

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С34222
А-655

2861/2-78

P14 - 11451

А.Андреефф, К.Вальтер, Л.П.Каун, Б.Липпольд,
В.Матц, Н.И.Морева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ
ИОНА Pr^{3+} В PrAl_3
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

1978

P14 - 11451

А.Андреефф, К.Вальтер, Л.П.Каун, Б.Липпольд,
В.Матц, Н.И.Морева *

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ
ИОНА Pr^{3+} В PrAl_3
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ



* Государственный ордена Октябрьской Революции
научно-исследовательский и проектный институт редко-
металлической промышленности "Гиредмет" /Москва/.

Андреев А. и др.

P14 - 11451

Определение кристаллических уровней иона Pr^{3+} в PrAl_3 методом неупругого рассеяния нейтронов

С помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследовалось расщепление основного уровня $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} в интерметаллическом соединении PrAl_3 . При различных температурах измерены переходы между кристаллическими уровнями. Чтобы отличить их от фононного рассеяния, были проведены измерения на изоструктурном немагнитном соединении LaAl_3 .

Приведены параметры кристаллического поля и схема энергетических уровней для расщепленного основного состояния в PrAl_3 .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Andreeff A. et al.

P14 - 11451

Determination of Crystal Levels of Pr^{3+} Ion in PrAl_3 by the Inelastic Scattering of Neutrons

Crystal field splitting of the $^3\text{H}_4$ ground state of Pr^{3+} ion in the intermetallic compound PrAl_3 has been investigated by inelastic scattering of thermal neutrons. At several temperatures crystal field transitions have been measured by TOF and TAS methods for polycrystalline PrAl_3 . In order to decide between crystal field transitions and phonon scattering the isostructural, nonmagnetic compound LaAl_3 was measured by the TOF method. The crystal field parameters and the energy level scheme for the ground state splitting in PrAl_3 are given.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе сообщаются результаты изучения уровней иона празеодима в электрическом кристаллическом поле соединения PrAl_3 с помощью неупругого некогерентного рассеяния тепловых нейтронов. PrAl_3 имеет гексагональную структуру типа $\text{Ni}_3\text{Sn}/1/$ с точечной симметрией иона $\text{Pr}^{3+}-\text{D}_{3h}$. Вследствие этой симметрии ожидается расщепление основного мультиплета $^3\text{H}_4$ на 6 подуровней - 3 синглета и 3 дублета. Из температурной зависимости магнитной восприимчивости /2/ следует, что PrAl_3 является парамагнетиком Ван-Флека, что в свою очередь указывает на синглетный характер основного состояния и значительную величину кристаллического поля по сравнению с обменным взаимодействием. Влияние кристаллического поля в случае парамагнетика особенно хорошо прослеживается экспериментально на температурной зависимости удельной теплоемкости. Удельная теплоемкость PrAl_3 исследовалась в работе /3/. Во время наших исследований были опубликованы результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на PrAl_3 /4,5/, позволяющие производить прямое измерение переходов между кристаллическими уровнями, где были даны 2 разные схемы уровней.

ТЕОРИЯ

Кристаллическое поле гексагональной симметрии с помощью эквивалентных операторов O_{ρ}^m описывается гамильтонианом:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6, \quad /1/$$

где B_{ρ}^m - параметры кристаллического поля.

Для обсуждения экспериментальных результатов удобнее перейти к набору относительных параметров кристаллического поля x , y и абсолютному параметру W , который дает расщепление в единицах энергии.

$$H = W \left\{ (1-|y|) \frac{O_2^0}{F_2} + y \left[x \frac{O_4^0}{F_4} + (1+|x|) \frac{O_6^0 + V O_6^6}{F_6} \right] \right\}, \quad /2/$$

Величины F_2 , F_4 , F_6 - постоянные, которые для основного мультиплетта $3H_4^6$ у Pr^{3+} принимают значения 1,60 и 1260 соответственно /6/. Величина V представляет собой отношение B_6^6/B_6^0 , определяемое обычно приближенно с помощью модели эффективных точечных зарядов. Таким образом уменьшается число свободных параметров /2/. В работах /2-5/ была использована величина $V = 77/8$, которая получается, если гексагональная решетка имеет идеальное отношение осей $c/a = 1,633$. Для $PrAl_3$ $c/a = 0,708$. Это значение сильно отклоняется от идеального и поэтому мы использовали другую величину V , равную 6,606.

Диагонализацией гамильтониана /2/ было определено расщепление основного состояния иона празеодима $3H_4^6$ в гексагональном кристаллическом поле в зависимости от параметров x и y , которые менялись в интервале от -1 до +1.

Состояние $3H_4^6$ расщепляется на следующие подуровни с соответствующими волновыми функциями:

синглеты	дублеты
$\Gamma_1 : 0\rangle$	$\Gamma_{5A}' : c \pm 4\rangle - b \mp 2\rangle$
$\Gamma_3 : 1/\sqrt{2} \{ 3\rangle + -3\rangle \}$	$\Gamma_{5B}' : b \pm 4\rangle + c \mp 2\rangle$
$\Gamma_4 : 1/\sqrt{2} \{ 3\rangle - -3\rangle \}$	$\Gamma_6' : \pm 1\rangle$

На рис. 1 приведен пример относительного положения уровней для определенного значения y , полученного с помощью /2/ и $V = 6,606$. Для сравнения показана схема, где $V = 77/8$.

В эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов в сечение рассеяния входит вероятность переходов между кристаллическими уровнями в виде матричного элемента $|\langle m|J_{\pm}|n\rangle|^2$, где $|n\rangle, |m\rangle$ - волновые функции уровней с энергиями E_n, E_m . В гексагональном случае существует 9 дипольных переходов между кристаллическими уровнями внутри низшего мультиплетта. Среди них независимыми от параметров x и y являются только переходы $\Gamma_1 - \Gamma_6'$ и $\Gamma_3 - \Gamma_4'$. Для матричного элемента перехода $\Gamma_1 - \Gamma_6'$ получается самое высокое значение /40/3/. Он является и единственным разрешенным переходом с синглета Γ_1 . Все остальные включают в себя один из уровней Γ_{5A}' или Γ_{5B}' . Поскольку волновые функции этих уровней меняются в зависимости от x и y , вероятность переходов тоже будет меняться. Определение численных значений матричных элементов, а также диагонализация гамильтониана /2/ проводилась с помощью ЭВМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения по рассеянию нейтронов были проведены с помощью спектрометра, находящегося на кана-

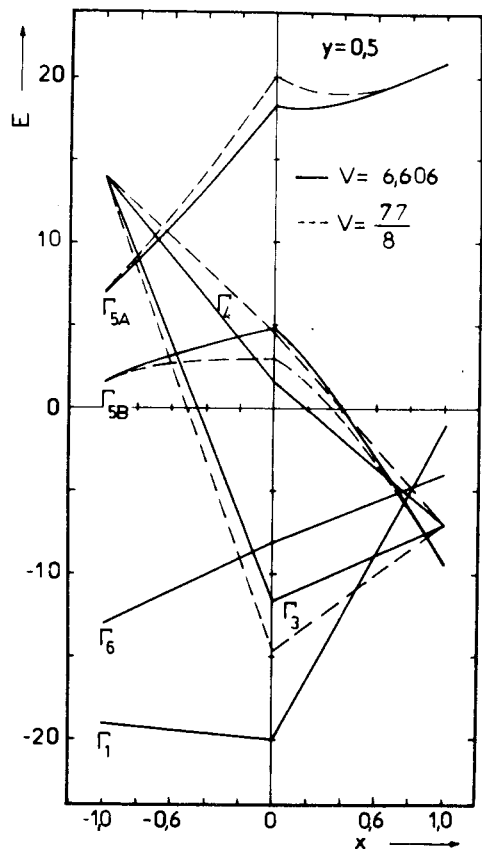


Рис. 1. Зависимость энергии уровней E /в единицах W / от параметров гамильтониана /2/ x и y / y - фиксирован/. Сплошные линии - для $V = 6,606$, штрихованные - для $V = 77/8$.

ле №1 реактора ИБР-30. Поликристаллический образец весом 350 г был изготовлен из Pr, чистотой 99,9%, и Al, чистотой 99,99%, методом дуговой плавки в Государственном научно-исследовательском и проектно-институте редкометаллической промышленности "Гиредмет" /Москва/. Из фазовой диаграммы для системы Pr_aAl_b /1/ видно, что однофазное соединение $PrAl_3$ из расплава получить трудно.

Для проверки состава образцов проводилась дифракция нейтронов методом времени пролета. Начальные образцы, как правило, состояли из смеси фаз $PrAl_2$, $PrAl_3$ и Pr_3Al_{11} . В результате длительной термической обра-

ботки /... 300 ч при $850^\circ C$ / удалось уменьшить примеси фаз $PrAl_2$ и Pr_3Al_{11} до значений 8% и 4% соответственно. Прокаливание образца в муфельной печи проводилось в запаянной кварцевой ампуле при давлении $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$

Для определения фононного вклада в спектр по неупругому рассеянию нейтронов /особенно с целью отличия фононных пиков от остальных/ было изготовлено соединение $LaAl_3$, изоструктурное $PrAl_3$. В результате длительной термической обработки / ~470 ч при $850^\circ C$ / удалось получить образец с примесью фаз $LaAl_2$ и La_3Al_{11} меньше 5%. На рис. 2 представлена снятая при температуре 300 К нейтронограмма образца $PrAl_3$, на котором были проведены неупругие эксперименты.

Нейтронограмма представляет собой спектр образца, деленный на спектр падающих нейтронов /реакторный спектр $i_0(\lambda)$ /. По оси абсцисс отложены номера каналов N временного анализатора, связанные с межплоскостным расстоянием d_{hkl} следующим образом:

$$N = 252,8 \frac{L}{KB} \cdot 2d_{hkl} \cdot \sin \theta, \quad /3/$$

где L - пролетная база в метрах, KB - ширина канала в мкс и θ - половина угла рассеяния. По оси ординат отложена интенсивность I в произвольных единицах.

Основные пики хорошо индицируются по структуре $PrAl_3$ с постоянными решетки $a = 6,487 \text{ \AA}$ и $c = 4,574 \text{ \AA}$. Маленькие пики, указанные в некоторых местах нейтронограммы стрелкой, указывают на наличие примесей $PrAl_2$ и Pr_3Al_{11} . Пик при $N \approx 1020$ обусловлен самим спектрометром. Количественная оценка примесных фаз производилась путем сравнения расчетных и экспериментальных интенсивностей соответствующих фаз, с использованием соотношения /7/:

$$I_{hkl} \sim \frac{\lambda^4 \cdot |F_{hkl}|^2}{V^2 EZ} \cdot i_0(\lambda), \quad /4/$$

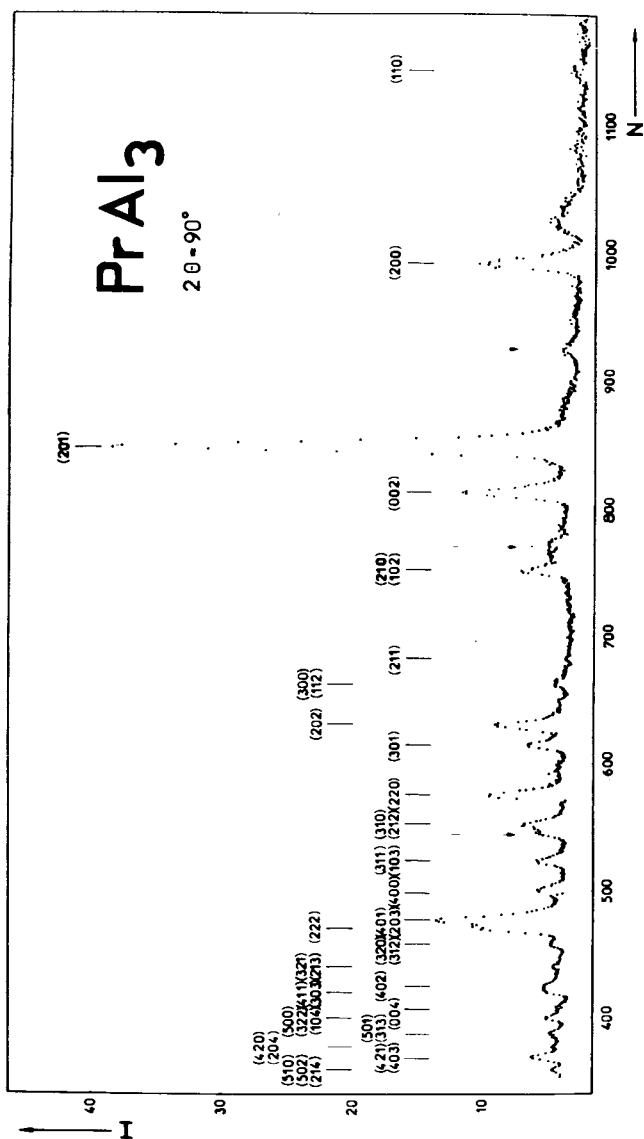


Рис. 2. Нейтроннограмма образца PrAl₃ по методу времени пролета, деленная на реакторный спектр. Угол рассеяния 90°, N - номер канала шириной 32 мкс, I - интенсивность в произвольных единицах. Время измерения 33 ч.

где I_{hkl} - измеренная интенсивность, $(F_{hkl})^2$ - структурный фактор, j - фактор повторяемости, λ - длина волны нейтронов, V_{EZ} - объем элементарной ячейки.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов осуществлялись по методу времени пролета в обратной геометрии /бериллиевый фильтр перед детектором/ [3,9].

На рис. 3 приведены спектры PrAl₃, полученные при температурах 10, 90 и 300 К. На спектрах можно увидеть 6 отчетливых пиков. Для положений пиков и соответствующих передач энергии ϵ имеем следующие значения:

Номер канала	763 ₊₈	697 ₊₅	655 ₊₁₀	600 ₊₅	455 ₊₆	395 ₊₆
максимум						
ϵ , мэВ	4,6 _{+0,3}	6,6 _{+0,2}	7,6 _{+0,4}	10,6 _{+0,3}	23,3 _{+0,8}	33,8 _{+1,4}

При неупругом рассеянии нейтронов всегда имеет место возбуждение фононов, так что важная задача - отличить фононные пики от кристаллических переходов. О вкладе фононного рассеяния нейтронов можно судить, исследуя температурную зависимость спектров или сравнивая неупругие спектры со спектрами изоструктурных соединений, в которых ион Pr³⁺ заменен ионом La³⁺ /что соответствует в нашем случае соединению LaAl₃ /, в котором магнитное рассеяние на 4f-электронах отсутствует.

На рис. 4 приведен спектр неупругого рассеяния нейтронов на LaAl₃. Видно, что в LaAl₃ при 33 и 22,5 мэВ тоже существуют пики. Это означает, что в PrAl₃ их можно приписать фононам. Изменение интенсивности этих пиков в PrAl₃ кроме того, хорошо описывается температурной зависимостью распределения типа Бозе. Следует подчеркнуть, что фононный пик энергии 22,5 мэВ довольно хорошо совпадает с температурой Дебая $\theta_D = 221$ К, которую можно определить из экспериментальных данных работы [3]. При угле рассеяния $\phi = 105^\circ$ наблюдался слабый фононный пик в диапазоне передачи энергии 10±12 мэВ.

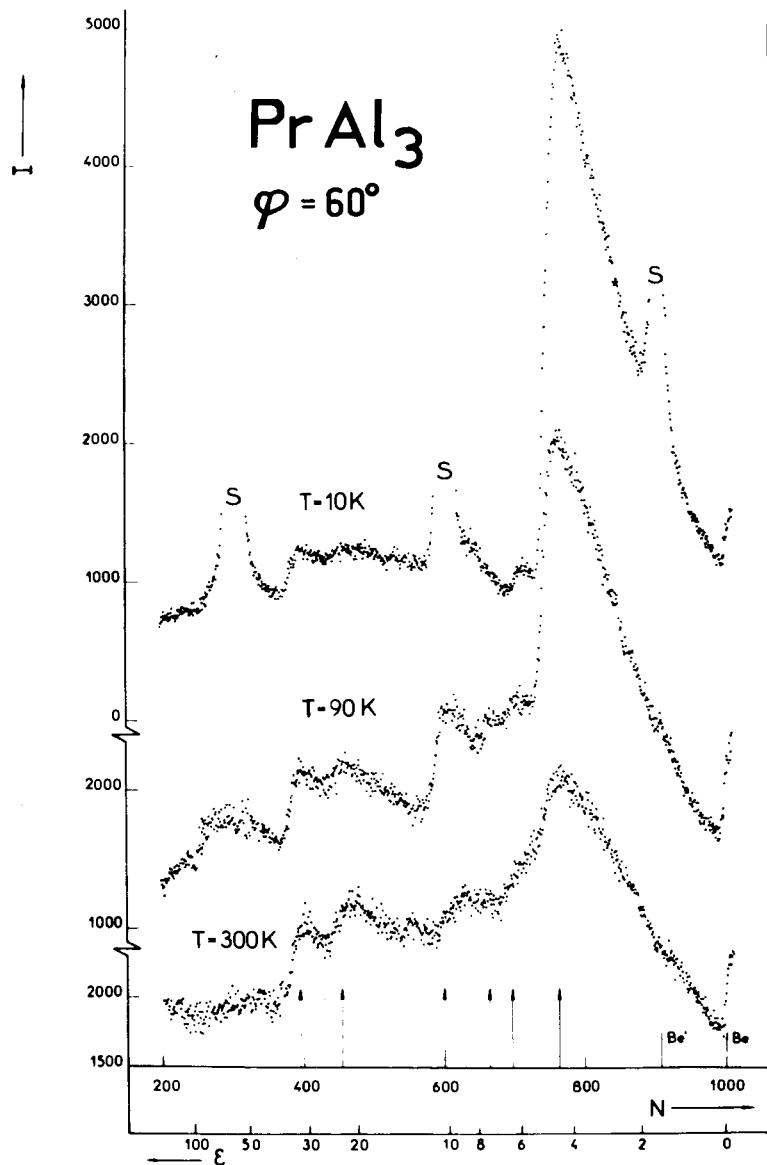


Рис. 3. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на PrAl_3 при 10, 90 и 300 К. Угол рассеяния $\phi = 60^\circ$. N - номер канала шириной 32 мкс, ϵ - передача энергии в мэВ, I - интенсивность на канал за 50 ч. измерения при T = 90 и 300 К и за 30 ч. при T = 10 К. Be - бериллиевая граница, Be' - бериллиевая предграница.

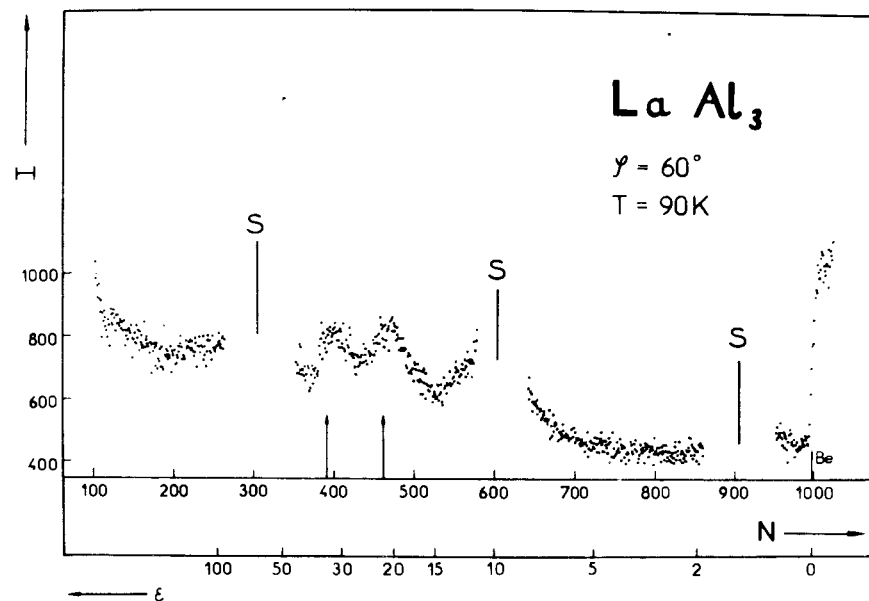


Рис. 4. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на LaAl_3 при T = 90 К за 44 ч. измерения. Угол рассеяния $\phi = 60^\circ$. Значения остальных символов - как на рис. 3.

Дополнительно были проведены измерения по неупругому рассеянию нейтронов на трехосном спектрометре ТКШ-400 в ЦИЯИ /Россендорф/ при T = 90 К с передачей энергии $0 \leq \epsilon \leq 8$ мэВ и при постоянной передаче импульса κ . Экспериментальные результаты для $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ представлены на рис. 5. В результате подгонки экспериментального спектра с помощью гауссовских пиков выявился, кроме вышеуказанных переходов, в этом диапазоне передачи энергии дополнительный переход при $\epsilon = 3,15 \pm 0,2$ мэВ.

Самый интенсивный пик в спектрах находится при $\epsilon = 4,6$ мэВ. С повышением температуры его интенсивность падает /рис. 3/, что указывает на переход с наименьшего уровня, заселенность которого уменьшается с повышением температуры. Других пиков с такой температурной зависимостью в спектре не наблюдается.

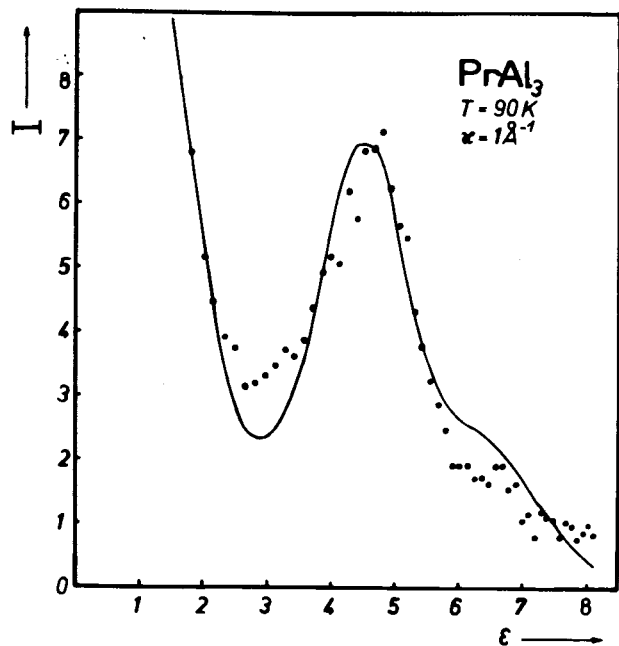


Рис. 5. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на PrAl_3 при $T=90\text{ K}$, полученный на трехосном спектрометре ТКСН-400. Энергия падающего пучка $E_0=20\text{ мэВ}$, передача импульса $\kappa=1\text{ \AA}^{-1}$, ϵ - передача энергии в мэВ, I - интенсивность в произвольных единицах. Сплошная линия - расчетный спектр.

Исходя из этого и принимая во внимание то обстоятельство, что по данным магнитной восприимчивости^{/2/} в PrAl_3 основной уровень является синглетом, мы предполагаем, что этот наинизший уровень типа Γ_1 , и приписываем пик при $\epsilon=4,6\text{ мэВ}$ переходу $\Gamma_1-\Gamma_6$. Это единственный переход, который разрешен с синглета Γ_1 .

Чтобы определить по экспериментальному спектру набор параметров x, y, W /см. уравн. /2//, с помощью ЭВМ искали такие точки $x-y$ -плоскости, для которых существуют переходы между кристаллическими уровнями с энергиями $\epsilon_1=3,15\text{ мэВ}$, $\epsilon_2=4,6\text{ мэВ}$, $\epsilon_3=6,6\text{ мэВ}$, $\epsilon_4=7,6\text{ мэВ}$, $\epsilon_5=10,6\text{ мэВ}$. Нормировка /определение масштабного параметра W / выбиралась по переходу $\Gamma_1-\Gamma_6=4,6\text{ мэВ}$. В качестве дополнительного условия

служило предположение, что основной кристаллический уровень является состоянием Γ_1 . Кроме этой процедуры существует еще довольно много наборов параметров x, y, W , объясняющих переходы с вышеуказанными энергиями. Однако при учете температурной зависимости переходов /заселенность уровней/ число подходящих наборов уменьшается до фактора 3. Для оставшихся наборов была проведена подгонка экспериментальных спектров /в основном полученных на трехосном спектрометре/ при применении неких полуширин самих уровней и следующих из этого переходов между ними. Наилучшее совпадение с экспериментальными результатами показал набор данных, представленный на рис. 6. Рассчитанные

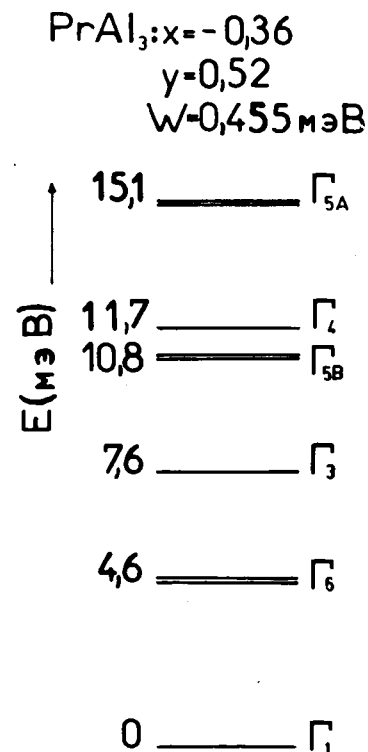


Рис. 6. Полученная схема уровней мультиплетта 3H_4 иона Pr^{3+} в PrAl_3 . Ошибка для значений x и y составляет 0,02.

при этом спектры изображены на рис. 5 и 7/сплошная линия/. Соответствующие полуширины уровней /в мэВ/ составляли: $\Gamma_1=0,3$; $\Gamma_3=0,6$; $\Gamma_4=0,4$; $\Gamma_5^A=0,7$; $\Gamma_5^B=1,8$; $\Gamma_6=0,9$; При расчетах спектров по времени пролета использовался метод, описанный в работе /8/.

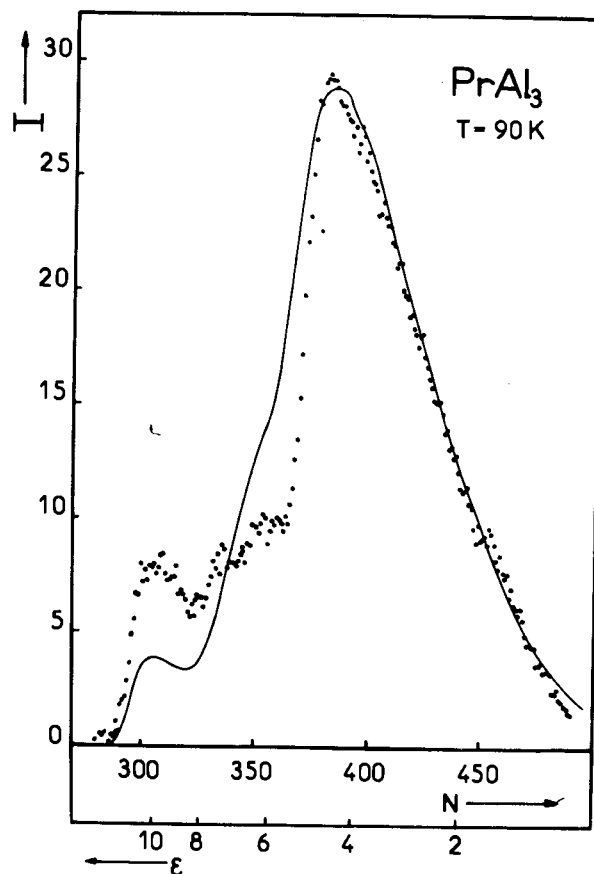


Рис. 7. Участок спектра для $T=90\text{ K}$ из рис. 3, приписываемый рассеянию нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями. Сплошная линия - расчетный спектр по данным рис. 6.

ДИСКУССИЯ

Найденный нами набор параметров кристаллического поля, к сожалению, не полностью объясняет экспериментальные спектры в диапазоне передачи энергии $\epsilon > 5\text{ мэВ}$, где теоретическая интенсивность перехода при $6,6\text{ мэВ}$ выше и при $10,6\text{ мэВ}$ ниже экспериментальной. Это имело место для всех наборов кристаллических параметров, описывающих экспериментально найденные переходы. Поскольку в диапазоне $10 \leq \epsilon \leq 12\text{ мэВ}$ наблюдался слабый фонный пик, можно понять разногласия в этой области. С другой стороны, вычисление спектров при применении наборов χ , γ , W из /4,5/, полученных при нейтронных измерениях, показало существенно большее отклонение от экспериментальных спектров, чем набор на рис. 6.

Кроме того, с помощью набора параметров рис. 6 рассчитывалась температурная зависимость удельной теплоемкости C_p и восприимчивости χ . Согласно с экспериментальной C_p кривой для χ из работы /2/ хорошее, для величины молекулярного параметра $\lambda = 0$. Следует заметить, что поведение χ иногда не очень чувствительно к набору параметров. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек удельной теплоемкости из /3/ и расчетных по схеме уровней рис. 6 несколько меньше отклонений, определенных по схемам уровней работ /4,5/. При температуре $T > 35\text{ K}$ кривая C_p для нашего набора параметров проходит несколько выше экспериментальной кривой /3/.

Авторы выражают благодарность К.Киссигу за обеспечение хорошей работы электронной аппаратуры при экспериментах на реакторе ИБР-30 и Ф.Прокерту за помощь при проведении измерений на спектрометре ТКШ-400 в ЦИЯИ /Россендорф/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N. Z.Metallk., 1966, 57, p. 162.
Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. "Наука", М., 1975, стр. 128.

2. Mader K.H., Segal E., Wallace W.E. *J.Phys.Chem. Solids*, 1969, 30, p. 1.
3. Mahoney J.V., Wallace W.E., Craig R.S. *J.Appl.Phys.*, 1974, 45, p. 2733.
4. Mahoney J.V., Furrer A. *Neutronen-Streuung (Progress Report)*, AF-SSP-80, Juli 1974, p. 37.
5. Алексеев П.А. и др. *ФТТ*, 1976, 18, с. 676.
6. Wallace W.E. *Rare Earth Intermetallics*, ch. 3, Academic Press, New York/London, 1973.
7. Buras B., Gerwand L. *Acta Cryst.*, 1975, A31, p. 372.
8. Айххорн Ф. и др. *ОИЯИ*, 13-8727, Дубна, 1975.
9. Варминг Е. и др. *ОИЯИ*, P14-8728, Дубна, 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел
5 апреля 1978 года.