

ДВОЙНОЙ 4f-КОЛЛАПС В $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$

Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, Г.И.Терехов,
А.В.Тюнис, В.А.Шабуров

Экспериментально обнаружено одновременное резкое обратимое по температуре изменение энергии рентгеновских K-линий Ce и Yb в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$. Показано, что эффект обусловлен делокализацией 4f-электронами Ce и Yb (электронными переходами Ce^{3+} , $4f^1 - \text{Ce}^{4+}$, $4f^0$, Yb^{2+} , $4f^{14} - \text{Yb}^{3+}$, $4f^{13}$).

Влияние внешних условий (давление, температура) на макро- и микроскопические свойства Ce изучено достаточно широко. Интерес исследователей обусловлен здесь в первую очередь уникальными особенностями изоморфного фазового перехода первого рода $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ и связанным с этим переходом интенсивно изучаемым в последние годы явлением промежуточной (флуктуирующей) валентности (ПВ) (см., например, ¹). Характеристики $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ -перехода (температура, давление, тип перехода, координаты критической точки, объемный эффект и т. д.), важные для понимания физики ПВ, можно регулировать, если вводить в решетку Ce примеси других элементов. Однако, микроскопические свойства Ce в таких матрицах (заселенность 4f-оболочки, степень удаления из атома 4f-электрона при переходе и т. д.) исследованы недостаточно и, насколько нам известно, в настоящее время нет прямых экспериментальных данных об электронной структуре (ее изменении) внедренного в решетку примесного атома.

Из всех РЗЭ наибольшее воздействие на $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ -переход оказывают Eu и Yb ^{2,3}. "Отравление" Ce небольшими (несколько процентов) добавками Eu или Yb резко уменьшает объемный эффект, аномально быстро с ростом концентрации примеси уменьшается температура перехода и т. д.

В данной работе методом смещения рентгеновских линий ⁴ исследовано электронное состояние (заселенность 4f-оболочки) Ce и Yb в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) при температурах выше ($T = 300$ К) и ниже ($T = 77$ К) температуры $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ перехода ($T_{\text{пер}} = 160$ К). (Добавление в систему Ce – Yb 10% Th предотвращает образование β -Ce при низкой температуре ⁴).

Твердые растворы $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ приготовленные методом дуговой плавки, были монофазны, имели ГЦК структуру, а параметр решетки в исследованной области составов практически линейно увеличивался с ростом x (см. вставку вверху на рис. 1).

В эксперименте измерялась разность энергий (смещение) K_{β_1} -линии Ce и K_{α_1} -линии Yb (ΔE) исследуемого образца, поддерживаемого при $T = 300$ или 77 К относительно реперного образца (металлические Ce, либо Yb). Разность числа 4f-электронов на ион Ce или Yb (валентность) в исследуемом образце и репере определялась как в ⁵.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные валентности Ce и Yb в исследованных сплавах в зависимости от состава для $T = 300$ и 77 К. Из рис. 1 видно, что охлаждение образцов $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ из области $x \lesssim 0,05$ инициирует электронный переход из трехвалентного состояния Ce (светлые точки) в состояние ПВ (темные точки), подобный $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ -переходу в чистом Ce (см., например, ⁴). "Отравление" Ce небольшими добавками Yb приводит к подавлению $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ -перехода: валентность Ce падает от величины $\bar{m}_{\text{Ce}}(x=0; 0,04) = 3,12 \pm 0,01$ до $\bar{m}_{\text{Ce}}(x \gtrsim 0,05) = 3,00 \pm 0,01$.

Одновременно с 4f-коллапсом в атоме Ce при низкой температуре наблюдается 4f-коллапс в атоме Yb (рис. 2): валентность Yb резко уменьшается при $x \approx 0,05$ от величины $m_{\text{Yb}} = 2,42 \pm 0,05$ до $\bar{m}_{\text{Yb}}(x > 0,05) = 1,99 \pm 0,02$ (эффект одновременного изменения валентности Ce и Yb в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ обратим по температуре).

Величина валентности Ce и Yb в сплаве в районе критической концентрации ($x_{кр} \approx 0,05$) зависит также и от предистории образца. Так, для образца $Ce_{0,85}Yb_{0,05}Th_{0,1}$, охлажденно-го до $T = 4,2$ К и отогретого до $T = 77$ К $m_{Ce}(77\text{ К}) = 3,11 \pm 0,01$, $m_{Yb}(77\text{ К}) = 2,39 \pm 0,05$, в то время как тот же образец, охлажденный от $T = 300$ К до $T = 77$ К, имел $m'_{Ce}(77\text{ К}) = 2,98 \pm 0,02$, $m'_{Yb}(77\text{ К}) = 1,98 \pm 0,05$ (кресты и темные точки на рис. 1 и 2)

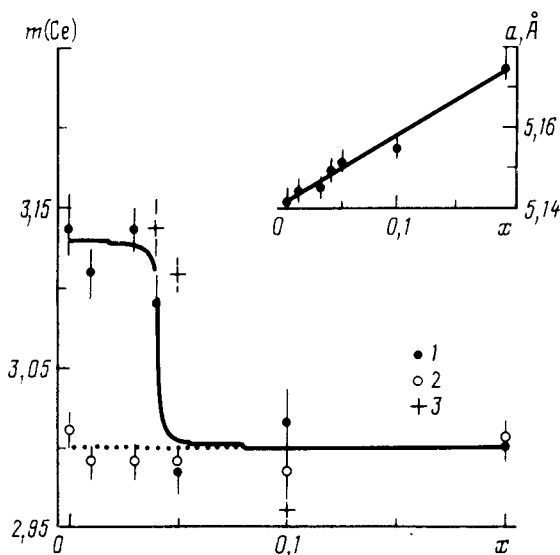


Рис. 1. Зависимость валентности Ce $m(Ce)$ в $Ce_{0,9-x}Yb_xTh_{0,1}$ от состава: 1 – $T = 77$ К; 2 – $T = 300$ К; 3 – $T = 77$ К, после охлаждения образца до $T = 4,2$ К. На вставке вверху зависимость параметра решетки $Ce_{0,9-x}Yb_xTh_{0,1}$ от x

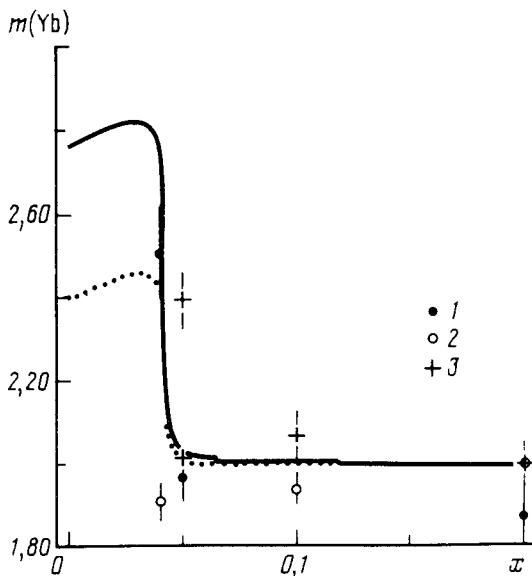


Рис. 2. Зависимость валентности Yb $m(Yb)$ в $Ce_{0,9-x}Yb_xTh_{0,1}$ от состава: 1 – $T = 77$ К, 2 – $T = 300$ К, 3 – $T = 77$ К после охлаждения образца до $T = 4,2$ К. Сплошная и пунктир-ная кривые – ЭВМ-расчет для $n_{кр}(Ce) = n_{кр}(Yb) = 1$ и $n_{кр}(Ce) = 2, n_{кр}(Yb) = 1$ соответственно

1) По-видимому, это связано с гистерезисным характером перехода: из 2 следует, что для сплавов Ce с 2% примесью Yb температура $Ce_\gamma - Ce_\alpha$ -перехода на ~ 40 К ниже температуры $Ce_\alpha - Ce_\gamma$ -перехода.

В работе ⁵ было показано, что в соединениях с ПВ Се имеет валентность $\approx 3,13$, $\approx 3,27$, либо $\approx 3,39$. Эффект объяснен тем, что разным значениям валентности соответствуют разные конечные состояния $4f$ -электрона при переходе в состояние ПВ. Исходя из ⁵, электронную структуру Се в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ в фазе ПВ ($T = 77 \text{ К}$, $x \lesssim 0,05$) можно представить как резонанс (флуктуации) между состояниями Ce^{3+} , $4f^7 - \text{Ce}^{4+}$, $4f^0$; экспериментальная величина валентности $\overline{m}_{\text{Ce}} (x = 0 \div 0,04, T = 77 \text{ К}) = 3,12 \pm 0,01$ хорошо совпадает с расчетной $m_{\text{расч}} = 3,14$ для этого варианта.

Подавление $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ перехода в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ иттербием можно качественно понять из следующих соображений: состояние ПВ реализуется при выполнении условия $(E_n - E_{n-1}) \lesssim \Gamma$, где E_n и E_{n-1} — энергия конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}$, а Γ — энергия андерсоновской гибридизации (ширина $4f$ -уровня) (см., напр., ¹). Введение в кристаллическую решетку Се атомов Yb приводит к ее растяжению (т. к. металлический радиус Yb^{2+} больше металлического радиуса Ce_α) и соответственно к увеличению энергетического зазора $(E_n - E_{n-1})$. Кроме того, появление в сплаве Yb приводит к уменьшению величины Γ (т. к. по оценке из электронной теплоемкости $\Gamma_{\text{Yb}^{2+}} < \Gamma_{\text{Ce}_\alpha}$): совместное воздействие размерного и зонного факторов и приводит к быстрому подавлению состояния ПВ в $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$.

Электронный переход $\text{Yb}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$, по-видимому, обусловлен локальным сжатием атомов Yb, возникающим в сплаве при переходе $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$, поскольку металлический радиус Ce_α меньше металлических радиусов Yb^{2+} и Yb^{3+} ($r_{\text{Ce}_\alpha} = 1,715 \text{ \AA}$, $r_{\text{Yb}^{2+}} = 1,940 \text{ \AA}$, $r_{\text{Yb}^{3+}} = 1,740 \text{ \AA}$). При таком предположении вероятность "рождения" атома Yb^{3+} будет зависеть в первую очередь от окружающих его "прессов" Ce^{4+} .

Процесс рождения Yb^{3+} в сплаве $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Yb}_x\text{Th}_{0,1}$ был промоделирован для границирированной кубической решетки со случайным распределением атомов Ce^{3+} , Ce^{4+} , Yb и Th. При этом концентрация атомов Yb и Th соответствовала составу сплава: $C(\text{Yb}) = x$, $C(\text{Th}) = 0,1$, а концентрации атомов Ce^{3+} и Ce^{4+} брались из экспериментальной зависимости валентности Се от состава. При расчете принималось, что исходно двухвалентные атомы Yb становятся трехвалентными, если: 1) в первой координационной сфере число атомов Ce^{4+} больше или равно некоторому критическому числу $n_{\text{кр}}(\text{Ce})$; 2) образовавшиеся в результате перехода $\text{Yb}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$ трехвалентные атомы Yb стимулируют в свою очередь переход всех остальных соседних атомов Yb^{2+} в трехвалентное состояние.

На рис. 2 сплошной кривой приведены результаты расчета для $n_{\text{кр}}(\text{Ce}) = 1$ и $n_{\text{кр}}(\text{Yb}) = 1$ и пунктиром для $n_{\text{кр}}(\text{Ce}) = 2$, $n_{\text{кр}}(\text{Yb}) = 1$, которые, как видно из рисунка, хорошо следуют экспериментальным данным. Отметим, что вклад механизма 2) невелик и составляет не более 20%. Это обусловлено малой вероятностью встречи даже двух атомов Yb в едином координационном полиэдре. Дальнейшее увеличение $n_{\text{кр}}(\text{Ce})$ приводит к быстрому уменьшению расчетной величины валентности Yb и уже в случае $n_{\text{кр}}(\text{Ce}) = 3$, $n_{\text{кр}}(\text{Yb}) = 1$ не удается получить разумное согласие с экспериментом.

Авторы благодарят О.И.Сумбаева за постоянный интерес к работе и обсуждения и Б.В.Григорьева за радиотехническое обеспечение эксперимента.

Литература

1. Хомский Д.И. УФН, 1979, 129, 413.
2. Gschneidner K.A. et al. J. Phys. Chem. Sol., 1962, 23, 1201.
3. Manheimer M.A., Parks R.D. Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena, Ed. R.D.Parks, N.Y. Lond. 1977.
4. Сумбаев О.И. УФН, 1978, 124, 281.
5. Шабуров В.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 213.