

## ВКЛАД ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ ВО ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Е.А.Горемычкин, Э.Мюле*

Приводятся результаты измерения параметров электрического кристаллического поля (КЭП) в интерметаллических соединениях  $RNi_5$  ( $R = Tb, Ho, Er$ ) с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Разница в величинах параметров  $A_l^m$ , определенных методами нейтронной спектроскопии и  $\gamma - \gamma$  возмущенных угловых корреляций интерпретируется как обменный вклад от электронов проводимости в КЭП.

Экспериментальные исследования кристаллического электрического поля (КЭП), выполненные в течение последнего десятилетия с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов (НРТН) на соединениях с кубической точечной симметрией иона редкоземельного металла (РЗМ), дали противоречивые результаты относительно роли электронов проводимости в формировании КЭП<sup>1, 2</sup>.

Наряду с этим была доказана неадекватность модели эффективных точечных зарядов в случае металлических систем. В силу того, что КЭП в значительной мере определяет свойства соединений РЗМ, вопрос о природе КЭП в металлах является одной из центральных проблем в изучении соединений РЗМ.

При интерпретации свойств соединений РЗМ используется феноменологическая модель КЭП с гамильтонианом вида<sup>3</sup>:

$$\mathcal{H} = \sum_{l \leq 6} \sum_{m=-l}^{+l} A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l O_l^m(J_+, J_-, J_z, J) \quad (1)$$

где  $O_l^m$  – эквивалентные операторы Стивенсона,  $A_l^m$  – эмпирические параметры КЭП, определяемые из экспериментов по НРТН;  $\langle r^l \rangle$  – радиальные интегралы<sup>4</sup>,  $\Theta_l$  – множитель Стивенсона.

Нами были проведены измерения НРТН на образцах с гексагональной точечной симметрией иона РЗМ  $RNi_5$ , где  $R = Tb, Ho, Er$  (структура типа  $CaCu_5$ ), на спектрометре по времени пролета в обратной геометрии с бериллиевым фильтром перед детектором на реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ. С помощью разработанной методики<sup>5</sup> из спектров НРТН определены величины четырех параметров гамильтониана гексагонального КЭП, которые приведены в табл. 1. Параметры  $A_l^m$  не зависят от типа редкоземельного иона и определяются только КЭП, которое создается окружением иона РЗМ в кристалле. Неожиданным в величинах

параметров  $A_l^m$  является то, что в изоструктурных соединениях с близкими значениями параметров решетки они значительно различаются и не показывают какого-либо закономерного изменения, за исключением знака.

Т а б л и ц а 1

Соединение	$A_2^0$	$A_4^0$	$A_6^0$	$A_6^6$
HoNi <sub>5</sub>	- 216	- 16,7	5,2	151
TbNi <sub>5</sub>	- 138	- 9,8	5,9	190
ErNi <sub>5</sub>	- 108	- 44,3	9,1	52,1

Ошибка для параметра  $A_2^0 \sim 3\%$ , для  $A_4^0, A_6^0, A_6^6 \sim 10\%$ .

Размерность  $A_l^m$ : [мэВ · Å<sup>-l</sup>]

В работе <sup>6</sup> с помощью измерения дифференциальных возмущенных угловых  $\gamma - \gamma$  корреляций для группы соединений RNi<sub>5</sub> (R = Pr, Nd, Tb, Dy, Er) были определены градиенты КЭП на месте ядра редкоземельного иона. Параметр  $A_2^0$ , определенный в экспериментах с нейтронами, имеет смысл усредненного по радиальной части волновой функции градиента КЭП на месте 4f-электронной оболочки иона РЗМ. Между градиентом КЭП  $V_{zz}$  и параметром  $A_2^0$  имеется соотношение:

$$V_{zz} = - \frac{4A_2^0}{e}. \quad (2)$$

Недавно в нашей работе <sup>8</sup> на примере большого числа непроводящих соединений RF<sub>3</sub> было показано, что градиенты КЭП на ядре иона РЗМ и его 4f-оболочке одинаковы. В табл. 2 в первом столбце приведены значения  $A_2^0$  для металлических систем, определенные с помощью НРТН и измерениям магнитных свойств на монокристаллах <sup>7</sup>, или, другими словами, по реакции 4f-электронной оболочки на КЭП. Во втором столбце приведены величины  $A_2^{0*}$ , которые согласно (2) были пересчитаны из значений градиента КЭП  $V_{zz}$  на месте ядра иона РЗМ <sup>6</sup>. При сравнении значений  $A_2^0$  и  $A_2^{0*}$  в табл. 2 видно, что между градиентами КЭП на месте ядра и на 4f-электронной оболочке имеется большая разница. Их отношение в случае PrNi<sub>5</sub> составляет  $\sim 6$ , для других соединений типа RNi<sub>5</sub> это отношение  $\sim 3$ .

Т а б л и ц а 2

Соединение	$A_2^0$	$A_2^{0*}$	$A_2^0 - A_2^{0*}$
PrNi <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	- 67,6	454	- 521
NdNi <sub>5</sub> <sup>2)</sup>	- 144	448	- 592
TbNi <sub>5</sub>	- 138	436	- 574
DyNi <sub>5</sub> <sup>2)</sup>	- 143	441	- 584
ErNi <sub>5</sub>	- 109	439	- 547

1) по данным работы <sup>10</sup>. Ошибка для  $A_2^0 - A_2^{0*} \sim 5\%$ .

2) по данным работы <sup>7</sup>. Размерность величин: [мэВ · Å<sup>-2</sup>].

Хорошее совпадение величин градиентов КЭП на ядре и 4f-оболочке в случае изоляторов и их большая разница в случае металлических соединений, на наш взгляд, связана со значительным влиянием электронов проводимости на КЭП в металлах. Согласно предло-

жению, выдвинутому в работе <sup>9</sup>, полную величину  $A_2^0$  можно представить в виде суммы трех членов:

$$A_2^0 = (A_2^0)_1 + (A_2^0)_2 + (A_2^0)_3, \quad (3)$$

где  $(A_2^0)_1$  — вклад в КЭП от ионных остовов (лигандов),  $(A_2^0)_2$  — прямой кулоновский вклад от электронов проводимости,  $(A_2^0)_3$  — обменный вклад от электронов проводимости.  $4f$ -электронная оболочка испытывает воздействие всех трех компонент КЭП, в то время как ядро — только первых двух, и, следовательно, разницу между  $A_2^0$  и  $A_2^{0*}$  можно отнести за счет обменного вклада от электронов проводимости (третий столбец табл. 2).

Наиболее существенным итогом данной работы является следующее: в металлических соединениях электроны проводимости дают значительный вклад в градиент КЭП, а использование измерений электростатической части сверхтонкого взаимодействия и НРТН дает возможность экспериментально выделить обменный вклад от электронов проводимости в градиент КЭП.

Авторы благодарны Ю.М.Останевичу за ценные обсуждения и замечания.

#### Литература

1. Андреев А. и др. ЭЧАЯ, 1981, 12, 277.
2. Schmitt D. J. Phys. F, 1979, 9, 1745.
3. Hutchings M.T. Solid State Phys., 1966, 16, 227.
4. Freeman A.J., Desclaux J.P. JMMM, 1979, 12, 11.
5. Горемычкин Е.А., Мюле Э. ОИЯИ, Р3-83-172, Дубна, 1983; Мюле Э. ОИЯИ, Р3-83-133, Дубна, 1983.
6. Devare S.H, et al. Hyperfine Interactions, 1981, 10, 949.
7. Nait-Saada A. These, Institut National Polytechnique, de Grenoble, 1980.
8. Budzynski M. et al. JINR, E14-83-605, 1983, Dubna.
9. Devine R.A.B., Berthier Y. In "Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism", ed. R.P.Guertin, W. Suski, Z.Zolnieriek, Plenum Press, New-York and London, 1982, p. 461.
10. Alekseev P.A. et al. Phys. Stat. Sol. (b), 1980, 97, 87.