

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



СЗ42Г2

A-656

P14 - 11324

2410/2-78

А.Андреефф, К.Вальтер, Х.Гриссмани, Л.П.Каун,

Б.Липпольд, В.Матц, Т.Фрауэнхайм

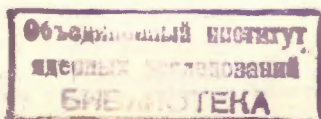
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ
ИОНА Pt^{3+} В PtNi_5 МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

1978

P14 - 11324

А.Андреев, К.Вальтер, Х.Гриссманн, Л.П.Каун,
Б.Липпольд, В.Матц, Т.Фраунхайм

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ
ИОНА Pr^{3+} В PrNi_5 МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ



Андреев А. и др.

P14 - 11324

Определение кристаллических уровней иона Pr^{3+} в PrNi_5 методом неупругого рассеяния нейтронов

В работе сообщаются результаты изучения расщепления основного состояния $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} в гексагональном кристаллическом поле соединения PrNi_5 с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на PrNi_5 и LaNi_5 измерялись методом времени пролета нейтронов при температурах образца $T = 85 \text{ K}$ и $T = 295 \text{ K}$.

Поиск параметров осуществлялся на основе наблюдаемых энергий переходов между кристаллическими уровнями. Для определения вклада фононов в спектры неупругого рассеяния нейтронов использовалась температурная зависимость рассеяния на фононах через функцию Бозе.

Найден набор параметров кристаллического поля: $x=0.7$; $y=0.41$; $w=1.04 \text{ мэВ}$. С этими параметрами достаточно хорошо описывается влияние кристаллического поля на удельную теплоемкость и магнитную восприимчивость PrNi_5 .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Andreeff A. et al.

P14 - 11324

Experimental Determination of the Crystal Field Splitting of Pr^{3+} in PrNi_5 by means of Inelastic Neutron Scattering

The results of experimental determination of crystal field splitting of Pr^{3+} in PrNi_5 by means of inelastic neutron scattering are reported. Inelastic neutron scattering experiments were performed by the time-off-flight method at different temperatures of the target ($T=85\text{K}$ and $T=295\text{K}$). For the determination of the phonon part of scattered neutron intensity we used the temperature dependence of phonon scattering in the form of Bose function. For the crystal field parameters we obtain $x=0.7$; $y=0.41$; $w=1.04 \text{ meV}$. With these parameters the experimental heat capacity and the magnetic susceptibility can be reproduced in a satisfactory manner.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследуется расщепление основного мультиплета иона Pr^{3+} под действием кристаллического поля в интерметаллическом соединении PrNi_5 с целью определения параметров кристаллического поля.

PrNi_5 имеет кристаллическую структуру типа CaCu_5 ^{/1/}. Ионы празеодима расположены в решетке на местах с гексагональной точечной симметрией. До чрезвычайно низких температур поведение этого соединения является типичным для парамагнетика Ван-Флека^{/2-4/}. Это означает, что обменное взаимодействие в PrNi_5 пренебрежимо мало и благодаря этому влияние электронов проводимости на кристаллическое поле в этом соединении должно хорошо прослеживаться. Основное состояние должно быть синглетом. Такие синглетные системы особенно пригодны для усиления эффекта охлаждения с помощью ядерного размагничивания в результате сверхтонкого взаимодействия. PrNi_5 является одним из наиболее подходящих для этого материалов^{/5/}. Эффект усиления охлаждения с помощью ядерного размагничивания в результате сверхтонкого взаимодействия зависит от энергетического расстояния до первого возбужденного магнитного уровня. Чем меньше это расстояние, тем больше фактор усиления. С другой стороны, упорядочение ядерных магнитных моментов наступает тем раньше, чем меньше расстояние между первым возбужденным уровнем и основным состоянием, и этим ограничивается возможность достижения минимальной температуры.

Грэгг и др.^{/2/} на основе измерений удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости на поликристаллических образцах PrNi_5 предложили схему энергетических уровней, в которой основным состоянием является синглет Γ_4 , а дублет Γ_5 , расположенный на расстоянии 3,25 мэВ (37,8 К), является первым возбужденным состоянием. Новые измерения магнитной восприимчивости на монокристаллах PrNi_5 ^{/6/} не смогли быть объяснены с помощью этой схемы уровней. Поэтому представлялось полезным определить схему уровней и параметры кристаллического поля непосредственно из измерений неупругого рассеяния нейтронов.

Работа содержит краткое изложение теории для случая кристаллического поля гексагональной симметрии, затем описывается методика изготовления образцов, эксперимент и обработка экспериментальных данных. В заключении обсуждается полученная на основании эксперимента энергетическая схема кристаллических уровней.

ТЕОРИЯ

Кристаллическое поле гексагональной симметрии описывается в методе эквивалентных операторов^{/7/} гамильтонианом

$$H = W \left\{ (1 - |y|) \frac{O_2^0}{F_2} + y \left[x \frac{O_4^0}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 + VO_6^6}{F_6} \right] \right\}. \quad (1)$$

Величины O_ℓ^m — так называемые эквивалентные операторы Стивенса, действующие только на угловую часть волновой функции; F_2, F_4, F_6 — постоянные, которые для основного мультиплета иона Pr^{3+} принимают значения 1,60 и 1260 соответственно. Величины x, y, W являются параметрами кристаллического поля, причем W — абсолютный параметр, который дает полное расщепление мультиплета в единицах энергии, а x и y — отно-

сительные параметры, описывающие величину вклада члена 4-го порядка кристаллического поля по отношению к вкладу членов 6-го и 2-го порядков; x и y меняются в интервале $(-1, +1)$. В гамильтониан дополнительно введена величина $V = V_6^6 / V_6^0$ ^{/7/} (V_ℓ^m — тоже набор параметров кристаллического поля), которая определяется в рамках модели точечных зарядов. Обычно используется значение $V = 77/8$. Такое значение получается только для идеального отношения осей гексагональной решетки: $c/a = 1,633$. Поскольку в случае PrNi_5 $c/a = 0,803$, мы подсчитали соответствующее реальной решетке PrNi_5 значение V . Оно оказалось равным 26,7.

На рис. 1 приведено расщепление основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в гексагональном кристаллическом поле, где ясно видно влияние параметра V . Поле гексагональной симметрии расщепляет мультиплет 3H_4 на 3 синглета ($\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$) и 3 дублета ($\Gamma_{5A}, \Gamma_{5B}, \Gamma_6$).

В эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов наблюдаются переходы между кристаллическими уровнями. По правилам отбора в гексагональном кристаллическом поле для Pr^{3+} возможны 9 дипольных переходов. Вероятность переходов является функцией x и y . Интенсивность, наблюдаемая в эксперименте, пропорциональна вероятности перехода, умноженной на фактор заселенности уровня, от которого исходит переход, т.е. интенсивность зависит от температуры образца. Кроме рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями почти всегда имеет место рассеяние на фонах.

Отличить рассеяние нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями от рассеяния на фонах можно путем сравнения спектров от PrNi_5 и изоструктурного ему соединения LaNi_5 между собой или путем изучения температурной и угловой зависимостей интенсивности рассеяния на PrNi_5 . У LaNi_5 магнитное рассеяние на $4f$ -электронах отсутствует, т.к. $4f$ -оболочка у иона La пуста. Обычно соединение с лантаном рассматривается как представитель фононного рассеяния, и дополнительные пики в спектре от изоструктурного соединения с редкоземельным ионом приписываются

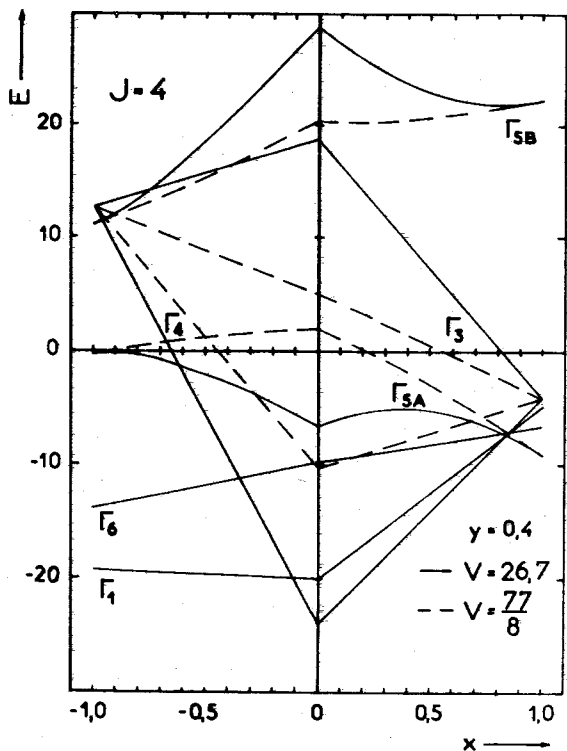


Рис. 1. Расщепление 3H_4 - мультиплета Pr^{3+} под действием кристаллического поля гексагональной симметрии в зависимости от параметров гамильтониана (1) x и y (y - фиксирован) для различных значений параметра V .

ся рассеянию на переходах между кристаллическими уровнями [8]. Надо, однако, отметить, что простое вычитание спектров друг из друга для получения "чистого" вклада рассеяния нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями невозможно, потому что в сечение рассеяния на фонах входит длина когерентного рассеяния, которая для каждого элемента имеет свое значение.

6

Угловая зависимость интенсивности обоих процессов рассеяния такова, что поведение их оказывается противоположным: с увеличением угла рассеяния ϕ интенсивность рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями падает из-за пропорциональности квадрату магнитного формфактора $f^2(\kappa)$ ($\kappa = \frac{4\pi \sin \phi / 2}{\lambda}$), а интенсивность рассеяния на фонах из-за пропорциональности κ^2 возрастает.

При увеличении температуры интенсивность рассеяния на фонах тоже возрастает, потому что в сечение рассеяния входит функция Бозе. В случае рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями интенсивность пиков, наблюдаемых при низких температурах, падает с увеличением температуры. Кроме того, могут возникать новые пики.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Поликристаллические образцы $PrNi_5$ и $LaNi_5$, каждый весом ~ 350 г, были изготовлены из празеодима, лантана чистотой 99% и никеля чистотой 99,9% методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду при небольшом избыточном давлении очищенного гелия. В нейтронogramмах обоих образцов не было обнаружено следов каких-либо других фаз. Постоянные решетки образцов имели следующие значения: $a = (4,96 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $c = (3,98 \pm 0,01) \text{ \AA}$ для $PrNi_5$ и $a = (5,03 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $c = (3,96 \pm 0,01) \text{ \AA}$ для $LaNi_5$, что находится в хорошем согласии с данными работы [1].

Эксперименты по неупругому рассеянию тепловых нейтронов на $PrNi_5$ и $LaNi_5$ проводились на реакторе ИБР-30 ОИЯИ методом времени пролета на спектрометре обратной геометрии с бериллиевым фильтром перед детектором. Были сняты спектры при $T = 85 \text{ K}$ и $T = 295 \text{ K}$ под углом рассеяния $\phi = 60^\circ$ на обоих образцах и дополнительно под углом $\phi = 105^\circ$ при температуре $T = 85 \text{ K}$. На рис. 2 и 3 приведены спектры для $PrNi_5$

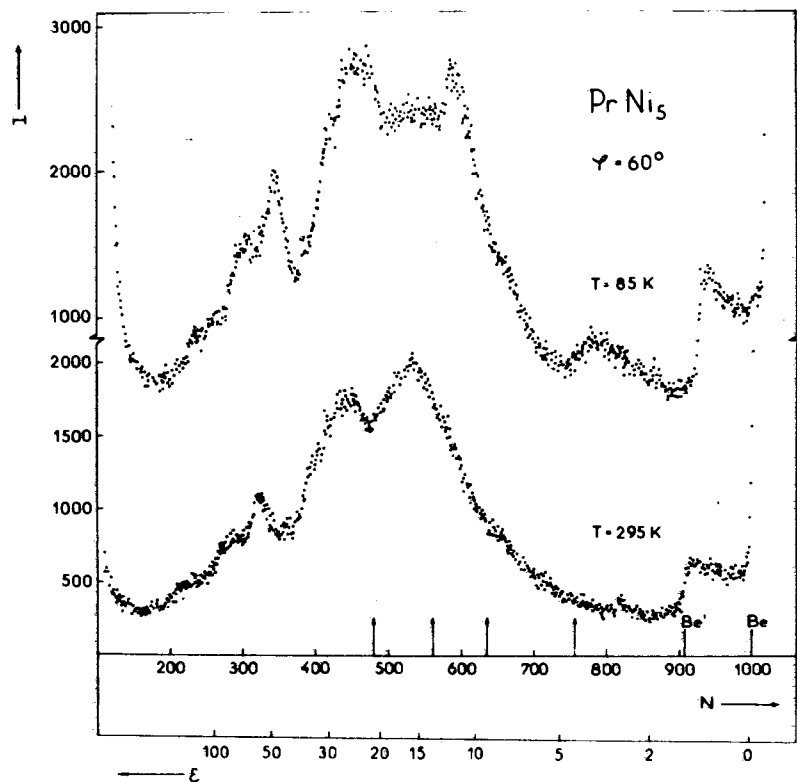


Рис.2. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на PrNi_5 при 85 и 295 К. Время измерения - 80 и 50 часов соответственно. Угол рассеяния $\phi = 60^\circ$. N - номер канала шириной 32 мкс, ϵ - передача энергии в мэВ, I - интенсивность на канал. Be - бериллиевая граница, Be' - бериллиевая предграница.

и LaNi_5 соответственно, полученные под углом рассеяния $\phi = 60^\circ$.

Спектры от PrNi_5 и от LaNi_5 содержат ряд пиков. Задача состоит в том, чтобы выделить пики, обусловленные рассеянием на переходах между кристаллическими уровнями. Первая группа максимумов в районе каналов

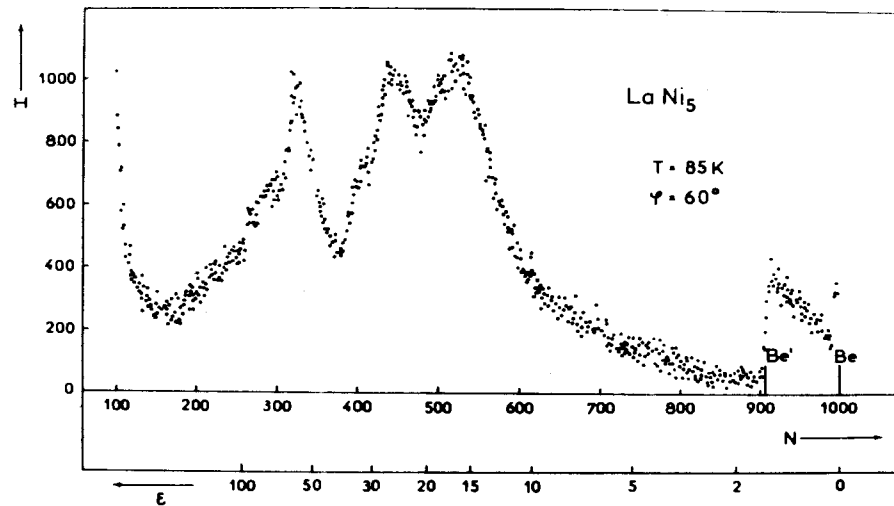


Рис.3. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на LaNi_5 при 85 К. Время измерения - 30 часов. Остальные обозначения показаны на рис.2.

$N=250 + 350$ видна в спектрах обоих образцов. Поскольку у лантана нет электрона в 4f-оболочке, наличие пиков в спектре LaNi_5 указывает на то, что они не связаны с действием кристаллического поля на Pr^{3+} . При сравнении спектров от PrNi_5 (рис.2) и LaNi_5 (рис.3), полученных при температуре образца $T=85$ К, в области N больше 400 видно, что в спектре PrNi_5 существуют дополнительные пики при передаче энергии $\epsilon = (4,6 \pm 0,3)$ мэВ и $\epsilon = (13,4 \pm 0,4)$ мэВ. Зависимость их интенсивности от угла рассеяния и температуры подтверждает их происхождение от рассеяния нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями. Кроме того, мы установили еще энергии переходов между кристаллическими уровнями при энергиях $\epsilon = (20,8 \pm 1,2)$ мэВ, и $\epsilon = (9,0 \pm 0,3)$ мэВ. Все они указаны стрелками на рис.2. Положение перехода при $\epsilon = (20,8 \pm 1,2)$ мэВ не очень наглядно видно на рис.2, но сравнение со

спектром, полученным от LaNi_5 , показывает, что в спектре LaNi_5 имеется на этом месте провал, которого нет в спектре PrNi_5 .

Ввиду того что, с одной стороны, рассеяние на фонах дает заметный вклад в спектры и нельзя достаточно точно определить интенсивность пиков от кристаллических переходов и , с другой стороны, отдельные пики на спектрометре обратной геометрии с бериллиевым фильтром имеют сложную форму^{/9/}, обычные методы подгонки спектров не применимы.

Нами была разработана методика и программа для ЭВМ поиска параметров кристаллического поля на основе только наблюдаемых в эксперименте энергий переходов между кристаллическими уровнями^{/10/}. Программа ищет все наборы параметров кристаллического поля x, y, W , для которых имеются среди девяти принципиально возможных дипольных переходов те энергии, которые наблюдались в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов. С учетом вышеуказанных энергий переходов, с помощью программы было найдено 154 набора x, y, W (из 54500 изучаемых), которые содержали все экспериментальные энергии переходов в рамках их ошибок. Для всех этих избранных наборов программа вычисляет с учетом фактора заселенности вероятности переходов между кристаллическими уровнями, пропорциональные интенсивности наблюдаемых пиков для температур, при которых проводились эксперименты. Часть найденных наборов x, y, W можно сразу исключить из дальнейшего рассмотрения, поскольку у них вычисленная интенсивность пика при $\epsilon = 4,6$ мэВ возрастает с увеличением температуры, что противоречит эксперименту (см. рис.2).

Для отбора наилучшего набора параметров кристаллического поля далее следует использовать интенсивности, т.е. надо провести подгонку экспериментальных спектров. Из-за значительного вклада рассеяния на фонах в спектры надо одновременно учесть рассеяние на переходах между кристаллическими уровнями и на фонах. Поскольку фонный спектр образца неизвестен, нами было использовано приближение на основе темпе-

ратурной зависимости рассеяния нейтронов на фонах через функцию Бозе. На основе параметров кристаллического поля вычисляется ожидаемый вклад рассеяния на кристаллических переходах для $T=85$ К. Разница между экспериментальным и этим расчетным спектрами приписывается рассеянию на фонах при $T=85$ К. Вклад фононов в спектр для $T=295$ К получаем, умножая фонный спектр для $T=85$ К на соответствующий фактор Бозе. Одновременно определяется теоретический спектр от рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями при $T=295$ К. Сумма вкладов от кристаллических переходов и фононов сравнивается с экспериментальным спектром для $T=295$ К. Степень совпадения экспериментального и расчетного спектров служит критерием для выбора параметров кристаллического поля x, y, W . Дополнительным параметром в этой процедуре является ширина линий переходов, которая варьируется для обеих температур.

Используя описанную методику, мы нашли в качестве наилучшего набора параметров: $x = 0,70 \pm 0,02$; $y = 0,41 \pm 0,02$; $W = (1,04 \pm 0,01)$ мэВ. Ширины линий переходов y имеют следующие значения: $y_{T=85\text{ К}} = 1,2$ мэВ; $y_{T=295\text{ К}} = 1,5$ мэВ. Вытекающая из этих значений x, y, W схема расщепления основного мультиплета Pr^{3+} в кристаллическом поле PrNi_5 показана на рис.4. На рис.5 приведены экспериментальные спектры от PrNi_5 вместе с вкладом от рассеяния на кристаллических переходах и суммарным теоретическим спектром для $T=295$ К, который служил для выбора x, y, W .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кроме приведенного выше набора параметров x, y, W было найдено несколько других наборов, для которых отклонение между расчетным и измеренным спектром было незначительно больше. Поэтому было исследовано, как эти наборы объясняют другие, зависящие от кристаллического поля свойства, такие как удельная теплоемкость и магнитная восприимчивость. Совпадение кривых

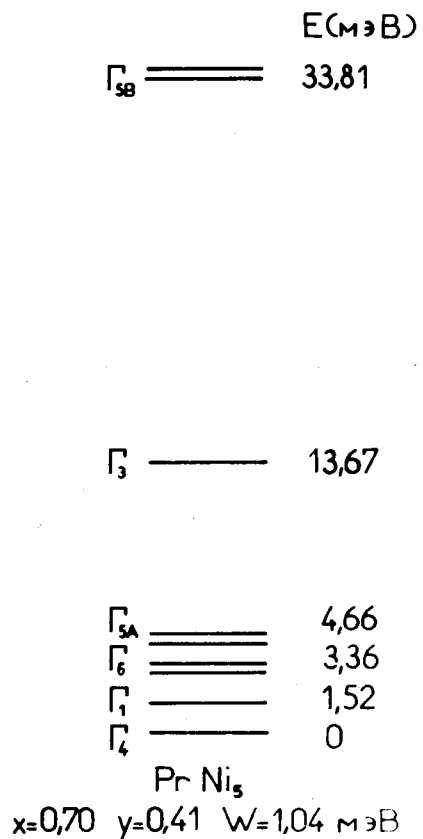


Рис. 4. Полученная схема расщепления основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в PrNi_5 .

вклада кристаллического поля в теплоемкость, вычисленных по схеме уровней для определенных наборов x, y, W и экспериментальной кривой из [2], носит качественный характер (рис. 6). С помощью нашего набора второй максимум экспериментальной кривой не отражается. Несмотря на это, совпадение между расчетной удельной теплоемкостью и экспериментальной для этого

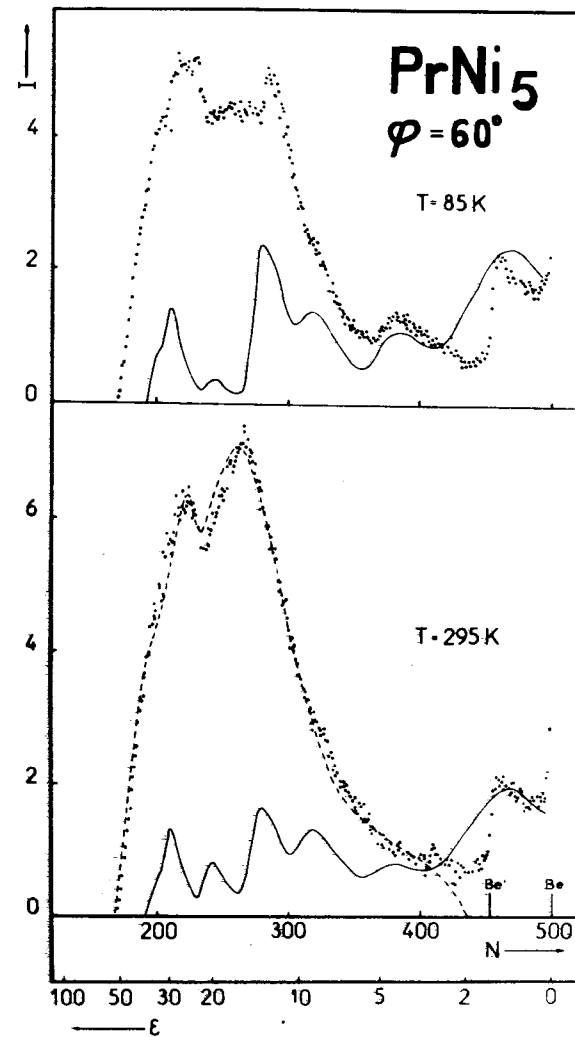


Рис. 5. Сравнение экспериментальных спектров PrNi_5 при $T=85$ и 295 K (изображены точками) и вклада рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями (сплошная линия). Пунктирная линия на рисунке для $T=295 \text{ K}$ представляет собой сумму вклада рассеяния на переходах между кристаллическими уровнями и на фонах.

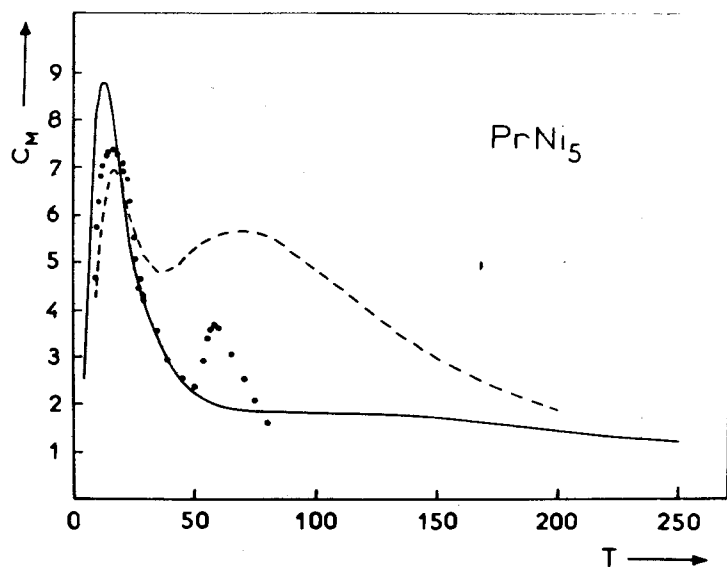


Рис.6. Зависимость вклада C_M в удельную теплоемкость, обусловленного расщепленным 3H_4 мультиплетом, от температуры образца. Сплошная линия - для $x=0,7$; $y=0,41$; $W=1,04$ мэВ; пунктирная - для набора параметров из ^{2/}. Экспериментальные данные ^{2/} показаны точками.

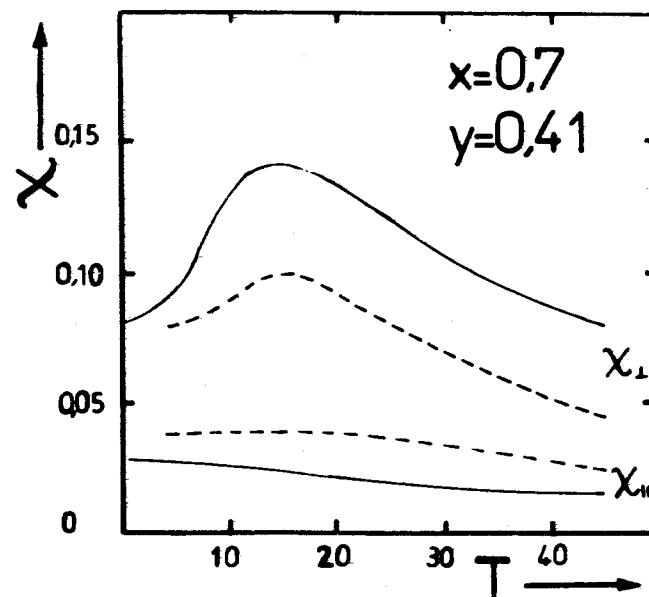


Рис.7. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi_{||}$ и χ_{\perp} от температуры: сплошная линия - расчетные кривые для нашего набора x, y, W ; пунктирная - экспериментальные данные из ^{6/}.

набора наилучшее. Причину отсутствия второго максимума можно связать с погрешностями как эксперимента, так и расчетных величин. Хотя у некоторых других наборов второй максимум слегка проявлялся, абсолютное отклонение от экспериментальных точек было значительно больше, чем для нашей кривой.

Из измерений на монокристаллах ^{6/} ход магнитной восприимчивости параллельно ($\chi_{||}$) и перпендикулярно (χ_{\perp}) оси с известен по отдельности. С помощью набора $x=0,7$; $y=0,41$; $W=1,04$ мэВ этот ход неожиданно хорошо воспроизводится (рис.7), в противоположность другим, до сих пор известным наборам x, y, W . При

других рассмотренных нами наборах параметров ход кривых $\chi_{||}$ и χ_{\perp} противоположен друг другу, так же как и для набора из ^{2/}.

Хорошее объяснение макроскопических свойств, измеренных другими авторами, с помощью параметров, взятых нами из измерений неупругого рассеяния нейтронов, поддерживает сделанный выбор. Дальнейшую надежность выбора набора параметров из экспериментов с рассеянием нейтронов могут дать измерения при более низких температурах, так как ожидаемые интенсивности для отдельных переходов из-за фактора заселенности сильно меняются. Между отдельными наборами параметров уже

при $T = 10$ К имеется значительное отличие, которое в неупругом спектре нейтронов должно яснее проявиться. С помощью вышеописанной процедуры воспроизводился спектр для комнатной температуры (рис.5). Полного совпадения едва ли можно ожидать, так как вклад фононов мог быть учтен только приблизительно. Из приведенной на рис.4 схемы расщепления основного мультиплета иона Pr^{3+} в гексагональном поле соединения PrNi_5 видно, что основное состояние – синглет, как этого можно ожидать из отсутствия упорядочения при низких температурах. Минимум в восприимчивости вызывается низколежащими дублетами Γ_{5A} и Γ_{5B} . Примечательна довольно большая общая величина расщепления, около 33 мэВ, которая до сих пор в интерметаллических соединениях празеодима не наблюдалась, и маленькие полуширины переходов по сравнению с кубическими интерметаллическими соединениями празеодима. Последнее, по-видимому, обусловлено структурой, так как число атомов в элементарной ячейке PrNi_5 значительно меньше, чем в кубической фазе Лавеса типа C-15.

В экспериментальном спектре PrNi_5 (рис.2), как уже упоминалось, наблюдались максимумы в области $\epsilon = 50-70$ мэВ. Эти максимумы наблюдались также и на LaNi_5 , поэтому они не могут быть приписаны переходам между кристаллическими уровнями иона Pr^{3+} . Их температурная и угловая зависимости исключают фононы как причину их происхождения. Природа этих пиков еще не ясна. Одной из причин могло бы быть рассеяние на магнитных d-электронах никеля. В одной из последних работ^{/4/} ставится под сомнение сделанное в^{/2/} утверждение, что d-оболочка никеля заполняется электронами празеодима. Заполнение d-оболочки никеля можно ожидать при избытке Pr (~3%) в соединении PrNi_5 , как это можно заключить из измерений сопротивления в^{/4/}. Тогда эти пики, если они вызваны рассеянием на незаполненных оболочках, должны исчезнуть.

Авторы весьма признательны О.Д.Чистякову, который изготовил образцы PrNi_5 и LaNi_5 и тем самым сделал возможным проведение этой работы, а также К.Киссигу –

за обеспечение надежной работы электроники при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wernick J.H., Geller S. Acta Cryst. 1959, 12, p.662.
2. Craig R.S., Sanka S.G., Marzouk N., Rao V.U.S., Wallace W.E., Segal E. J.Phys.Chem.Solids., 1972, 33,2267.
3. Nasu S., Neumann H.M., Marzouk N., Craig R.S., Wallace W.E. J.Phys.Chem.Solids, 1971, 32, 2779.
4. Ott H.R., Andres K., Bucher E., Maita J.P. Solid State Communications, 1976, 18, 1303.
5. Andres K., Darack S. Proc. Int.Conf.on Magn.1976, part III,p.1071, Amsterdam.
6. Andres K., Schmidt P.H., Darack S. AIP Proc. 1975,24,238.
7. Segal E., Wallace W.E. J.Solid State Chem., 1970, 2,347.
8. Furrer A., Bühner W., Heer H., Parwins H.E., Walker E. Int.J.Magnetism, 1973, 4,63.
9. Айххорн Ф. и др. ОИЯИ, 13-8727, Дубна, 1975.
10. Матц В. ОИЯИ, P14-11111, Дубна, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 февраля 1978 года.