

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

**P14-84-367**

**Е.А.Горемычкин, Э.Мюле, Х.Мюллер\*,  
И.Натканец, П.Фрах\***

**НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ  
И УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ  $\text{CeCu}_5$**

---

\* Технический университет, Дрезден, ГДР

**1984**

## ВВЕДЕНИЕ

Неупругое магнитное рассеяние нейтронов /НМРН/ в течение последних десяти лет стало одним из основных методов изучения структуры  $4f$  электронов в кристаллическом электрическом поле /КЭП/<sup>1/</sup>. Как было установлено в ряде работ<sup>2/</sup>, НМРН в соединениях церия имеет аномалии, связанные со значительной гибридизацией  $4f$  электронов с электронами проводимости.

В<sup>3, 4/</sup> были сделаны измерения параметров решетки в системе  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  в зависимости от  $x$ , магнитной восприимчивости и поглощения  $L_{III}$  рентгеновской линии. По результатам этих измерений сделан вывод о том, что ион церия в  $\text{CeCu}_5$  трехвалентен и по мере замещения меди никелем наблюдается переход от целочисленной валентности к промежуточной. Этот вывод подтвержден работами<sup>5/</sup>, где измерялось смещение рентгеновской  $K$ -линии. На тех же материалах были проведены измерения сдвига Найта сигнала ЯМР в зависимости от температуры, и на основе этих измерений определена константа  $s$ - $f$  взаимодействия<sup>6/</sup>, которая для  $\text{CeCu}_5$  оказалась положительной и составила 3,9 мэВ.

В данной работе сообщаются результаты исследования соединения  $\text{CeCu}_5$  с помощью измерений НМРН и удельной теплоемкости.

### 1. ГАМИЛЬТОНИАН КЭП.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Гамильтониан КЭП для случая гексагональной точечной симметрии иона  $\text{Ce}^{+3}$  в кристалле имеет вид<sup>7/</sup>:

$$H = V_2^0 O_2^0 + V_4^0 O_4^0, \quad /1/$$

где  $V_2^0$  и  $V_4^0$  - параметры КЭП;  $O_2^0$  и  $O_4^0$  - эквивалентные операторы Стивенсона. Гамильтониан /1/ удобнее параметризовать следующим образом:

$$H = W \left\{ (1 - |y|) \frac{O_2^0}{F_{20}} + y \frac{O_4^0}{F_{40}} \right\}, \quad /2/$$

где  $W$  и  $y$  - параметры КЭП, связанные с  $V_l^m$  соотношениями:  $V_2^0 = W(1 - |y|)/F_{20}$ ;  $V_4^0 = W \cdot y / F_{40}$ ,  $F_{20}$  и  $F_{40}$  - наименьшие общие множители матрицы соответствующего оператора Стивенсона  $O_2^0$  и  $O_4^0$ . Удобство такого представления гамильтониана КЭП состоит

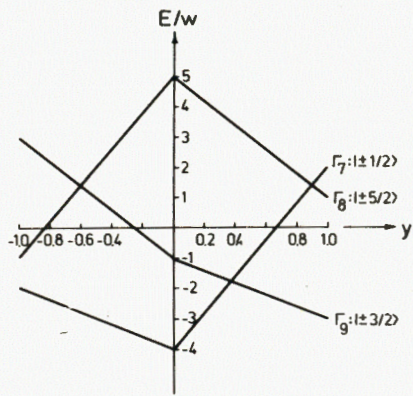


Рис.1. Зависимость энергий уровней КЭП от параметра  $y$  при  $W = 1$ .

в том, что  $y$  меняется в ограниченном интервале  $[-1, +1]$ , а  $W$  является масштабным фактором, определяющим полное расщепление мультиплета в КЭП. Полагая  $W = 1$  в гамильтониане /2/, можно легко вычислить энергии уровней КЭП и представить их в зависимости от  $y$ . Результат такого расчета показан на рис.1, откуда видно, что

основной  $^2F_{5/2}$  мультиплет иона  $Ce^{+3}$  расщепляется в гексагональном КЭП на три дублета:  $\Gamma_7 | \pm 1/2 \rangle$ ,  $\Gamma_9 | \pm 3/2 \rangle$  и  $\Gamma_8 | \pm 5/2 \rangle$ .

Дважды дифференциальное сечение НМРТН в дипольном приближении имеет вид /7/:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} \sim \frac{k'}{k} f^2(\kappa) \sum_n p_n(T) K \Gamma_n | \hat{J}_\perp | \Gamma_m \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \epsilon), \quad /3/$$

$\vec{k}'$  и  $\vec{k}$  - волновые векторы рассеянных и падающих нейтронов соответственно;  $\vec{\kappa} = \vec{k}' - \vec{k}$  - вектор рассеяния;  $f(\kappa)$  - магнитный форм-фактор;  $p_n(T)$  - заселенность уровня  $n$ , с которого осуществляется переход;  $\langle \Gamma_n | \hat{J}_\perp | \Gamma_m \rangle$  - матричный элемент, компоненты полного момента  $J$ , перпендикулярный вектору рассеяния  $\vec{\kappa}$  и описывающий относительную вероятность перехода. Для иона  $Ce^{+3}$  в гексагональном КЭП возможны два неупругих, один квазиупругий /между компонентами дублета/ и три упругих перехода с не зависящими от величин параметров КЭП относительными вероятностями, значения которых приведены в таблице.

Таблица

	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_9$
$\Gamma_7$	$\frac{19}{3}$	0	$\frac{16}{3}$
$\Gamma_8$		$\frac{25}{3}$	$\frac{10}{3}$
$\Gamma_9$			3

нейтронов и рентгеновских лучей не показали присутствия других фаз.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились также на соединении  $LaCu_5$ , что позволило отличить особенности фононного происхождения от магнитных в спектрах  $CeCu_5$ .

Поликристаллические образцы  $CeCu_5$  и  $LaCu_5$  готовились методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду из  $Ce$  и  $La$  чистотой 99,9% и  $Cu$  - чистотой 99,99%. Затем образцы были запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы и отожжены в течение трех недель при температуре  $800^\circ C$ . Эксперименты по дифракции

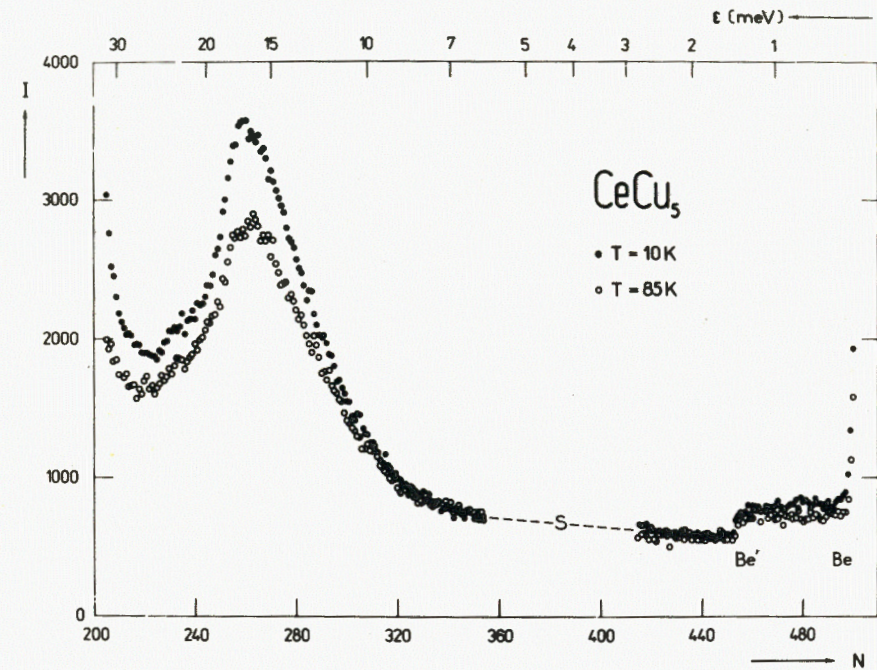


Рис.2. Спектры неупругого рассеяния нейтронов образца  $CeCu_5$  для двух температур:  $\bullet$  - 10 К,  $\circ$  - 85 К.  $Be'$  и  $Be$  - положение бериллиевой предграницы и границы.  $S$  - спутник от быстрых нейтронов,  $\epsilon$  - передача энергии,  $N$  - номер канала шириной 64 мкс,  $I$  - полное число отсчетов на канал.

Измерения неупругого рассеяния нейтронов проводились на спектрометре по времени пролета в обратной геометрии с бериллиевым фильтром перед детектором на импульсном реакторе ИБР-30 и спектрометре такого же типа с дополнительной монохроматизацией при помощи  $Zn$ -монокристаллов, прошедших через  $Be$ -фильтр нейтронов, на новом импульсном реакторе ИБР-2 /спектрометр КДСОГ-М /9/ /.

На рис.2 представлены спектры неупругого рассеяния нейтронов от  $CeCu_5$ , измеренные при температуре образца 10 и 85 К на спектрометре с бериллиевым фильтром. При передаче энергии 17,6 мэВ существует особенность, связанная с рассеянием на переходах между уровнями КЭП. Это подтверждается как результатами экспериментов по неупругому рассеянию на  $LaCu_5$ , так и характером температурной зависимости интенсивности рассеяния: с понижением температуры интенсивность увеличивается, что к тому же позволяет соотнести пик при  $\epsilon \approx 17,6$  мэВ переходу с основного уровня.

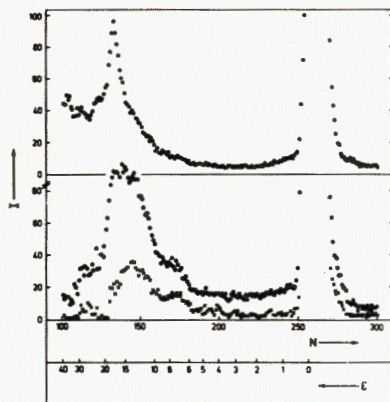


Рис.3. Спектры неупругого рассеяния нейтронов образца  $CeCu_5$ , для температур 80 К (○) и 300 К (●) и  $LaCu_5$  при 300 К (×).  $\epsilon$  — передача энергии в мэВ,  $N$  — номер канала шириной 128 мкс,  $I$  — число отсчетов на канал в час. Полное время измерения спектров  $CeCu_5$  — 20 ч,  $LaCu_5$  — 15 ч.

Результаты экспериментов, проведенных с лучшим разрешением на спектрометре КДСОГ-М, приведены на рис.3. Измерения были выполнены при температурах образца  $CeCu_5$  80 и 300 К,  $LaCu_5$  — при 300 К. Сравнение спектров  $CeCu_5$  при 80 и 300 К показывает, что наряду с пиком при  $\epsilon = /17,45 \pm 0,40/$  мэВ, есть особенность при  $\epsilon = /15,60 \pm 0,35/$  мэВ, которую можно интерпретировать как рассеяние на переходе с возбужденного уровня КЭП [интенсивность растет с повышением температуры]. Надежно подтверждает магнитное происхождение пика при  $\epsilon = /15,6 \pm 0,35/$  мэВ и отсутствие такой особенности в спектре  $LaCu_5$ , представленном на рис.3.

Знание энергии двух переходов в случае иона  $Ce^{+3}$  в гексагональном КЭП позволяет определить два возможных набора значений параметров КЭП, соответствующих положительному и отрицательному значениям  $W$  в /2/. Как нами было установлено для ряда соединений  $RNi_5$ , значения параметров КЭП с точностью до знака во всех соединениях были одинаковы [11], поэтому наиболее вероятно, что знак  $V_2^0$  для  $CeCu_5$  должен соответствовать знаку параметра  $V_2^0$  в  $PtCu_5$  [16], т.е. быть положительным. Оценка соотношения интенсивностей в спектрах на рис.3 для переходов  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$  и  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_9$  при  $T = 80$  и 300 К также указывает на то, что  $V_2^0 > 0$ . Таким образом, набор параметров КЭП в соединении  $CeCu_5$ :

$$W = /4,90 \pm 0,30/ \text{ мэВ}, \quad y = -/0,28 \pm 0,01/ \text{ или } V_2^0 = 1,76 \text{ мэВ}, \\ V_4^0 = -2,36 \cdot 10^{-2} \text{ мэВ},$$

что соответствует следующей схеме уровней:  $\Gamma_7 /0 \text{ мэВ}/ - \Gamma_9 /17,45 \text{ мэВ}/ - \Gamma_8 /33,05 \text{ мэВ}/$ .

Наряду с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов проведено измерение удельной теплоемкости  $CeCu_5$  в области температур от 0,3 до 8 К. Как видно из результатов измерения теплоемкости, представленных на рис.4, в зависимости от температуры при  $T \approx 3,05$  К наблюдается ярко выраженный максимум, который не может быть объяснен вкладом в теплоемкость от расщепленного в КЭП основного мультиплетта иона  $Ce^{+3}$  [аномалия Шоттки]. Штрих-

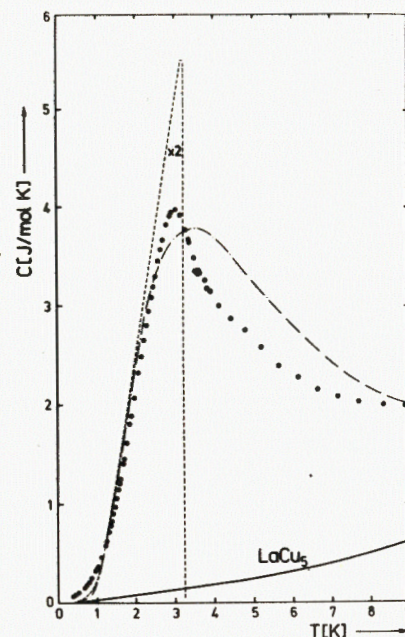
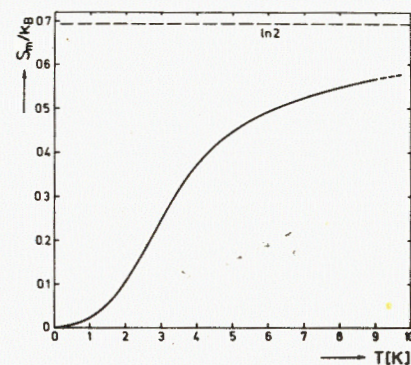


Рис.5. Магнитная часть энтропии  $CeCu_5$ , определенная из экспериментальных данных по удельной теплоемкости  $CeCu_5$  и  $LaCu_5$ .

Рис.4. Удельная теплоемкость  $CeCu_5$  /точки/ и  $LaCu_5$  /сплошная линия/ в интервале температур от 0,3 до 8 К. Штрих-пунктирная линия — наилучший вариант интерпретации наблюдаемой теплоемкости как аномалии Шоттки. Штрихованная линия — расчет в СИМП с предположением антиферромагнитного упорядочения,  $\lambda_{AF} = 4,80 \text{ mol/emu}$ .



пунктирной линией на рис.4 показан наилучший вариант интерпретации наблюдаемого в теплоемкости пика как аномалии Шоттки, при этом необходимо наличие дублета при энергии  $\approx 0,7$  мэВ, что противоречит данным по рассеянию нейтронов. Из рис.4 видно, что ширина аномалии Шоттки больше ширины наблюдаемого в эксперименте максимума. Как явствует из рис.5, где представлена вычисленная на основе экспериментальных данных по теплоемкости  $CeCu_5$  и  $LaCu_5$  зависимость магнитной энтропии, аномалия в теплоемкости связана только с одним дублетом.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переходя к обсуждению полученных результатов, хотелось бы отметить два существенных обстоятельства, которые следуют из приведенных выше экспериментов.

1. В случае иона  $Ce^{+3}$  в гексагональном КЭП наблюдение в спектрах неупругого рассеяния нейтронов двух пиков, обусловленных

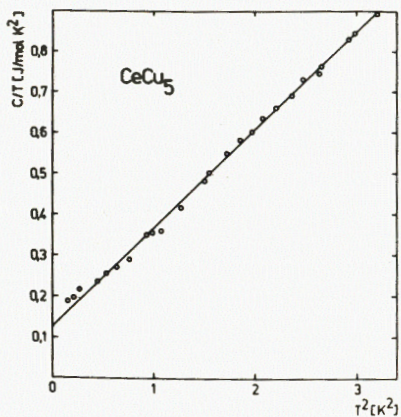


Рис.6. Зависимость  $C/T$  от  $T^2$  ниже температуры максимума в теплоемкости /точки/. Сплошная линия - аппроксимация выражением  $C = \gamma T + \beta T^3$ , где  $\gamma = 120 \text{ mJ/mol K}^2$ ,  $\beta = 241 \text{ mJ/mol K}^4$ .

переходами между уровнями расщепленного в КЭП основного мультиплета, позволяет однозначно определить значение параметров кристаллического поля и восстановить схему уровней.

2. Определенное по нейтронным данным положение уровней КЭП показывает, что наблюдаемая в эксперименте величина удельной теплоемкости не связана с аномалией Шоттки. В температурном интервале от 0,3 до 8 К ее вклад для найденной схемы уровней равен нулю. Отсюда возникает вопрос о происхождении значительного вклада, имеющего магнитную природу /сравни с  $\text{LaCu}_5$ /, в удельную теплоемкость  $\text{CeCu}_5$ .

Так как ион  $\text{Ce}^{+3}$  является крамеровским ионом, то наиболее вероятной причиной появления максимума в теплоемкости является магнитный фазовый переход. На рис.6 приведена зависимость  $C/T$  от  $T^2$  для температур, значительно меньших температуры максимума. Как видно из рисунка, экспериментальные данные отлично описываются выражением  $C = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3$ , где  $\gamma = 120 \text{ mJ/mol K}^2$  - вклад электронов проводимости и  $\beta = 241 \text{ mJ/mol K}^4$ . Для изоструктурного соединения  $\text{LaCu}_5$  эти величины составили:  $\gamma = 40,2 \text{ mJ/mol K}^2$  и  $\beta = 0,364 \text{ mJ/mol K}^4$ . Столь большое значение  $\beta$  в  $\text{CeCu}_5$ , по сравнению с  $\text{LaCu}_5$ , показывает, что наряду с фоновым вкладом в теплоемкость /который чрезвычайно мал при столь низких температурах/ имеется значительный вклад магнитного происхождения с кубической зависимостью от температуры. Такой вклад могут давать спиновые волны в случае антиферромагнитного порядка /12/, поэтому наиболее вероятно, что пик в теплоемкости  $\text{CeCu}_5$  при  $T = 3,05 \text{ K}$  обусловлен антиферромагнитным упорядочением. Значение  $\gamma$  в  $\text{CeCu}_5$  оказалось в три раза больше, чем в  $\text{LaCu}_5$ , что свидетельствует о вкладе локализованных 4f-электронов в теплоемкость электронов проводимости и близости 4f-уровня к уровню Ферми. При низких температурах это может привести к возникновению конкуренции кондовского рассеяния электронов проводимости на 4f моментах и тенденции к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов, связанных с 4f-электронами, как это наблюдалось в  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{CeB}_6$  /13/,  $\text{CeMg}_3$  /14/. Не вдаваясь в детали очень сложных взаимоотношений между локализованными 4f моментами и электронами проводимости /13/ в присутствии антиферромагнитного обмена

и кристаллического поля, что пока очень слабо исследовано в теории, отметим следующее: в данном случае, по-видимому, реализуется ситуация  $\Delta_{\text{КЭП}} > J_{ij} > T_k \neq k_B$ , где  $\Delta_{\text{КЭП}}$  - величина расщепления в КЭП,  $J_{ij}$  - константа антиферромагнитного обмена,  $T_k$  - температура Кондо. При температурах выше  $T_N$  существенным может быть кондовское рассеяние, которое, согласно расчету, для примеси со спином  $S = 1/2$  Блумфилда и Хамана /15/, дает соответствующий эксперименту порядок величины вклада в удельную теплоемкость (в случае  $\text{CeCu}_5$  при  $T \ll \Delta_{\text{КЭП}}$  в хорошем приближении можно считать  $S = 1/2$ ).

Обсуждаемые выше особенности s-f взаимодействия, возможно, являются причиной того, что самосогласованное приближение молекулярного поля /СПМП/, в котором не учитываются s-f рассеяние и флуктуации магнитных моментов, не может описать зависимость удельной теплоемкости от температуры /см. рис.4/. В то же время СПМП в ряду изоструктурных соединений  $\text{RNi}_5$  /16/ хорошо описывает многие экспериментально измеренные макросвойства, в том числе и удельную теплоемкость.

Проведенные нами измерения показывают необходимость дальнейшего экспериментального изучения соединения  $\text{CeCu}_5$ . В частности, очень интересными, на наш взгляд, могли бы быть измерения дифракции нейтронов в пара- и антиферромагнитной фазах, эксперименты по измерению удельной теплоемкости в соединениях типа  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ , где по данным /3,4/ должен происходить переход в состояние с переменной валентностью при увеличении  $x$  от 0 до 0,5.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Э.Хегенбарду /ТУ, Дрезден/ за поддержку данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism. (Ed. by R.P.Guertin, W.Suski, Z.Zolnierek). Plenum Press, New York and London, 1982.
2. Holland-Moritz E., Wohlleben D., Loewenhaupt M. Phys. Rev.B, 1982, vol.25, p.7482.
3. Buschow K.H.J. et al. In: Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena. (Ed. by R.D.Parks). Plenum Publ. Co., New York, 1977, p.125.
4. Gignoux D. et al. J.Phys., 1982, vol.43, p.173.
5. Шабурова В.А. и др. ФТТ, 1981, т.23, с.2455; Совестнов А.Е. и др. ФТТ, 1981, т.23, с.2877.
6. Pop I. et al. J.Phys.Chem.Sol., 1982, vol.43, p.199; Pop I. et al. J.Phys.Chem.Sol., 1979, vol.40, p.683.
7. Wallace W.E. Rare Earth Intermetallics. Academic Press, New York, 1973, chap.3.

8. De Gennes P.G. In: Magnetism. (Ed. by G.T.Rado, H.Suhl). Academic Press, New York, 1963, vol.3, p.115.
9. Балуга Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
10. Andreeff A. et al. phys.stat.sol.(b), 1981, vol.108, p.261.
11. Горемычкин Е.А., Мюле Э. ОИЯИ, P14-83-902, Дубна, 1983.
12. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. "Мир", М., 1974; Вонсовский С.В. Магнетизм. "Наука", М., 1971.
13. Flouquet J., Haen P., Vettier C. J.Magn.Magn.Mat., 1982, vol.26, p.159.
14. Galera R.M. These. Universite de Grenoble, 1982.
15. Bloomfield P.E., Hamann D.R. Phys.Rev.B, 1967, vol.164, p.856.
16. Goremychkin E.A. et al. phys.stat.sol.(b), 1984, vol.121, p.623; Горемычкин Е.А., Липпольд Б., Мюле Э. ОИЯИ, P14-83-738, Дубна, 1983.

Рукопись поступила в издательский отдел  
25 мая 1984 года.

Горемычкин Е.А. и др.

P14-84-367

Неупругое рассеяние нейтронов и удельная теплоемкость интерметаллического соединения  $CeCu_5$

Сообщаются результаты экспериментов по измерению неупругого рассеяния тепловых нейтронов и удельной теплоемкости на интерметаллических соединениях  $CeCu_5$  и  $LaCu_5$ . Определены параметры кристаллического электрического поля  $V_2^0 = 1,76$  мэВ,  $V_4^0 = -2,36 \cdot 10^{-2}$  мэВ/. Наблюдаемый в эксперименте по измерению теплоемкости соединения  $CeCu_5$  пик интерпретируется как антиферромагнитный фазовый переход. Большое значение электронной удельной теплоемкости  $\gamma = 120$  мДж/моль К<sup>2</sup> свидетельствует о значительной гибридизации 4f-электронных состояний с электронами проводимости.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Goremychkin E.A. et al.

P14-84-367

Inelastic Neutron Scattering and Specific Heat Capacity of  $CeCu_5$  Intermetallic Compound

Measurements of inelastic thermal neutron scattering and specific heat capacity of the intermetallic compounds  $CeCu_5$  and  $LaCu_5$  are reported. The crystal electric field parameters are found to be  $V_2^0 = 1.76$  meV and  $V_4^0 = -2.36 \cdot 10^{-2}$  meV. The low temperature peak in the specific heat of  $CeCu_5$  is ascribed to an antiferromagnetic phase transition. The value  $\gamma = 120$  mJ/mol K<sup>2</sup> of the electronic specific heat,  $\gamma T$ , shows that there is a considerable hybridization of 4f- and conduction electron states.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984