

## ЭФФЕКТ ГРУППИРОВАНИЯ ВАЛЕНТНОСТИ ЦЕРИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

*В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестьянов, А.В. Тюнис*

Экспериментально обнаружено, что в интерметаллических соединениях с промежуточной валентностью (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. Предлагается использовать эффект группирования для отождествления конечного состояния  $4f$ -электрона в фазе ПВ.

Явление промежуточной валентности в соединениях РЗ-элементов относится сейчас к одной из интенсивно изучаемых проблем физики твердого тела (см., например, <sup>1</sup>). Считается, что переход РЗ-атома из "нормального" целочисленного валентного состояния в состояние ПВ, инициируемый составом, давлением, температурой и т. п., обусловлен возбуждением электрона из внутренней  $4f$ -оболочки на внешние  $6s$  ( $p$ ),  $5d$ -уровни зоны проводимости. Состояние ПВ рассматривается как резонанс между двумя энергетически близкими состояниями РЗ-атома  $4f^n$  и  $4f^{n-1}e$ , определяемыми начальным и конечным состояниями  $4f$ -электрона. Таким образом, заселенность  $4f$ -оболочки (и ее изменение) является фундаментальной характеристикой состояния ПВ. Более сложным является вопрос об определении конкретного конечного состояния электрона  $e$ . Насколько нам известно, сегодня вообще не существует надежного экспериментального метода.

Наиболее широко эффект ПВ проявляется в соединениях Се и Yb. В сообщаемой работе обобщены экспериментальные данные о заселенности  $4f$ -состояний (валентности) Се для всех исследованных нами к настоящему времени соединений Се с ПВ (Се – металл, сплавы Се – Th, интерметаллические соединения с  $d$ -металлами, силициды Се) <sup>2-4</sup>. Заселенность  $4f$ -оболочки Се определялась методом смещений рентгеновских  $K$ -линий <sup>5</sup>. В эксперименте измерялась разность энергии (смещение)  $K\alpha_1$  ( $K\beta_1$ )-линии Се в исследуемом образце с ПВ и реперном образце трехвалентного Се ( $\text{CeF}_3$  либо  $\text{Ce}_\gamma$ ). При окончательной обработке результатов все экспериментальные смещения  $\Delta E(\text{Ce}_{\text{ПВ}} - \text{Ce}_{\text{реп.}})$  приведены для единого репера  $\text{Ce}_\gamma$  (учтено, что  $\Delta E_{K\alpha_1}(\text{CeF}_3 - \text{Ce}_\gamma) = -27 \pm 7$  мэВ,  $\Delta E_{K\beta_1}(\text{CeF}_3 - \text{Ce}_\gamma) = 84 \pm 13$  мэВ <sup>5</sup>). Разность числа  $4f$ -электронов на ион Се в исследуемом соединении и репере определялась как  $\Delta n_{4f} = \Delta E(\text{Ce}_{\text{ПВ}} - \text{Ce}_\gamma) / \Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$ , где  $\Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$  – калибровочное смещение, соответствующее сдвигу  $K$ -линии Се при изменении числа  $4f$ -электронов на единицу. Величина  $\Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$  бралась для пары ионных со-

единений  $\text{CeF}_4 - \text{CeF}_3$  ( $\Delta E_{K\alpha_1} = -602 \pm 12$  мэВ,  $\Delta E_{K\beta_1} = -1727 \pm 20$  мэВ<sup>5)</sup>). Очевидно, что валентность Се в исследуемом соединении  $m_{\text{ПВ}} \equiv m_{\text{реп}} + \Delta n_{4f} = 3 + \Delta n_{4f}$ .

Среди исследованных объектов в 21 найдено состояние ПВ ( $\Delta n_{4f} \neq 0$ ). Распределение экспериментальных величин валентности церия  $m$  представлено на рисунке в виде гистограммы "а"; ширина интервала на гистограмме равна 0,02 и примерно соответствует среднеквадратичной ошибке, с которой измерены величины  $\Delta n_{4f}$ , т. е. валентности Се. Значения на гистограмме "а" соответствуют температуре образца  $T = 77$  К, кроме случаев  $\text{Ce}_\alpha^{(P)}$  и  $\text{Ce} - \text{Th}^{(P)}$  — эксперименты при высоком давлении ( $P \geq 10$  кбар,  $T \approx 300$  К) и  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{CeNi}_3$ , исследованных только при комнатной температуре.

Из гистограммы видно, что величины  $m$  локализованы в узкой области  $3,1 \lesssim m \lesssim 3,4$  и сгруппированы в три тесные группы (по  $6 \div 7$  объектов в группе). Средневзвешенные величины  $\Delta n_{4f}$  с внешними среднеквадратичными ошибками для этих групп составляют  $\overline{\Delta n_{4f}}^{(1)} = 0,13 \pm 0,01$ ,  $\overline{\Delta n_{4f}}^{(2)} = 0,27 \pm 0,01$  и  $\overline{\Delta n_{4f}}^{(3)} = 0,39 \pm 0,01$ , т. е. в состоянии ПВ церий "предпочитает" иметь валентность вблизи  $\approx 3,13$ ;  $\approx 3,27$  и  $\approx 3,39$ .

Эффект группирования можно объяснить достаточно просто, если рассматривать переход  $\text{Ce}^{3+}, 4f^1 - \text{Ce}^{4+}$ , е как переход типа перехода Андерсона<sup>6</sup>, т. е. предположить, что переходы (флуктуации)  $4f$ -электрона с узла на узел (с иона Се на соседний ион Се) происходят только между совпадающими (вырожденными) энергетическими уровнями. В этом случае вероятность нахождения иона Се в состоянии  $4+$  (валентность Се) будет определяться только мультиплетностями  $M_{3+} = (2J_{3+} + 1)$  и  $M_{4+} = (2J_{4+} + 1)$  основных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ :  $P(4+) \approx M_{4+} / (M_{4+} + M_{3+})$ . (Вклад в  $P(4+)$  высоколежащих возбужденных термов в случае низких температур мал).

Рассмотрим возможные варианты перехода из состояния  $\text{Ce}^{3+}, 4f^1, J_{3+} = 5/2$  в состояние  $\text{Ce}^{4+} + e$ : 1) переход  $\text{Ce}^{3+}, 4f^1 - \text{Ce}^{4+}, 6s_{1/2} ({}^6p_{1/2}), J_{4+} = 1/2$ ; 2) переход  $\text{Ce}^{3+}, 4f^1 - \text{Ce}^{4+}, {}^6p_{3/2} (5d_{3/2}), J_{4+} = 3/2$ . Эти варианты дают  $P(4+) = 0,25$  и  $0,40$  соответственно<sup>2)</sup>. Наконец, возможен вариант, когда  $4f$ -электрон не локализуется на соседнем ионе Се, а уходит в валентную зону лиганда: 3) переход  $\text{Ce}^{3+}, 4f^1 - \text{Ce}^{4+}, J_{4+} = 0$ . Это соответствует  $P(4+) = 0,14$ .

На гистограмме "а", сверху, эти расчетные значения валентности Се показаны пунктиром, экспериментальные среднеквадратичные значения с внешними среднеквадратичными отклонениями изображены черными точками. Наблюдается хорошее согласие эксперимента с расчетом. Таким образом, в зависимости от того, куда уходит  $4f$ -электрон при образовании фазы ПВ, валентность Се принимает значения вблизи 3,14; 3,25; или 3,40.

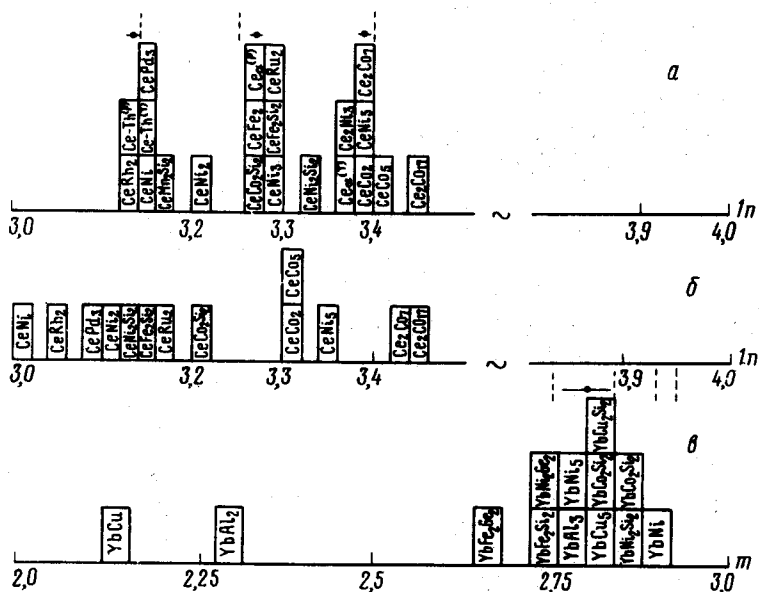
На рисунке (средняя гистограмма "б") приведено распределение валентности Се в тех же соединениях, но исследованных при высокой температуре ( $T \approx 1000$  К). Эксперимент при высокой температуре можно рассматривать как контрольный опыт для эффекта группирования. Действительно, при повышении температуры наряду с термами основного состояния начинают заселяться и высоколежащие термы возбужденного состояния  $\text{Ce}^{4+}$ . Кроме того, повышение температуры может вызывать и деформацию энергетического спектра  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . Это должно приводить к перемешиванию различных вариантов перехода  $4f \rightarrow e$ , т. е. "размывать" группы, что и наблюдается на опыте.

Анализ, подобный описанному выше, был проведен и для всех исследованных нами соединений Уб, в которых обнаружено состояние ПВ<sup>7, 8</sup>. Результаты представлены на рисунке гистограммой "в". Из гистограммы видно, что и в случае Уб практически все ве-

1) Данные для  $\text{Ce}_\alpha$ , полученные в работе<sup>2</sup> с калибровкой на  $\text{CeO}_2 - \text{CeF}_3$  пересчитаны для калибровочного смещения  $\text{CeF}_4 - \text{CeF}_3$ .

2) Возможен и переход в состояние  $5d_{5/2}$ : в этом случае  $P(4+) = 0,5$ , но, как видно из гистограммы "а", группа, соответствующая  $m = 3,5$  не наблюдается. Это связано, по-видимому, с тем, что мультиплет  $5d_{5/2}$  лежит значительно выше мультиплета  $5d_{3/2}$ .

личины  $m$  локализованы в узкой области  $2,75 \lesssim m \lesssim 2,9$ . Расчетные значения валентности  $Yb$  для вариантов состояний  $Yb^{2+}, 4f^{14} - Yb^{3+}, 4f^{13} + e$ , аналогичных рассмотренным выше, дают значения  $m$ , равные 2,75; 2,83; 2,89; 2,93 (пунктирные прямые на гистограмме "в"), образующие тесную, "неразрешаемую" при таком анализе группу. Средне-квадратичное значение валентности  $Yb$  в области  $m \gtrsim 2,7$  составляет  $\bar{m} = 2,79 \pm 0,02$  (черная точка на гистограмме "в").



Распределение экспериментальных величин валентности Ce в исследованных соединениях с ПВ: а – данные для температуры  $T = 77$  К, б –  $T \approx 1000$  К, в – аналогичное распределение для соединений  $Yb$

Таким образом, обнаруженный эффект группирования валентности Ce может быть применен для отождествления конечного состояния  $4f$ -электрона при образовании состояния ПВ, что, в свою очередь, позволяет судить в целом об электронной структуре РЗ-иона в этом специфическом состоянии.

В заключение авторы благодарят О.И.Сумбаева за постоянный интерес к работе и полезные замечания. Мы благодарим также А.И.Егорова, М.Н.Грошева, С.М.Кузьмину, Н.М.Мифтахова, В.И.Петрову и В.А.Тюкавина за помощь в подготовке и проведении эксперимента.

#### Литература

1. Хомский Д.И. УФН, 1979, 129, 443.
2. Shaburov V.A., Sovestnov A.E., Sumbaev O.I. Phys. Lett., 1971, 49 A, 83.
3. Шабуров В.А., Совестнов А.Е., Маркова И.А., Савицкий Е.М., Чистяков О.Д., Шкатова Т.М. ФТТ, 1981, 23, 2455; ФТТ, 1981, 23, 2827.
4. Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Шабуров В.А., Савицкий Е.М., Шкатова Т.М., Кн. "Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников", стр. 32 – 36, 1983 г., Тбилиси.
5. Сумбаев О.И. УФН, 1978, 124, 281.
6. Anderson P.W. Phys. Rev., 1958, 109, 1492.
7. Шабуров В.А., Совестнов А.Е., Савицкий Е.М., Маркова И.А., Чистяков О.Д., Шкатова Т.М. ФТТ, 1982, 24, 263.
8. Грошев М.Н., Левин Е.М., Луцев Р.В., Мифтахов Н.М., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Тюнис А.В., Шабуров В.А. Кн. "Тезисы докладов XIV Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии", стр. 88, 1984 г., Иркутск.