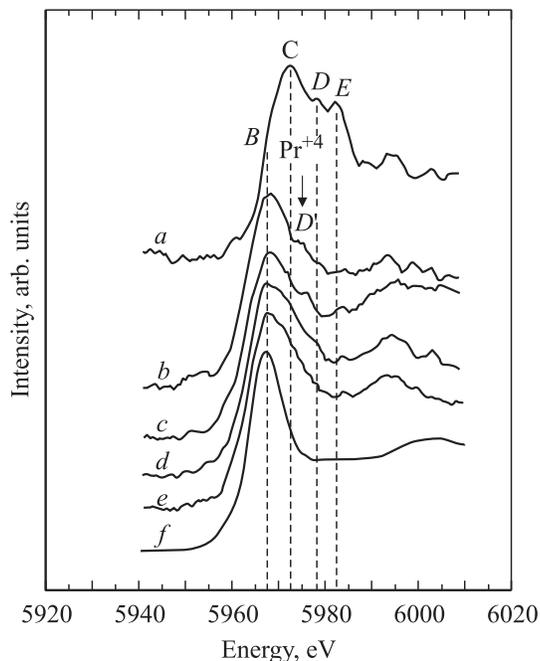


Рис. 2. Рентгеновские L_3 -спектры поглощения празеодима для соединений $\text{Ce}_2\text{Pr}_2\text{O}_8$ (a), PrNi_5 (b), PrNi_4Cu (c), PrNi_4Al (d), PrNi_4Ga (e) и Pr_2O_3 (f). Штриховые линии показывают энергетические положения максимумов Pr^{+3} и Pr^{+4} в оксидных соединениях.

Из сопоставления $\text{Pr } L_3$ -спектров поглощения исследуемых и эталонных соединений видно, что празеодим в исследуемых соединениях в основном трехвалентен. Однако в спектрах наряду с сигналами C , D и E , обусловленными частичным окислением празеодима в образце, на расстоянии $\Delta E \sim 8 \text{ eV}$ от сигнала B , связанного с Pr^{+3} , устойчиво присутствует перегиб D' . Для выяснения его природы на рис. 3 приведены L_3 -спектры поглощения редкоземельного элемента в CeNi_5 , в котором валентность церия $V_{\text{Ce}} = 3.23$ [8], и PrNi_5 , совмещенные в одной энергетической шкале (совмещение проводилось по $R^{+3}L_3$ -максимуму поглощения, положение которого было принято как $E = 0$). Из рисунка видно, что энергетическое положение пика D' в спектре для PrNi_5 совпадает с энергетическим положением пика D' , связанного с Ce^{+4} , в спектре для CeNi_5 . Это может означать по аналогии с CeNi_5 присутствие небольшого количества Pr^{+4} в PrNi_5 .

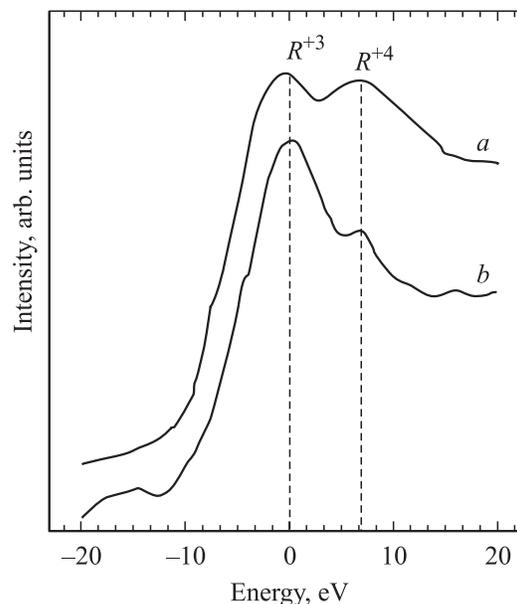


Рис. 3. Рентгеновские L_3 -спектры поглощения церия и празеодима для CeNi_5 (a) и PrNi_5 (b).

Разложение $\text{Pr } L_3$ -спектра поглощения на составляющие показало, что валентность празеодима в $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ равна $+3.08 \pm 0.03$, а в PrNi_5 $V_{\text{Pr}} = +3.10 \pm 0.03$. Из рис. 2 видно, что в соединении PrNi_4Cu интенсивность максимума D' в спектре остается такой же как для PrNi_5 , т.е. $V_{\text{Pr}} = +3.10 \pm 0.03$, в то время как в спектрах для соединений PrNi_4Al и PrNi_4Ga максимум D' исчезает, т.е. валентность празеодима близка к трем ($V_{\text{Pr}} = 3.00 \pm 0.03$). Заметим, что методика обработки спектров позволяет при определении валентности исключить из рассмотрения сигналы, связанные с окислением образца, поскольку их энергетическое положение отличается от положений максимумов B и D' на величину более 2 eV.

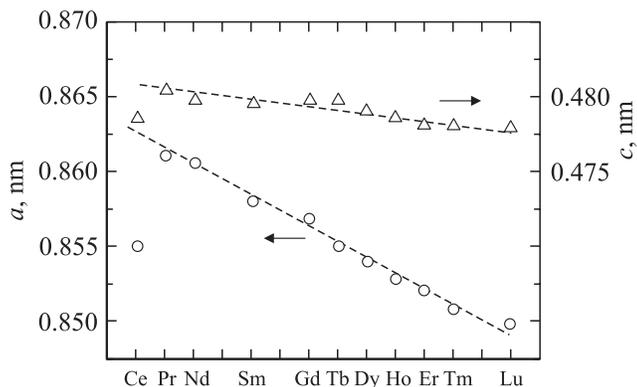


Рис. 4. Параметры решетки соединений $RFe_{10}Mo_2$. Штриховые линии — экстраполированные зависимости параметров решетки от атомного номера R элемента, отражающие лантаноидное сжатие.

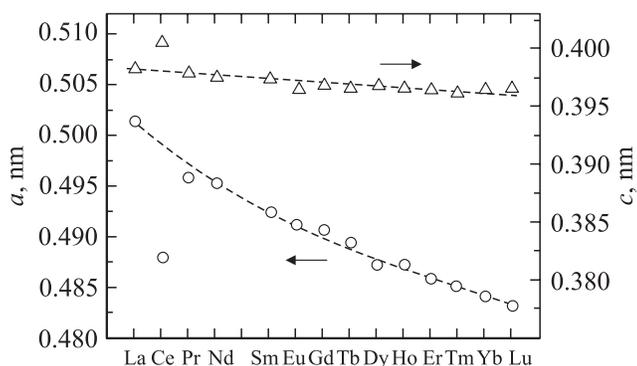


Рис. 5. Параметры решетки соединений RNi_5 . Штриховые линии — экстраполированные зависимости параметров решетки от атомного номера R элемента, отражающие лантаноидное сжатие.

На рис. 4 и 5 показаны зависимости параметров решетки от номера редкоземельного элемента Z для соединений $RFe_{10}Mo_2$ [3,9] и RNi_5 [2]. Видно, что наблюдаются отклонения параметров от экстраполированных значений $a(Z)$ и $c(Z)$ для соединений с Се, которые обычно связываются с присутствием $Се^{+4}$. Однако для соединений с Рг заметных отклонений параметров решетки от монотонных зависимостей $a(Z)$ и $c(Z)$ не наблюдается.

При обсуждении связи между кристаллохимическими характеристиками и валентностью R -ионов мы исходим из того, что в интерметаллических соединениях наряду с основной металлической связью существует ионно-ковалентная составляющая межатомного взаимодействия, завязанная от соотношения электроотрицательностей компонентов и структурных особенностей соединений, проявляющихся в различном числе разноименных соседств и разной длине связи между ними. При одинаковом типе кристаллической структуры наблюдается уменьшение параметров решетки за счет уменьшения ионных радиусов при возрастании порядкового номера R -элементов (так называемое лантаноидное сжатие).

На фоне такой картины, общей для трехвалентных R -элементов, в интерметаллических соединениях с валентно-неустойчивыми Се и Рг возможно усиление ионно-ковалентной составляющей за счет вовлечения в межатомное взаимодействие $4f$ -электронов, кроме $5d^16s^2$ -валентных электронов, как это имеет место для остальных R -элементов. Известно, что в интерметаллических соединениях Се его четырехвалентное состояние возникает только в присутствии nd -элементов середины и конца переходных периодов. Это указывает, что за вовлечение в химическую связь $4f$ -электронов ответственна акцепторная способность незаполненной d -оболочки. Поэтому число и близость к R -ионам nd -элементов в окружении R -иона с неустойчивой $4f$ -конфигурацией имеют решающее значение для возникновения состояния промежуточной валентности R -иона и появления отклонений параметров решетки в меньшую сторону (отрицательных отклонений) вследствие того, что ионный радиус R^{+4} меньше, чем R^{+3} .

Исходя из таких представлений, приступим к анализу зависимостей параметров кристаллической решетки от номера редкоземельного элемента для конкретных соединений. Из рис. 4 видно, что для соединений $RFe_{10}Mo_2$, имеющих тетрагональную структуру типа $ThMn_{12}$ (рис. 6), параметр c проявляет слабую зависимость от порядкового номера R -элемента, напоминающую поведение атомных радиусов, в то время как параметр a сильно зависит от Z , что характерно для поведения ионных радиусов. Это показывает, что ионно-ковалентное взаимодействие между элементами R и $3d$, позволяющее выявить лантаноидное сжатие, реализуется в этой структуре вдоль направления a и практически не проявляется вдоль направления c .

Действительно, в $RFe_{10}Mo_2$ атомы R занимают одно кристаллографическое положение $2a$, а атомы железа три: $8i$, $8j$, $8f$. Согласно нейтронографическим данным для $YFe_{10}Mo_2$ [10], кратчайшими являются расстояния $Y-Fe_{8i}$ и $Y-Fe_{8j}$ ($d(Y-Fe_{8f}) = 0.323$ nm, $d(Y-Fe_{8i}) = 0.306$ nm, $d(Y-Fe_{8j}) = 0.303$ nm). Можно полагать, что и в других соединениях $RFe_{10}Mo_2$ соотношение длин связи остается таким же. $R-Fe_{8i}$ -связь направлена вдоль оси a , в связи с чем в поведении параметра a проявляются лантаноидное сжатие и отклонение для соединения с Се от экстраполированного

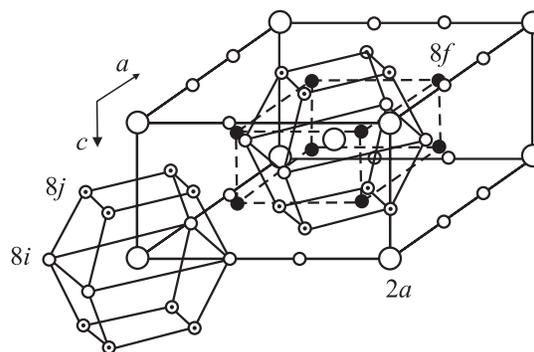


Рис. 6. Кристаллическая структура типа $ThMn_{12}$.

Параметры решетки (a и c), межатомные расстояния (d) и валентности Pr (V_{Pr}) для $PrNi_5$ и $PrNi_4M$ ($M = Cu, Al, Ga$)

Соединение	a, nm	c, nm	$d_1 = a/\sqrt{3}$ Pr–Ni _{2c}	$d_2 = 0.5\sqrt{(a^2 + c^2)}$ Pr–Ni _{3g}	$d_3 = c$ Pr–Pr	$d_4 = 0.5\sqrt{(a^2 + 3c^2)}/3$ Ni–Ni	$V_{Pr} \pm 0.03$
PrNi ₅	0.4957	0.3980	0.2862	0.3179	0.3980	0.2451	3.10
PrNi ₄ Cu	0.4980	0.4001	0.2875	0.3194	0.4001	0.2464	3.10
PrNi ₄ Ga	0.5009	0.4048	0.2892	0.3220	0.4048	0.2488	3.00
PrNi ₄ Al	0.5029	0.4066	0.2904	0.3234	0.4066	0.2498	3.00

хода вследствие возникновения дополнительной ионно-ковалентной составляющей от вовлечения в связь $4f$ -электронов. Вдоль направления c превагирует R – R -взаимодействие, на фоне которого действует лишь проекция от R – Fe_{8j} , что объясняет слабую зависимость $c(Z)$, и меньшее, чем для параметра a , отклонение параметра c от экстраполированного хода для соединения с Се.

Для соединения с Pr отклонение параметра a от экстраполированной зависимости $a(Z)$ в сторону меньших значений оказывается лишь слегка превышающим ошибку измерений. Данное обстоятельство связано прежде всего с тем, что увеличение валентности Pr значительно меньше, чем в случае Се. Кроме того, от Се к Pr нарастает положительный вклад в величину ионного радиуса от так называемого „тетрадного эффекта“ [11], который может компенсировать отрицательное отклонение параметра a , вызванное присутствием четырехвалентного Pr.

Соединение PrNi₅ имеет гексагональную кристаллическую структуру типа CaCu₅ (рис. 7). Атомы R занимают одну кристаллографическую позицию $1a$, а атомы Ni — две ($2c$ и $3g$). Длины связей в данной структуре легко рассчитываются, их значения представлены в таблице.

Из рис. 7 и таблицы следует, что в поведении параметра a проявляется взаимодействие типа Pr–Ni_{2c}, для которого длина связи Pr–Ni наиболее короткая. Поэтому в зависимости $a(Z)$ наблюдается лантаноидное сжатие и отклонение для Се от экстраполированного хода. Для PrNi₅, так же как и для PrFe₁₀Mo₂, отклонение параметра a мало. В направлении c реализуется Pr–Pr-взаимодействие на фоне проекции от более слабого (по сравнению с Pr–Ni_{2c}) взаимодействия типа Pr–Ni_{3g}, поэтому не наблюдается ни лантаноидного сжатия, ни отрицательных отклонений от экстраполированного хода (рис. 5). Отметим, что для CeNi₅

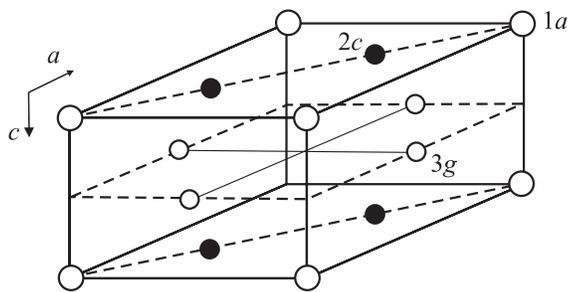


Рис. 7. Кристаллическая структура типа CaCu₅.

параметр c отклоняется от монотонного хода зависимости $c(Z)$ в сторону больших значений. По-видимому, в этом соединении взаимодействие Се–Ni_{2c} значительно сильнее взаимодействий в направлении c , в результате чего происходит одностороннее сжатие решетки вдоль направления a , а параметр c при этом увеличивается.

Согласно [12], медь при замещении никеля в PrNi₅ оказывает предпочтение позициям $2c$. Длина связи Pr–(Ni, Cu)_{2c} увеличивается с 0.2862 nm в PrNi₅ до 0.2875 nm в сплаве с Cu, однако взаимодействие еще остается достаточно сильным и валентность празеодима при данной концентрации меди не изменяется. В замещенных сплавах PrNi₄Al и PrNi₄Ga валентность празеодима падает до +3. Из нейтронографических исследований [13] известно, что Al и Ga замещают Ni в решетке исключительно в $3g$ -позициях, однако, как видно из таблицы, заметно увеличиваются не только длины связей Pr–Ni_{3g}, но и Pr–Ni_{2c}, т.е. Pr–Ni-взаимодействие ослабляется, что и проявляется в снижении валентности Pr до +3.

По современным представлениям состояние с промежуточной валентностью Се в металлических сплавах и соединениях с nd -металлами обусловлено не электронным переходом $4f \rightarrow 5d$, как в других лантанидах с неустойчивой валентностью, а делокализацией $4f$ -состояний при вовлечении их в межатомное взаимодействие. Нами было высказано предположение, что четырехвалентный церий в металле происходит от атомной конфигурации $(\in 4f^2)6s^2$ (знак \in относится к делокализованной орбитали), а не $4f^05d^26s^2$, как, например, в CeO₂, причем делокализация $4f$ -электрона при переходе от конфигурации $4f^15d^16s^2$ к конфигурации $(\in 4f^2)6s^2$ связана с известным эффектом „просачивания“ f -электронов через центробежный барьер [14]. Это приводит к резкому изменению радиуса и энергии $4f$ -состояний при малом возмущении параметров атома [15].

Подтверждением такого подхода могут служить расчеты зонной структуры интерметаллидов CeFe₂ [16] и CeCo₅ [17], учитывающие $4f$ – $3d$ -гибридизацию, которые дают $4f$ -полосу шириной ~ 1 eV с заселенностью 1.13 электрона на атом, тогда как при реализации у Ce⁺⁴-конфигурации $4f^05d^26s^2$ заселенность f -полосы должна быть < 1 . В [15] была теоретически рассмотрена возможность такого „просачивания“ и в случае празеодима. Рассматривался переход из конфигурации $4f^25d^16s^2$ в конфигурацию $(\in 4f^3)6s^2$ и был сделан

вывод, что в случае празеодима полученная ширина f -зоны слишком мала, чтобы обеспечить делокализацию f -электронов. Однако, из рис. 3 видно, что энергетическая разность положений L_3 -спектров поглощения R^{+3} и R^{+4} для Се и Рг одинакова $\Delta E \sim 7$ eV. Данный факт свидетельствует о том, что, возможно, произошла делокализация двух (а не трех как в [15]) f -электронов. По нашему представлению, Pr^{+4} связан с конфигурацией $4f^1(\in 4f^2)6s^2$, а не с $(\in 4f^3)6s^2$ как в [15].

Появление делокализованных $4f$ -электронов в сфере $3d$ -металла конечно же оказывает влияние на косвенное обменное взаимодействие, однако этот механизм пока не изучен. Ранее нами сообщалось [18], что в температурной зависимости начальной восприимчивости вдоль оси легкого намагничивания сплава PrNi_4Cu наблюдалась особенность в виде „ступеньки“ при $T \sim 2.2$ К, которая может быть связана с изменением степени локализации f -электронов.

3. Заключение

Изучены рентгеновские L_3 -абсорбционные спектры Рг и кристаллохимические особенности интерметаллических соединений $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ и PrNi_5 . Впервые показано, что атомы Рг, подобно атомам Се, могут находиться в состоянии с промежуточной валентностью. Валентность празеодима равна $+3.08 \pm 0.03$ и $+3.10 \pm 0.03$ в $\text{PrFe}_{10}\text{Mo}_2$ и PrNi_5 соответственно. Значения валентности, так же как и величины отклонений параметров решетки от монотонного хода, определяемого лантаноидным сжатием, существенно меньше для Рг, чем в случае Се. При замещении одного атома Ni в PrNi_5 на Al или Ga эффект промежуточной валентности на атомах Рг исчезает. Высказано предположение, что четырехвалентное состояние Рг обусловлено делокализацией двух f -электронов и ионы Pr^{+4} имеют $4f^1(\in 4f^2)6s^2$ электронную конфигурацию.

Проведено обсуждение различного поведения параметров решетки a и c для соединений $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ и RNi_5 с $R = \text{Ce}$ и Pr . Параметр a более чувствителен к R - T -взаимодействию, которое является доминирующим в a -направлении. R - R -взаимодействие играет определяющую роль в формировании параметра c . Анизотропия R - T -взаимодействия проявляется в том, что увеличение валентности Се приводит в некоторых соединениях (например, в $\text{CeFe}_{10}\text{Mo}_2$) к сжатию кристаллической решетки вдоль обоих направлений a и c , в то время как в других соединениях (например, в CeNi_5) происходит одностороннее сжатие решетки (a уменьшается, c увеличивается).

Список литературы

- [1] J. Röhler. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gshneidner, L. Eyring. Amsterdam: North Holland (1987). P. 454.
- [2] K.H. J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **40**, 1179 (1977).

- [3] A.S. Ermolenko, Ye.V. Shcherbakova, G.V. Ivanova, E.V. Beloszerov. Phys. Met. Metallogr. **70**, 52 (1990).
- [4] J.P. Gavigan, H.S. Li, J.M.D. Coey, T. Viadieu, L. Pareti, O. Moze, F. Bolzoni. J. Phys. Colloq. (Paris) **40**, C8 (1988).
- [5] A. Bianconi, A. Marcelli, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo, J. Petiau. Phys. Rev. B **35**, 806 (1987).
- [6] L.D. Finkel'shtein, A.V. Postnikov, N.N. Efremova, E.Z. Kurmaev. Material Lett. **14**, 115 (1992).
- [7] A.V. Soldatov, T.S. Ivanchenko, S. Della Longa, A. Kotani, Y. Iwamoto, A. Bianconi. Phys. Rev. B **50**, 5074 (1994).
- [8] P.A. Alekseev, E.S. Klement'ev, V.N. Lazukov, E.V. Nefedova, I.P. Sadikov, N.N. Efremova, L.D. Finkel'shtein, N.B. Kalchugina, O.D. Chistyakov. Phys. Met. Metallogr. **77**, 6, 611 (1994).
- [9] X.C. Kou, R. Grössinger, G. Wiesinger, J.P. Liu, F.R. de Boer, I. Kleinschroth, H. Kronmüller. Phys. Rev. B **51**, 8254 (1995).
- [10] R.B. Hemholdt, J.J.M. Vleggaar, K.H.J. Buschow. J. Less-Common Met. **138**, L11 (1988).
- [11] S.J. Siekiersky. J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 377 (1971).
- [12] A. Percheron-Guegan, C.L. Lartigue, J.C. Ahard. J. Less-Common Metals **109**, 287 (1985).
- [13] J.S. Cantrell, T.A. Beiter, R.C. Bowman. J. Alloys Compounds **207/208**, 372 (1994).
- [14] L.D. Finkel'shtein. Phys. Met. Metallogr. **57**, 2, 170 (1984).
- [15] S.V. Vonsovskii, M.I. Katsnel'son, A.V. Trefilov. Phys. Met. Metallogr. **76**, 3, 27 (1993).
- [16] O. Eriksson, L. Nordstrom, M.S.S. Brooks, B. Johansson. Phys. Rev. Lett. **60**, 2523 (1988).
- [17] L. Nordstrom, O. Eriksson, M.S.S. Brooks, B. Johansson. Phys. Rev. B **41**, 9111 (1990).
- [18] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, G.M. Makarova, E.V. Beloszerov. J. Magn. Magn. Mater. **159**, L309 (1996).