

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



9/41-75

P14 - 8728

B-182

2061/2-75

Е. Варминг, Л. П. Каун, Б. Липпольд, М. М. Лукина,
З. Маттхиз, В. Матц, К. Фельдманн, К. Хенниг

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ УРОВНИ Pr^{3+}
В PrFeO_3 И PrGaO_3 , ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

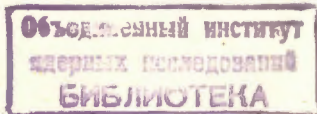
1975

P14 - 8728

Е.Варминг,¹ Л.П.Каун, Б.Липпольд, М.М.Лукина,²
З.Матхиз, В.Матц, К.Фельдманн, К.Хенниг

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ УРОВНИ Pr^{3+}
В PrFeO_3 И PrGaO_3 , ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

*Направлено в **physica status solidi***



¹ Датский научно-исследовательский институт атомной энергии, Ризо, Дания.

² Московский государственный университет.

Варминг Е., Каун Л.П., Липпольд Б.,
Лукина М.М., Маттхиз З., Матц В.,
Фельдманн К., Хенниг К.

P14 - 8728

Кристаллические уровни Pr^{3+} в PrFeO_3 и PrGaO_3 ,
определенные методом неупругого рассеяния нейтронов

С помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследовали расщепление основного состояния иона $\text{Pr}({}^3\text{H}_4)$ в PrFeO_3 и PrGaO_3 в кристаллическом поле. Переходы были измерены при разных температурах на поликристаллах PrFeO_3 и PrGaO_3 методом времени пролета. Поликристаллы PrFeO_3 исследовались также с помощью трехосного спектрометра. Предложены схемы энергетических уровней для обоих образцов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1975

Warming E., Kaun L.P., Lippold B.,
Lukina M.M., Matthies S., Matz W.,
Feldmann K., Hennig K.

P14 - 8728

Crystal Field Levels of Pr^{3+} in PrFeO_3 and PrGaO_3
by Inelastic Neutron Scattering

The crystal field splitting of the ${}^3\text{H}_4$ ground state of Pr-ion in PrFeO_3 and PrGaO_3 has been investigated by inelastic scattering of thermal neutrons. At several temperatures the transitions have been measured by TAS and TOF method for polycrystalline PrFeO_3 and by TOF method for polycrystalline PrGaO_3 . Energy level schemes which are different for these materials are given.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1975

1. Введение

В настоящей работе сообщаются результаты изучения уровней иона празеодима в кристаллическом поле в PrFeO_3 и PrGaO_3 с помощью неупругого некогерентного рассеяния тепловых нейтронов. Ранние исследования с помощью инфракрасной спектроскопии, предпринятые Вудсом и др./1/, были не в состоянии определить переходы между кристаллическими уровнями внутри наименьшего мультиплета. Из измерений удельной теплоемкости, сделанных Тревесом /2,3/, следовало, однако, что в этих соединениях должны существовать локализованные кристаллические уровни. Наблюдаемые нами переходы интерпретируются на основе расщепления уровней основного состояния иона $\text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_4)$ под действием электрического кристаллического поля в этих двух соединениях. Ион празеодима имеет в PrFeO_3 валентность 3. Этот результат непосредственно вытекает из мессбауэровских измерений Копфхаммера и др./4/. Основное состояние свободного иона $\text{Pr}^{3+} - {}^3\text{H}_4$. Расстояние этого состояния до соседнего мультиплета ${}^3\text{H}_5$ примерно 300 мэВ/1/. Для PrGaO_3 следует ожидать того же самого поведения. Кристаллическая структура $\text{PrFeO}_3 - \text{D}_{3d}^{16}/5/$. Для иона Pr из этого вытекает точечная симметрия C_3 . Вследствие этой симметрии ожидается расщепление состояния ${}^3\text{H}_4$ на девять невырожденных уровней.

2. Сечение рассеяния нейтронов

Дифференциальное сечение для неупругого парамагнитного рассеяния на одном ионе при малых передачах импульса имеет вид /6,7/

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{1,91 e^2}{2mc^2} g_J \right)^2 \frac{k_f}{k_i} f^2(\vec{\kappa}) \sum_{n,m} \rho_m |\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 \delta \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right),$$

где $|n\rangle, |m\rangle$ - собственные функции, описывающие кристаллические уровни E_n и E_m соответственно, J_{\perp} - оператор проекции полного момента на перпендикуляр к вектору рассеяния $\vec{\kappa} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, $f(\vec{\kappa})$ - магнитный формфактор атома, g_J - множитель Ланде, ρ_m - населенность энергетических уровней E_m , остальные буквенные обозначения имеют свой обычный смысл.

Пики от переходов в кристаллическом поле можно отличить от пиков фононов по изменению их интенсивности в зависимости от изменения температуры и угла рассеяния. Интенсивности однофононных пиков пропорциональны $\vec{\kappa}^2$, а пиков от переходов в кристаллическом поле - $f^2(\vec{\kappa})$, т.е. интенсивность последних будет падать с ростом κ .

Фононы подчиняются статистике Бозе, а населенность кристаллических уровней описывается статистикой Больцмана. Это значит, что пики от переходов между кристаллическими уровнями при рассеянии нейтронов с потерей энергии растут с уменьшением температуры. Для фононов характерно противоположное поведение.

3. Образцы и эксперимент

Поликристаллические образцы были изготовлены обычной керамической технологией и проверены дифракцией рентгеновских лучей. Подробную информацию об этом можно найти в [8]. Образец был сделан из пластин размером $30 \times 20 \times 3 \text{ мм}^3$. Измерения на PrFeO_3 и PrGaO_3 были проведены на импульсном реакторе ИБР-30 в Дубне на спектрометре по времени пролета в обратной геометрии с бериллиевым фильтром перед детектором [9]. PrFeO_3 , кроме того, исследовался на стационарном реакторе ДР-3 в Ризо на трехосном спектрометре [10]. На трехосном спектрометре работа велась в режиме отдачи энергии нейтронов и постоянной передачи импульса. Энергия анализатора всегда оставалась фиксированной. Для измерений с передачей энергии больше 6 мэВ в пучок был помещен фильтр из графита.

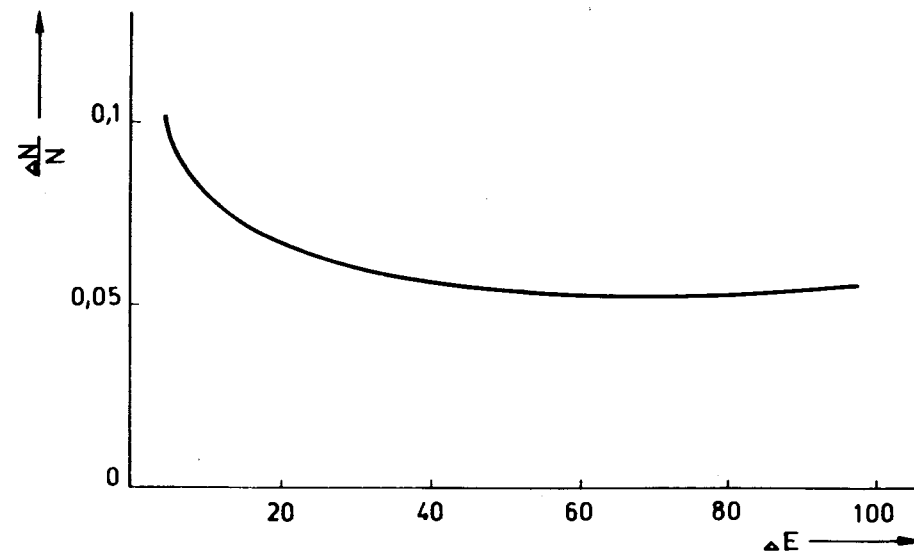


Рис. 1. Расчетная функция разрешения $\frac{\Delta N}{N}$, где N - номер канала в зависимости от энергии передачи ΔE .

Размеры образца на трехосном спектрометре были около $30 \times 20 \times 3 \text{ мм}^3$ и на спектрометре по времени пролета - $200 \times 200 \times 3 \text{ мм}^3$. Наши эксперименты перекрывали область энергии от 0,5 до 80 мэВ с энергетическим разрешением примерно 10...20% /рис. 1/ и были проведены при температурах 4,10,77,80,130 и 300 К.

3. Результаты и обсуждение

Спектры, полученные на трехосном спектрометре, показаны на рис. 2 и 3. По оси ординат нанесена интенсивность на 10^7 отсчетов монитора / $\approx 20 \text{ мин}$ / в зависимости от передачи энергии. Разрешение спектрометра обозначено горизонтальными линиями на рис. 2 и 3. На рис. 4 и 5 приведены спектры по времени пролета для PrFeO_3 и PrGaO_3 соответственно. Стрелки указывают положение максимумов, обусловленных переходами между кристал-

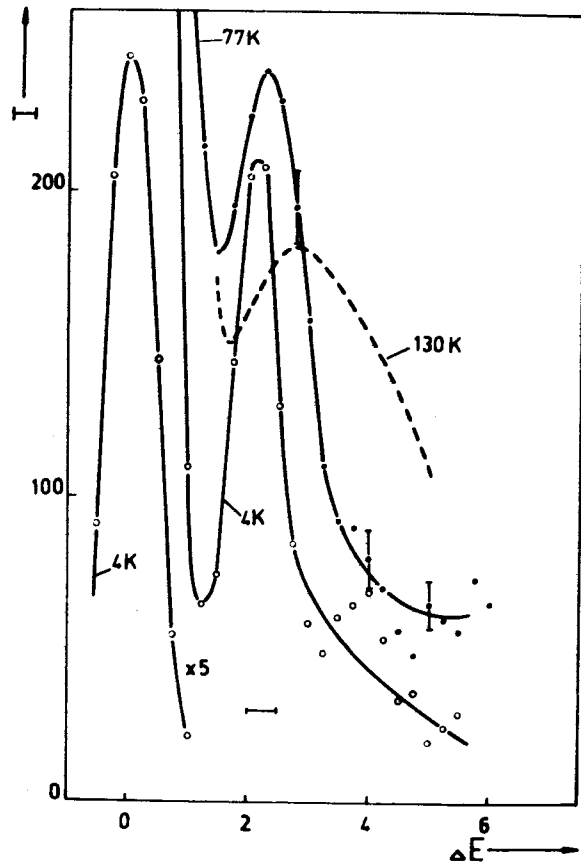


Рис. 2. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на PrFeO_3 при 4, 77 и 130 К, полученный на трехосном спектрометре без графитового фильтра. I - число отсчета на 10^7 отсчетов монитора, ΔE - передача энергии в мэВ.

лическими уровнями. Разрешающая способность спектрометра по времени пролета в зависимости от передачи энергии видна из рис. 1. Рис. 6а показывает энергии переходов, полученные во всех измерениях. Передача энергии ΔE нанесена в зависимости от вектора рассеяния κ . На рис. 6б и 6с даны схемы энергетических уровней для PrFeO_3 и PrGaO_3 соответственно. Из рис. 6а выте-

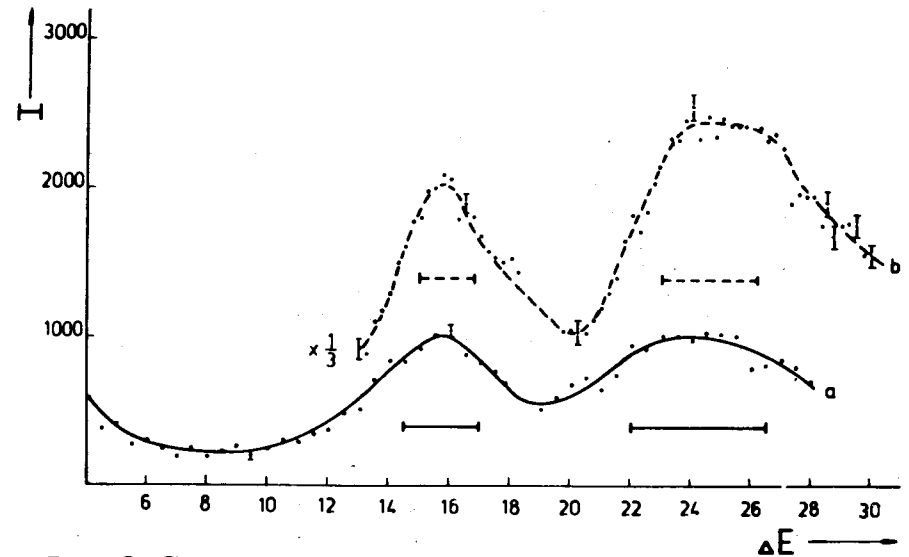


Рис. 3. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на PrFeO_3 при 10 К, полученный на трехосном спектрометре. Энергия анализатора $E_A = 14,3$ мэВ /а/, 14,9 мэВ /б/ и вектор рассеяния $\kappa = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ /а, б/. Для б разрешение было в 1,4 раза лучше, чем для а. Для подавления II порядка упругого отражения при 19 мэВ перед кристаллом - анализатором был поставлен графитовый фильтр. I - число отсчетов на $1,5 \times 10^7$ отсчетов монитора, ΔE - передача энергии в мэВ.

кает, что для низких энергетических уровней не существует зависимости энергии переходов от вектора рассеяния κ .

Измерения Пато и др. /3/ показали аномалию Шоттки при 1,9 мэВ /21,6 К/, что хорошо совпадает с энергией нашего низколежащего кристаллического уровня при $2,0 \pm \pm 0,1$ мэВ /рис. 2 и 4/.

В спектре инфракрасного поглощения PrFeO_3 /1/ переходы между уровнями ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{H}_5$ указывают на существование кристаллических уровней в ионе Pr, но не дают достаточной информации об их энергиях.

В наших экспериментах наблюдались только 6 из 9 ожидаемых энергетических уровней для

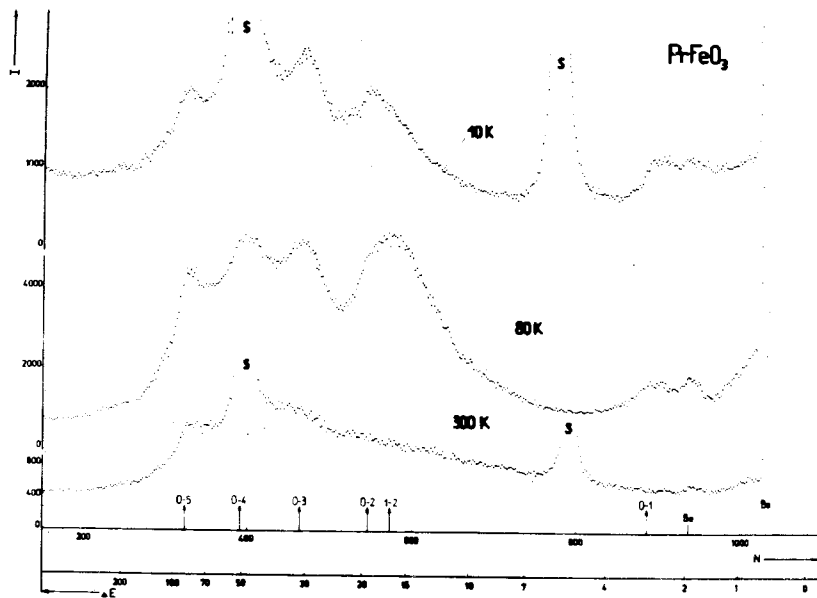


Рис. 4. Спектры по времени пролета на PrFeO_3 при 10, 80, 300 К. Стрелки указывают положения максимумов, обусловленных переходами между кристаллическими уровнями, s - обозначает положения так называемых сателлитов, типичных для реактора типа ИБР. Спектр при 80 К, без сателлитов, был получен в результате двух измерений при различных положениях сателлитов. I - число отсчетов на канал за 35 часов измерения, ΔE - передача энергии в мэВ, N - номер канала при ширине канала 32 мкс, Be - бериллиевая граница и Be' - бериллиевая предграница.

обоих образцов PrFeO_3 и PrGaO_3 /рис. 6/. Спектры PrFeO_3 при 4 К дают некоторое указание на то, что пик при 15 мэВ содержит два перехода. Это могло бы объяснить сдвиг и расширение пика при 2 мэВ на рис. 2 при 130 К, где уровень 2 мэВ уже занят.

Для интерпретации схемы энергетических уровней надо подробнее рассмотреть структурные свойства PrFeO_3 /5/. Известно, что ортоферриты редких земель кристаллизуются с орторомбическим искажением структуры перовскита. В кубической структуре перовскита 12 равно-

отстоящих ионов O окружают катион Pr. При орторомбическом искажении оба иона, Pr и O, выведены из кубической позиции. Измеренная схема энергетических уровней PrFeO_3 и PrGaO_3 /рис. 6b и 6c соответственно/ показывает, что результаты нельзя объяснить на основе кубической /или почти кубической/ точечной симметрии, потому что в этом случае ожидается только 4 уровня /11/. Вычисления с улучшенной моделью точечных зарядов, где факторы экранирования σ_l и радиальные интегралы $\langle r^l \rangle$ были взяты из /12/ и /13/ соответственно, для PrFeO_3 кубической и орторомбической структуры /5/, включая 20 соседних атомов, показывают отчетливое изменение схемы энергетических уровней при переходе от кубической к орторомбической точечной симметрии.

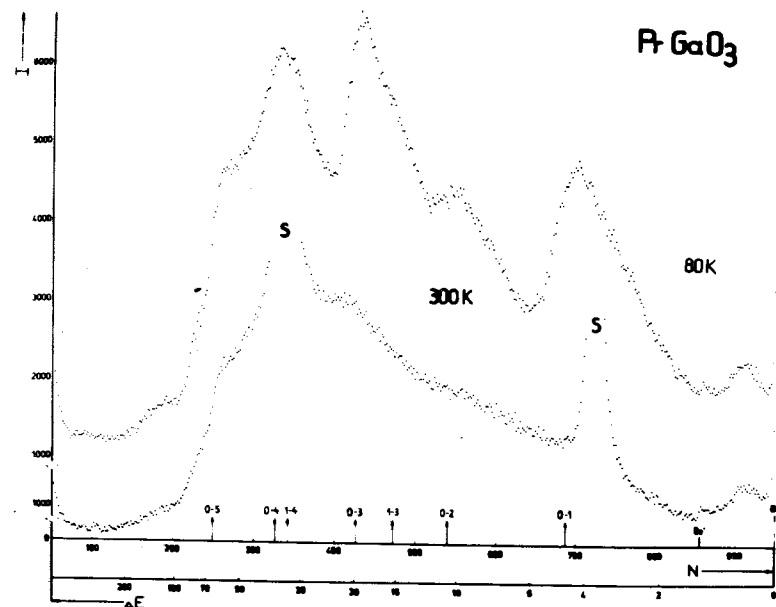


Рис. 5. Спектры по времени пролета на PrGaO_3 при 80 и 300 К. Время измерения составляло 35 часов. Остальные символы - как на рис. 4.

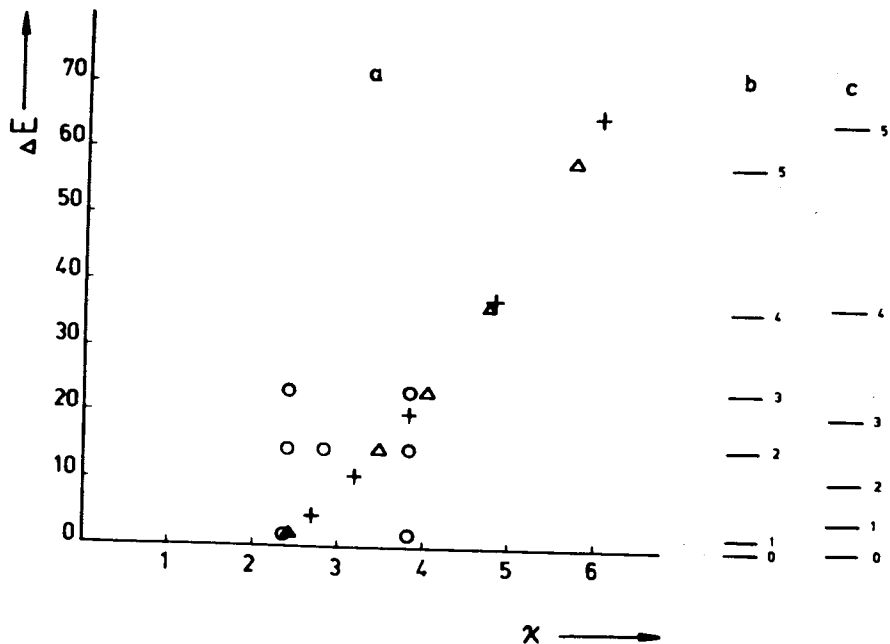


Рис. 6. а/ Энергии переходов ΔE в мэВ для разных векторов рассеяния κ в \AA^{-1} . Кружочками обозначены результаты, полученные для PrFeO_3 на трехосном спектрометре, треугольниками и крестиками - результаты, полученные методом времени пролета на PrFeO_3 и PrGaO_3 , соответственно. б/ Схема энергетических уровней в кристаллическом поле для PrFeO_3 . с/ Схема энергетических уровней в кристаллическом поле для PrGaO_3 .

Это говорит о том, что относительно малое искажение кубической симметрии дает сильный эффект в расщеплении уровней в кристаллическом поле /рис. 7/. С другой стороны, от модели точечных зарядов, особенно для низкой точечной симметрии, нельзя ожидать хорошего совпадения с экспериментальными данными из-за необходимости введения в нее многих поправок /14/.

Для PrGaO_3 позиции атомов в элементарной ячейке неизвестны, и мы не могли вычислить схему энергетиче-

ских уровней в рамках модели точечных зарядов. Сдвиг /или расщепление/ энергетических уровней в связи с ферромагнитной упорядоченностью подрешетки железа не стоит принимать во внимание, потому что эффективное

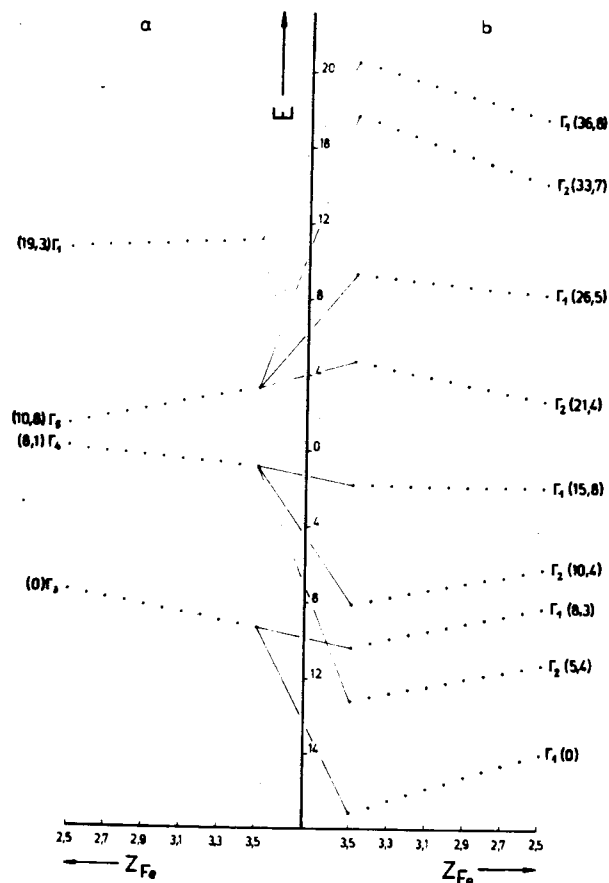


Рис. 7. Схема энергетических уровней для PrFeO_3 по модели точечных зарядов с эффективными зарядами ионов железа Z_{Fe} и эффективными зарядами ионов кислорода $Z_{\text{O}} = -(1 + \frac{Z_{\text{Fe}}}{3})$: а/ в фиктивной кубической и б/ в реальной орторомбической симметрии. В скобках даны расчетные величины энергий в мэВ.

Таблица

Номер энергетического уровня	0	I	2	3	4	5
PrFeO ₃	0	2, 0+0, I	I 4, 7+0, 4	23, 2+0, 5	36+I	58+2
PrGaO ₃	0	4, 7+0, I	IO, 7+0, 3	20, 0+0, 4	37+I	65+2

поле на празеодиме $\sim 3,3 \text{ кЭ}^{/2/}$ дало бы сдвиг $\ll 1 \text{ мэВ}$.
Суммарные результаты наших измерений /рис. 6/ представлены в таблице, где энергии даны в мэВ.

Двое из авторов, К.Х. и Е.В., выражают благодарность руководству Датского комитета по атомной энергии и ОИЯИ за гостеприимство.

Авторы благодарят А.Р.Макинтоша, П.Бака, П.А.Лингарда /ДКАЭ/ и Ю.М.Останевича /ОИЯИ/ за полезные дискуссии.

Литература

1. D.L.Wood, J.P.Remeika, E.D.Kolb. *J.Appl.Phys.*, 41, 13, 5315 /1970/.
2. D.Traves. *J.Appl.Phys.*, 36, 1033 /1965/.
3. P.Patoud, J.Sivardiere. *J.Physique*, 31, 1017 /1970/.
4. Koppfhammer. *Z.Naturf.*, 26a, 3, 357 /1971/.
5. M.Marezio, J.P.Remeika, P.D.Dernier. *Acta Cryst.*, B26, 2008 /1970/.
6. G.T.Trammell. *Phys.Rev.*, 92, 1387 /1953/.
7. S.W.Lovesey, D.E.Rimmer. *Rep. Progr. Phys.*, 32, 3, 333 /1969/.
8. К.П.Белов, М.А.Белянчикова, А.М.Кадомцева, Г.М.Леднева, М.М.Лукина, Г.Л.Овчинникова, Л.П.Шляхина. *ФТТ*, 14, 3, 944 /1972/.
9. K.Parlinski, M.Sudnik-Hryniewicz, A.Bajorek, J.A.Janik, W.Olejarczyk. *Research Application of Nuclear Pulsed Systems*, IAEA, Vienna, 1967, p. 179.
10. K.Hennig, E.Warming. *Riso Report*, No. 300, p. 21, 1973.
11. K.R.Lea, M.J.M.Leask, W.P.Wolf. *J.Phys.Chem.Solids*, 23, 1381 /1962/.
12. R.M.Sternheimer, M.Blume, R.F.Peierls. *Phys.Rev.*, 173, 376 /1968/.
13. H.J.Freeman, R.E.Watson. *Phys.Rev.*, 127, 2058 /1962/.
14. D.J.Newman. *Advances of Physics*, 20, No. 84 /1971/.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 марта 1975 года.