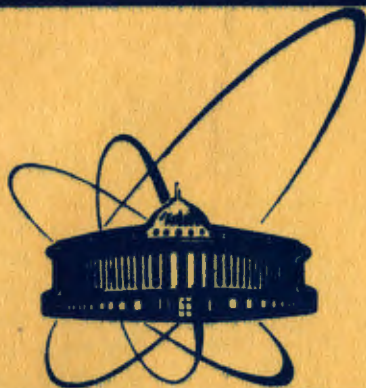


9/1-84



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

251/84

P14-83-738

Е.А.Горемычкин, Б.Липпольд\*, Э.Мюле

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ  $\text{HoNi}_5$   
С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ

---

\* Университет им.К.Маркса, Лейпциг, ГДР

1983

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрического кристаллического поля /КЭП/ в соединениях редкоземельных металлов /РЗМ/ позволяет количественно описать многие их свойства, которые часто практически полностью определяются схемой уровней расщепленного в КЭП основного мультиплета иона РЗМ<sup>1/</sup>. Однако использование результатов измерения свойств интерметаллидов РЗМ с целью получения информации о КЭП представляет собой сложную задачу, которая часто решается неоднозначно, вследствие непрямой зависимости измеряемых свойств от структуры 4f-электронов в КЭП. От этого недостатка в значительной мере свободен метод неупругого парамагнитного рассеяния тепловых нейтронов /НПРТН/. В спектрах НПРТН содержатся пики, положение которых определяется расстоянием между отдельными уровнями расщепленного в КЭП основного мультиплета /так называемые уровни КЭП/, а их интенсивность зависит от коэффициентов смешивания волновых функций уровней, между которыми происходит переход.

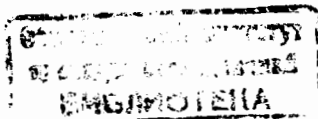
В данной работе с помощью НПРТН проведено исследование интерметаллического соединения  $\text{HoNi}_5$  с гексагональной точечной симметрией иона  $\text{Ho}^{+3}$ . Ранее Жино и др.<sup>2/</sup> провели измерение полевой зависимости намагниченности на монокристаллическом образце ниже точки Кюри / $T_c = 5\text{K}$ / для трех направлений и магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно оси  $c$ . На основе этих измерений была предложена схема уровней и определены значения параметров КЭП для соединения  $\text{HoNi}_5$ .

### 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ГАМИЛЬТониАН КЭП. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Гамильтониан КЭП для случая гексагональной точечной симметрии иона РЗМ в кристалле с помощью эквивалентных операторов Стивенсона можно представить в виде<sup>3/</sup>:

$$H_{\text{КЭП}} = V_2^0 O_2^0 + V_4^0 O_4^0 + V_6^0 O_6^0 + V_6^6 O_6^6, \quad /1/$$

где  $V_l^m$  - параметры кристаллического поля, подлежащие определению из спектров НПРТН,  $O_l^m$  - эквивалентные операторы Стивенсона, которые представляют собой полиномы компонент оператора полного углового момента  $J$ , характеризующего основной мультиплет иона РЗМ. Конкретный вид  $O_l^m$  можно найти в таблицах работы<sup>4/</sup>.



При проведении практических расчетов гамильтониан /1/ удобнее параметризовать следующим образом /5/:

$$H_{\text{кэп.}} = W \left\{ (1-|y|) \frac{O_2^0}{F_{20}} + y \left[ x \frac{O_4^0}{F_{40}} + (1-|x|) \left( (1-|z|) \frac{O_6^0}{F_{60}} + z \frac{O_6^6}{F_{66}} \right) \right] \right\},$$

где  $x, y, z, W$  - "новые" параметры КЭП, причем  $x, y, z$  меняются в ограниченном интервале от  $-1$  до  $+1$ . Они связаны с параметрами  $B_{\ell}^m$  соотношениями:

$$B_2^0 = \frac{W(1-|y|)}{F_{20}}, \quad B_4^0 = \frac{Wyx}{F_{40}},$$

$$B_6^0 = \frac{Wy(1-|x|)(1-|z|)}{F_{60}}, \quad B_6^6 = \frac{Wy(1-|x|)z}{F_{66}}.$$

Факторы  $F_{\ell m}$  - наименьший общий множитель матрицы соответствующего оператора Стивенсона  $O_{\ell}^m$ . Удобство такой параметризации гамильтониана КЭП связано с ограничением области вариации трех параметров КЭП. Четвертый параметр  $W$ , имеющий размерность энергии, является масштабным фактором. Область его вариации также может быть ограничена исходя из физических соображений, если принять, например, что полное расщепление имеет величину не более  $50-70$  мэВ.

Дважды дифференциальное сечение НПРТН в дипольном приближении /малых передач импульса/ имеет вид /6/:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = N \left( \frac{1,91e}{2m_e c^2} g_J \right)^2 \frac{k'}{k} f^2(\kappa) \sum_{nm} \rho_n(T) |\langle \Gamma_n | \hat{J}_1 | \Gamma_m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m - \epsilon), \quad /3/$$

$g_J$  - фактор Ланде,  $\vec{k}'$  и  $\vec{k}$  - волновые векторы рассеянных и падающих нейтронов соответственно,  $\kappa = \vec{k}' - \vec{k}$  - вектор рассеяния,  $f(\kappa)$  - магнитный формфактор,  $\rho_n(T)$  - заселенность уровня, с которого исходит переход,  $\hat{J}_1$  - компонента оператора полного углового момента  $\vec{J}$ , перпендикулярная вектору рассеяния  $\vec{k}$ .

В нашей работе природа уширения линии в спектре предполагалась неоднородной; дельта-функция в /3/ заменялась на гауссиан с шириной  $\gamma_{nm}$ , которая являлась подгоночным параметром наряду с параметрами КЭП.

Ион  $\text{Ho}^{+3}$  имеет основной мультиплет  $5I_8$  и в КЭП гексагональной симметрии расщепляется на 11 уровней, среди которых 5 синглетов  $/\Gamma_1^P, \Gamma_1^M, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4/$  и 6 дублетов  $/\Gamma_5^A, \Gamma_5^B, \Gamma_5^C, \Gamma_6^A, \Gamma_6^B, \Gamma_6^C/$ . Между ними возможны 33 дипольных перехода.

Поликристаллический образец  $\text{HoNi}_5$  был приготовлен методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду из гольмия и никеля чистотой 99,9% и 99,99% соответственно. Эксперименты по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей показали отсутствие других фаз системы  $\text{Ho-Ni}$ . Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре по времени пролета в об-

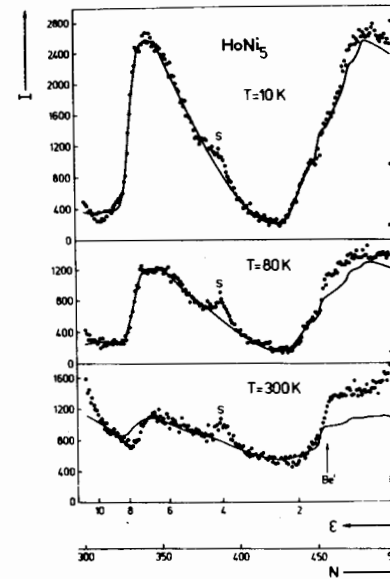


Рис.1. Спектры неупругого рассеяния нейтронов для образца  $\text{HoNi}_5$  /точки/. Сплошная линия - расчетные спектры. Ве'и Ве - положение бериллиевой предграницы и границы. S - спутник от быстрых нейтронов.  $\epsilon$  - передача энергии в мэВ, N - номер канала шириной 64 мкс, I - полное число отсчетов на канал.

ратной геометрии с бериллиевым фильтром перед детектором на импульсном реакторе ИБР-30. Измерения выполнены для трех температур образца: 10, 80 и 300 K при угле рассеяния  $\phi = 60^\circ$ .

На рис.1 приведены экспериментальные спектры НМРТН /точки/ для трех температур. В спектрах имеются две области, содержащие особенности, связанные с рассеянием на переходах между уровнями КЭП. Первая - при передаче энергии  $\sim 7,0$  мэВ, вторая - в области 2 мэВ и меньше. На этом же рисунке четко видна характерная для переходов с основного /или близкая к нему/ уровня температурная зависимость интенсивности парамагнитного рассеяния: с понижением температуры интенсивность рассеяния увеличивается. Определение параметров КЭП, содержащихся в гамильтониане /2/, проводилось прямой подгонкой к экспериментальным спектрам для трех температур одновременно с учетом функции разрешения спектрометра при помощи библиотечной программы МНК FUMILI /7,8/ на ЭВМ PDP-11/70. Гамильтониан /2/ диагонализировался в общем виде, согласно работе /9/. Фоновый спектр аппроксимировался распределением Дебая, что представляется разумным для малых передач энергии  $< 10$  мэВ. В качестве наилучшего набора параметров КЭП были определены следующие значения:  $x = -0,57 \pm 0,05$ ,  $y = -0,13 \pm 0,02$ ,  $z = 0,43 \pm 0,02$ ,  $W = 0,35 \pm 0,03$  мэВ или  $B_2^0 = 0,10 \pm 0,01$  мэВ,  $B_4^0 = 70,62 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$  мэВ,  $B_6^0 = -0,80 \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$  мэВ,  $B_6^6 = -0,23 \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$  мэВ.

На рис.1 сплошными линиями показаны расчетные спектры с учетом парамагнитного и ядерного рассеяния. В целом совпадение расчетных и экспериментальных спектров хорошее. Несколько худшее согласие при комнатной температуре связано с большим, чем при низких температурах, вкладом в рассеяние фононов. На рис.2 представлена схема уровней основного мультиплета  $5I_8$  иона  $\text{Ho}^{+3}$  в  $\text{HoNi}_5$ , соответствующая найденному набору параметров КЭП.

21,34	$\Gamma_5^A$	0,9991(±8) - 0,0441(±2) + 0,0091(±4)
18,37	$\Gamma_6^A$	0,0341(±5) - 0,1151(±1) + 0,9931(±7)
13,89	$\Gamma_1^P$	0,6671(±6) - 0,3331(0) + 0,6671(±6)
12,71	$\Gamma_2$	0,707(1-3) + 1(3)
9,60	$\Gamma_6^B$	0,8741(±5) - 0,4781(±1) - 0,0851(±7)
7,99	$\Gamma_5^B$	0,0351(±8) + 0,6461(±2) - 0,7621(±4)
7,55	$\Gamma_4$	0,707(1-3) + 1(3)
3,22	$\Gamma_6^M$	0,2351(±6) + 0,9421(0) + 0,2351(±6)
2,32	$\Gamma_6^C$	0,4841(±5) + 0,8711(±1) + 0,0841(±7)
0,70	$\Gamma_5^C$	0,0271(±8) + 0,7621(±2) + 0,6471(±4)
0,00	$\Gamma_3$	0,707(1-3) + 1(3)

Рис.2. Схема уровней расщепленного в КЭП основного  $^5I_8$  мультиплета иона  $\text{Ho}^{+3}$  в соединении  $\text{HoNi}_5$ . E - энергия уровней в мэВ,  $\Gamma$  - теоретико-групповые обозначения уровней,  $\sum a_m |m_j\rangle$  - волновые функции уровней.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура основного мультиплета иона РЗМ в КЭП определяет такие свойства соединений РЗМ, как магнитный вклад в удельную теплоемкость /аномалия Шоттки/, магнитная восприимчивость, намагниченность. Ранее в работах Жино и др.<sup>/2/</sup> и Санкара и др.<sup>/10/</sup> были проведены исследования этих свойств. Воспользуемся их экспериментальными результатами и сравним с расчетом на основе полученных из нейтронных экспериментов характеристик КЭП.

Магнитную восприимчивость системы парамагнитных не взаимодействующих ионов можно представить в виде:

$$\chi_\alpha^0(T) = g_J^2 \mu_B^2 \sum_n \rho_n \sum_{k, \ell} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle nk | J_\alpha | m \ell \rangle|^2}{E_n - E_m} + \frac{1}{k_B T} |\langle nk | J_\alpha | n \ell \rangle|^2, \quad /4/$$

где  $\rho_n = Z^{-1} \exp(-E_n/k_B T)$  - заселенность n-го уровня, Z - статистическая сумма, индексы n, m нумеруют волновые функции уровней КЭП, k, l - волновые функции состояний в вырожденных уровнях. На рис.3 представлена зависимость величины обратной восприимчивости параллельно ( $\chi_{\parallel c}^{-1}$ ) и перпендикулярно ( $\chi_{\perp c}^{-1}$ ) гексагональной оси c, рассчитанная с помощью найденных параметров КЭП /сплошная линия/. Точки - экспериментальные результаты из работы<sup>/2/</sup>. Обмен учитывался в простейшем приближении молекулярного поля

$$\chi(T) = \frac{\chi^0(T)}{1 - \lambda \chi^0(T)}, \quad /5/$$

Постоянная молекулярного поля  $\lambda$  определялась из условия расходимости восприимчивости  $\chi_{\perp c}$  при  $T = T_c = 5\text{K}$  и составила  $\lambda = 0,34 \text{ mole/emu}$ .

Расчеты полевой зависимости намагниченности и удельной теплоемкости ниже точки Кюри были выполнены в самосогласованном приближении молекулярного поля /СПМП/ с гамильтонианом:

$$H = H_{\text{кэп}} - \lambda g_J^2 \mu_B^2 (\langle \vec{J} \rangle \vec{J} - \frac{1}{2} \langle \vec{J} \rangle^2) - g_J \mu_B \vec{H}_0 \vec{J}, \quad /6/$$

где  $\vec{H}_0$  - внешнее магнитное поле

$$\langle J_\alpha \rangle = Z^{-1} \sum_\nu \langle \nu | J_\alpha | \nu \rangle \exp(-E_\nu/k_B T), \quad \alpha = x, y, z.$$

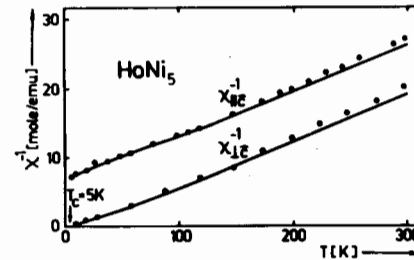


Рис.3. Зависимость обратной восприимчивости от температуры параллельно  $\chi_{\parallel c}^{-1}$  и перпендикулярно  $\chi_{\perp c}^{-1}$  оси c. Точки - экспериментальные значения из работы<sup>/2/</sup>, сплошная линия - расчет.

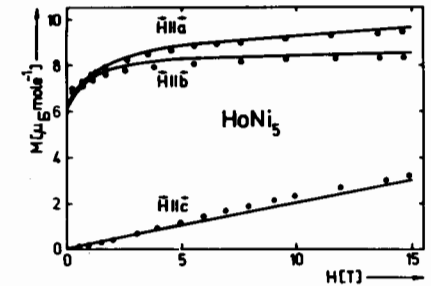


Рис.4. Полевая зависимость намагниченности для трех направлений в кристалле  $\text{HoNi}_5$  при температуре  $T = 1,5\text{K}$ . Точки - экспериментальные значения из работы<sup>/2/</sup>, сплошная линия - расчет.

На рис.4 приведена зависимость намагниченности от внешнего поля ниже точки Кюри / $T = 1,5\text{K}$ / из работы<sup>/2/</sup> /точки/. Сплошные линии - расчет  $M_\alpha$  в СПМП ( $M_\alpha = \mu_B g_J \langle J_\alpha \rangle$ ). Магнитный вклад в удельную теплоемкость можно представить в виде

$$c_m = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad /7/$$

где энтропия  $S = \frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z$ ,  $\langle E \rangle = Z^{-1} \sum_\nu E_\nu \exp(-E_\nu/k_B T)$ .

На рис.5 представлена рассчитанная по формуле /7/ в СПМП магнитная часть удельной теплоемкости с найденными из нейтронных экспериментов значениями  $V_m^m$ . Точки на рис.5 - экспериментальные результаты из работы<sup>/10/</sup>, где они были получены путем вычитания удельной теплоемкости  $\text{LaNi}_5$  из теплоемкости  $\text{HoNi}_5$ . Как видно из рис.3 и 4, наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных свойств соединений  $\text{HoNi}_5$ . При этом надо отметить, что это совпадение было получено без подгоночных параметров, только на основе значений параметров КЭП, определенных в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Несколько хуже совпадают расчет и эксперимент в случае удельной магнитной теплоемкости, особенно при температуре больше 30K,

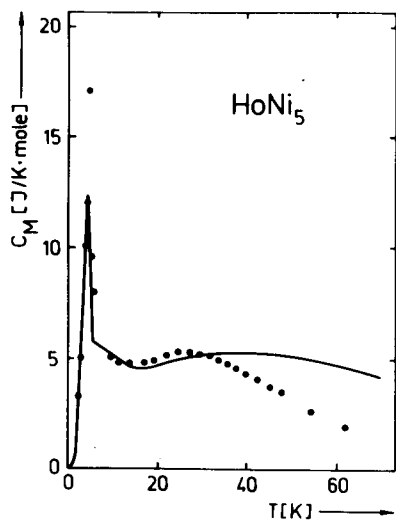


Рис.5. Магнитная часть удельной теплоемкости  $\text{HoNi}_5$ . Точки - экспериментальные значения из работы<sup>10/</sup>, сплошная линия - расчет.

что, возможно, связано с не совсем корректным способом выделения аномалии Шоттки.

В целом же степень совпадения рассчитанных и экспериментально определенных свойств  $\text{HoNi}_5$  позволяет утверждать, что найденный в экспериментах по НПРТН набор параметров КЭП адекватно описывает макроскопические свойства  $\text{HoNi}_5$  в самосогласованном приближении молекулярного поля.

Авторы выражают благодарность О.Д.Чистякову за изготовление образца  $\text{HoNi}_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fuide P. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (Ed. by K.A.Gschneidner and L.Eyring). North-Holland, Amsterdam, 1978, vol.2, ch.17.
2. Gignoux D. et al. J.de Phys., Coll.5, 1979, 40, p.C5-188.
3. Wallace W.E. Rare Earth Intermetallics. Academic Press, New York, 1973, chap.3.
4. Hutchings M.T. Solid State Physics, 1966, 16, p.277.
5. Andres K. et al. Phys.Rev., 1979, B19, p.5775.
6. De Gennes P.G. In: Magnetism. (Ed. by G.T.Rado and H.Suhl). Academic Press, New York, 1963, vol.3, p.115.
7. Соколов С.Н., Силин И.Н. ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
8. Горемычкин Е.А., Мюле Э. ОИЯИ, РЗ-83-172, Дубна, 1983.
9. Мюле Э. ОИЯИ, РЗ-83-133, Дубна, 1983.
10. Sankar S.G. et al. J.Sol.St.Chem., 1974, vol.9, p.78.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 октября 1983 года.

#### НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

ДЗ-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
Д13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
Д1,2-12036	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12450	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
Д1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
Д2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
Д10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
Д1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
Д17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Д1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
ДЗ,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Горемычкин Е.А., Липпольд Б., Мюле Э. P14-83-738  
Изучение кристаллического поля в интерметаллическом соединении  $\text{HoNi}_5$  с помощью неупругого рассеяния нейтронов

Сообщаются результаты экспериментов по неупругому парамагнитному рассеянию тепловых нейтронов в интерметаллическом соединении  $\text{HoNi}_5$ . На основе этих экспериментов определены параметры кристаллического электрического поля, которые составили:  $B_2^0 = /0,10+0,01/$  мэВ,  $B_4^0 = /0,62+0,05/\times 10^{-4}$  мэВ,  $B_6^0 = -/0,80+0,05/\times 10^{-6}$  мэВ,  $B_6^6 = -/0,23+0,03/\times 10^{-4}$  мэВ, а также схемы уровней основного мультиплета иона  $\text{Ho}^{3+}$ . На основе параметров  $B_2^0$  проведены расчеты макроскопических свойств /теплоемкость, восприимчивость, намагниченность/ и их сравнение с результатами экспериментов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Goremychkin E.A., Lippold B., Mühle E. P14-83-738  
Investigation of the Crystal Field in the Intermetallic Compound  $\text{HoNi}_5$  by Inelastic Neutron Scattering

The results of experiments on inelastic paramagnetic scattering of thermal neutrons on the intermetallic compound  $\text{HoNi}_5$  are reported. From these experiments the following crystal field parameters  $B_2^0 = /0.10+0.01/$  meV,  $B_4^0 = /0,62+0,05/\times 10^{-4}$  meV,  $B_6^0 = -/0,80+0,05/\times 10^{-6}$  meV,  $B_6^6 = -/0,23+0,03/\times 10^{-4}$  meV and the corresponding level scheme for the ground state multiplet of  $\text{Ho}^{3+}$  ion are obtained. On the basis of the crystal field parameters quantities of macroscopic properties (such as specific heat capacity, susceptibility, magnetization) are calculated and compared with experimental data.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой