

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ВАЛЕНТНОНЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ CeNi

*П.А.Алексеев, Е.С.Клементьев, В.Н.Лазуков, И.П.Садиков,  
М.Н.Хлопкин, М.Адамс<sup>\*1)</sup>, А.Ю.Музыка<sup>+</sup>, И.Л.Сашин<sup>+</sup>,  
Н.Б.Кольчугина<sup>□</sup>, О.Д.Чистяков<sup>□</sup>*

*Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, Россия*

*\* Rutherford Appleton Laboratory  
Didcot OX11 0QX, UK*

*+ Объединенный институт ядерных исследований  
141980 Дубна, Московская обл., Россия*

*□ Институт металлургии им. А.А.Байкова  
117911 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 мая 1996 г.

Исследованы эффекты кристаллического электрического поля на парамагнитном ионе Pr в ряде соединений типа  $R_{1-x}Pr_xNi$  ( $R = Ce, La, Y$ ), в которых при замещении Ce на La происходит переход ионов церия из промежуточно-валентного в кондовое состояние. Восстановление схем уровней КЭП иона Pr проводилось на основе измеренных спектров неупругого рассеяния нейтронов и температурной зависимости теплоемкости в различных магнитных полях ( $B = 0 \dots 8$  Тл). По экспериментальным данным определены параметры низкосимметричного КЭП в соединениях RNi. Установлено, что в случае Кондо режима гибридизация  $f$ -электронов с электронами проводимости только пропорционально увеличивает все параметры потенциала КЭП. В то же время, частичная делокализация  $f$ -электронов в ПВ состоянии приводит к зарядовому перераспределению, которое проявляется в различном масштабе изменений разных параметров КЭП.

PACS: 71.70.Ch, 75.20.Hg

В редкоземельных (РЗ) соединениях на основе церия, в которых гибридизация  $4f$ -электронов с электронами проводимости оказывает заметное влияние на формирование физических свойств (Кондо соединения и системы с промежуточной валентностью (ПВ)), следует ожидать появления в потенциале кристаллического электрического поля (КЭП) дополнительного вклада, связанного с трансформацией электронной подсистемы при гибридизации. Подходящей системой для исследований такого типа является непрерывный ряд соединений  $Ce_{1-x}La_xNi$ , в котором, в зависимости от изменения параметров решетки при введении La,  $f$ -электроны ионов церия могут находиться как в локализованном, так и в частично делокализованном состояниях. Так, в области концентраций  $0 < x < 0.5$  ионы Ce находятся в ПВ состоянии [1, 2], а при  $x \approx 0.5$  происходит переход из ПВ в Кондо состояние [2-4]. Существенным достоинством этих систем является тот факт, что ближайшее окружение РЗ ионов формируется 7 ионами Ni и не изменяется при замещении Ce на другие РЗ ионы. То есть в первом приближении ионная составляющая потенциала КЭП остается неизменной при замещении Ce на La и Y. Однако исследования влияния гибридизации на потенциал КЭП непосредственно на ионах Ce затруднены

<sup>1)</sup> M. Adams.

вследствие того, что спектр возбуждений  $4f$ -электронов трансформируется как за счет изменения потенциала КЭП, так и за счет изменения состояния собственно  $f$ -оболочки. В предельном случае, то есть в соединениях, где ионы церия находятся в состоянии с ПВ и  $4f$ -электроны частично делокализованы, эффекты КЭП на Се отсутствуют.

Возможным способом изучения потенциала КЭП в валентнонестабильных соединениях является нейтронная спектроскопия эффектов КЭП на примесном парамагнитном ионе со стабильной  $f$ -оболочкой [5], который частично замещает ионы церия. В качестве парамагнитной "метки" могут быть использованы ионы Pr, ближайшего соседа Се и La по лантоноидному ряду.

Поликристаллические образцы  $Ce_{1-x}Pr_xNi$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ),  $Ce_{0.4}Pr_{0.1}La_{0.5}Ni$ ,  $Pr_{0.25}La_{0.75-x}Y_xNi$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ ) и  $LaNi$  были изготовлены методом дуговой плавки. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что все образцы имеют орторомбическую структуру типа  $CtV$ . Количество других фаз не превышало 3%.

Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов (НРН) образцов  $(Ce, Y, La)_{1-x}Pr_xNi$  проводились на спектрометре по времени пролета КДСОГ (ИБР-2, Дубна) при  $T = 10, 80$  и  $300$  К. Кроме того, образцы  $Pr_{0.25}La_{0.75}Ni$  и  $LaNi$  измерялись на трехосном спектрометре TAS-5 (SAPHIR, PSI, Швейцария) при  $T = 1.4 \div 100$  К методом  $Q = \text{const}$  ( $Q = 1.4 \div 4.65 \text{ \AA}$ ). Дополнительные измерения с высоким энергетическим разрешением (разрешение по упругой линии  $\Delta E_0 = 0.015$  мэВ) на образце  $Pr_{0.25}La_{0.75}Ni$  были проведены на спектрометре по времени пролета IRIS (ISIS, RAL, Великобритания) при  $T = 4.2$  К. Абсолютизация спектров НРН проводилась на основе измерений ванадиевого стандарта. Магнитная составляющая нейтронного рассеяния на ионах  $Pr^{3+}$  получалась как разность спектров для образцов, содержащих Pr, и чистого  $LaNi$  или  $CeNi$ , отнормированных по сечению рассеяния и массе измеряемых образцов.

Образец  $Pr_{0.25}La_{0.75}Ni$  был выбран в качестве основного для определения параметров КЭП системы  $RNi$ . С этой целью детально исследована температурная зависимость ( $1.4 \leq T \leq 100$  К) спектров магнитного рассеяния на TAS-5 ( $\Delta E_0 = 0.8$  мэВ) [6]. Разделение магнитной и фононной составляющих  $S(Q, E)$  проводилось в приближении некогерентного рассеяния нейтронов с помощью измерения  $S(Q, E)$  при двух сильно отличающихся значениях переданного импульса  $Q$  ( $1.5$  и  $4.65 \text{ \AA}^{-1}$ ) и последующим решением уравнения для каждой переданной энергии для двух вкладов (фононное и магнитное рассеяние) с известными  $Q$  зависимостями. Оказалось, что фононная составляющая нейтронного рассеяния при  $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  в диапазоне переданных энергий  $0 \div 10$  мэВ не превышает 10% от величины магнитной составляющей. Кроме того, для этого образца измерялась температурная зависимость теплоемкости в нулевом магнитном поле в интервале температур  $1.5 \leq T \leq 100$  К и в магнитных полях 2, 4 и 8 Тл ( $1.4 \leq T \leq 5$  К).

Для определения параметров гамильтониана КЭП ( $\hat{O}_n^m$ ) была использована параметризация, предложенная в работе [7]:

$$H_{CF} = W \sum_{nm} x_{nm} \hat{O}_n^m,$$

где  $\hat{O}_n^m = \hat{O}_n^m / F_{nm}$ ,  $\hat{O}_n^m$  – операторы Стивенса, значения нормировочных множителей  $F_{nm}$  протабулированы в [7]. Величина  $W$  является масштабным множителем. Параметры  $x_{nm}$  связаны соотношением  $\sum |x_{nm}| = 1$ .

Симметрия КЭП в позициях РЗ ионов определяется симметрией локального окружения. В RNi все РЗ ионы имеют ромбическую локальную симметрию с точечной группой  $C_{2v}$ , что дает 9 независимых параметров в гамильтониане. Подробно процедура определения параметров КЭП приведена в [8].

На рис.1 приведена магнитная составляющая спектральной функции  $S(E)$  рассеяния нейтронов для образцов  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}$  и  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$ , полученных при измерениях на КДСОГ. В спектрах наблюдается по два пика с ширинами, существенно большими величины приборного разрешения. Для энергий больше 6 и до  $\sim 30$  мЭВ магнитное рассеяние в пределах экспериментальной точности обнаружено не было.

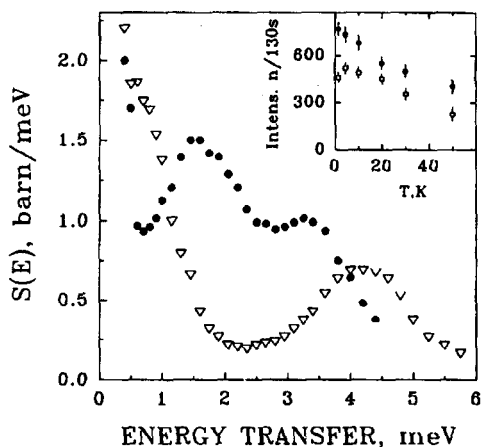


Рис.1. Магнитная составляющая спектральной функции  $S(E)$  для образцов  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}$  ( $\nabla$ ) и  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$  ( $\bullet$ ). На вставке: температурная зависимость интенсивности переходов с энергиями  $E = 1.9$  мЭВ ( $\bullet$ ) и  $E = 3.8$  мЭВ ( $\circ$ ), полученные при измерениях на TAS-5 для образца  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$

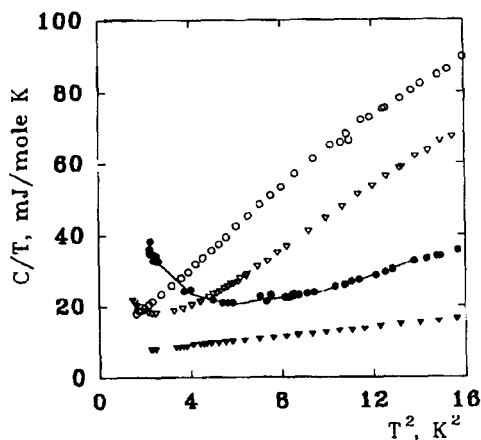


Рис.2. Температурные зависимости теплоемкости для  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$  в магнитных полях  $B = 0$  Тл ( $\circ$ ); 4 Тл ( $\nabla$ ) и 8 Тл ( $\bullet$ ) и  $\text{LaNi}$  ( $\blacktriangledown$ ) ( $B = 0$  Тл)

Температурная зависимость интенсивности пиков, наблюдаемых в образце  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$  (TAS-5), оказалась различной (вставка на рис.1): в то время как интенсивность пика при  $E = 1.9$  мЭВ монотонно уменьшалась от 1.4 до 50 К, интенсивность пика при  $E = 3.8$  мЭВ сначала, до  $T \approx 4$  К, несколько возрастала, а затем монотонно уменьшалась с ростом температуры. Наблюдаемая магнитная составляющая сечения рассеяния в интервале от 1 до 6 мЭВ составляет примерно 2/3 от значения полного магнитного сечения на ионах  $\text{Pr}^{3+}$ .

Измерение НРН на спектрометре с высоким разрешением IRIS показало присутствие дополнительного неупругого рассеяния вблизи упругого пика, которое можно связать с переходами между основным и близлежащим по энергии состояниями с  $\Delta E \approx 0.02$  мЭВ. Наличие низколежащего возбужденного состояния следует также из измерений теплоемкости. При температурах ниже 3 К теплоемкость оказалась сильно зависящей от величины приложенного маг-

нитного поля и значение  $C/T$  увеличивалось при увеличении напряженности поля (рис.2). Зависимость теплоемкости от величины магнитного поля не может быть объяснена присутствием примеси, так как наличие примеси даже с минимальным спином  $1/2$  привело бы к существенно большему расщеплению дублета в полях 8Тл. Но такое поведение возможно, если волновые функции состояний, обнаруженных в измерениях на IRIS, являются смешанными и близкими по своей структуре. То есть, можно утверждать, что основное состояние ионов Pr оказалось квазивырожденным с расщеплением не более 0.02 мэВ. В этом случае различная температурная зависимость пиков в нейтронных спектрах (рис.1) свидетельствует, что пики соответствуют переходам с разных уровней основного квазидублета и, в частности, пик с  $E = 1.9$  мэВ – переходу с нижнего уровня. Значения интенсивностей переходов с основного состояния в абсолютных величинах позволило определить вероятности этих переходов.

Анализ всей совокупности экспериментальных результатов дал возможность получить дополнительную информацию ("логические" условия) об остальных уровнях КЭП. В частности, наблюдаемые изменения интенсивности неупругих пиков в нейтронных спектрах могут быть объяснены, если ближайший (третий) к квазидублету уровень КЭП находится в интервале энергий  $0.7 \text{ мэВ} < E_3 < 1.4 \text{ мэВ}$ . Области допустимых значений для энергий остальных возбужденных уровней, которых не удалось определить из спектров НРН, были получены при варьировании энергий только этих уровней и сопоставлении расчетной и экспериментальной температурных зависимостей магнитной компоненты теплоемкости в  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$ . Расчет энтропии для магнитной компоненты теплоемкости образца  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$ , полученной как разность теплоемкостей для образца, содержащего Pr, и чистого LaNi, проводился от 1.5 К. При 100 К величина энтропии (рис.3) достигает значения  $R \ln(9/2)$ , равного максимально возможному в предположении дважды вырожденного основного состояния. То есть, полное расщепление основного мультиплета должно быть меньше 100 К. Используя полученные значения энергий для трех возбужденных уровней и ограничения для остальных уровней, оценили среднее значение для параметра  $W$ , которое оказалось в интервале от 2.7 до 6.0 мэВ.

Таким образом, из экспериментальных данных удалось получить 7 независимых параметров (энергии четырех уровней и вероятности трех переходов) и ряд "логических" условий. Кроме того, знаки параметров КЭП второго порядка были взяты такими же, какие были получены для PrNi из анализа анизотропии при измерениях магнитной восприимчивости [9].

Используя все эти данные, осуществили перебор параметров КЭП методом сетки и получили единственную область значений, удовлетворяющую всем поставленным условиям. Этот набор ( $W = 0.48$  мэВ;  $x_{20} = 0.13$ ;  $x_{22} = -0.05$ ;  $x_{40} = 0.12$ ;  $x_{42} = 0.15$ ;  $x_{44} = -0.02$ ;  $x_{60} = 0.26$ ;  $x_{62} = 0.01$ ;  $x_{64} = -0.19$ ;  $x_{66} = 0.07$ ) хорошо описывает спектры неупругого магнитного рассеяния нейтронов, магнитную компоненту теплоемкости, в том числе и в магнитных полях, и энтропию (рис.3). Для проверки полученных параметров КЭП был произведен расчет намагниченности и сравнение с измеренной намагниченностью для монокристалла PrNi [9]. Оказалось, что расчет хорошо согласуется с экспериментальными результатами: совпадает ось легкого намагничивания, зависимость намагниченности от магнитного поля вдоль всех осей имеет одинаковый характер с расчетными зависимостями. Небольшая количественная разница

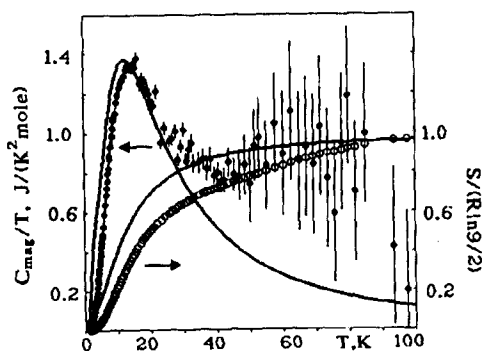


Рис.3. Температурная зависимость магнитной компоненты теплоемкости (●) и энтропии (○) для образца  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$ . Линии – расчет на основе восстановленной схемы 4f уровней КЭП по полученным параметрам (см. текст)

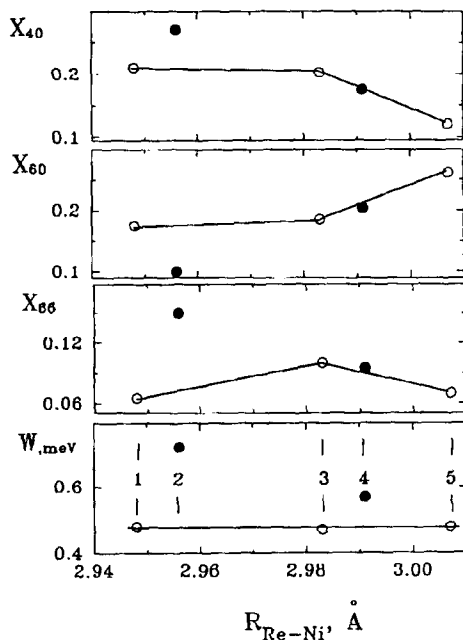


Рис.4. Зависимость  $W$  и параметров КЭП  $x_{40}$ ,  $x_{60}$  и  $x_{66}$  от расстояния между РЗ и ближайшими ионами Ni ( $R_{\text{Re-Ni}}$ ) для ( $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75-x}\text{Y}_x$ )Ni (1 –  $x = 0.5$ ; 3 –  $x = 0.25$ ; 5 –  $x = 0$ ),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ni}$  (2) и  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$  (4). (Образцы 2 и 4 обозначены черными кружками.) Линии проведены на глаз. Погрешности не превышают размеров символов

( $\approx 20\%$ ), вероятно, связана с отличием межионных расстояний в образцах  $\text{PrNi}$  и  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ni}$ .

Полученный набор параметров был использован в качестве стартового для определения параметров КЭП для ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в образцах, где ионы церия находятся в состоянии с ПВ ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}$ ), в Кондо режиме ( $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$ ) и нормальной металлической матрице ( $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75-x}\text{Y}_x\text{Ni}$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ )).

Поскольку ионная составляющая потенциала КЭП в системах R-Ni определяется в основном ионами ближайшего окружения [5], то на рис.4 представлены некоторые из полученных параметров  $x_{nm}$  и  $W$  в зависимости от расстояния между РЗ ионами и ближайшими ионами никеля ( $R_{\text{Re-Ni}}$ ). Зависимость параметров КЭП для  $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75-x}\text{Y}_x\text{Ni}$  от  $R_{\text{Re-Ni}}$  определяется обычным решеточным вкладом в потенциал КЭП.

Для соединений  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}$  (на рис.4 приведены результаты для  $x = 0.2$ , образец 2) наблюдается заметное увеличение средней величины расщепления  $W$  основного мультиплета ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в КЭП RNi, а значения параметров  $x_{66}$ ,  $x_{60}$  и  $x_{40}$  существенно отличаются от ожидаемых значений, исходя из зависимости  $x_{nm}$  от  $R_{\text{Re-Ni}}$  для систем, не содержащих ионов церия. Поскольку влиять на параметры шестого порядка могут только электроны с орбитальным моментом  $l = 3$ , то, вероятнее всего, наблюдаемые изменения вызваны появле-

нием в зоне проводимости электронной составляющей с волновой функцией  $f$ -типа. Вариация величин  $W$  и  $B_n^m$ , прежде всего  $B_6^0$ , была также обнаружена ранее методом парамагнитной метки в другом ПВ соединении гексагональной симметрии –  $\text{CeNi}_5$  [5]. В этой работе были получены два набора параметров КЭП, отличающиеся только энергией самого высоколежащего уровня  $\Gamma_{5B}$ , которая не измерялась. Дополнительные измерения спектра НРН для образца  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}_5$  в широком диапазоне переданных энергий, выполненные в данной работе, позволили установить, что энергия уровня  $\Gamma_{5B}$  уменьшается по сравнению с  $\text{PrNi}_5$ . Это позволяет выбрать второй из двух наборов параметров КЭП в [5] для  $\text{CeNi}_5$ . Оказалось, что вклады в параметры КЭП, обусловленные ПВ состоянием ионов церия, имеют противоположные знаки в матрицах  $\text{CeNi}$  и  $\text{CeNi}_5$ . Возможно, что это связано с различной симметрией окружения РЗ ионов в этих матрицах.

Следует отметить, что для образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}$  с ростом концентрации церия  $x = 0.3 \rightarrow x = 0.1$  изменение параметров КЭП несколько возросло, что можно интерпретировать как увеличение относительного вклада в потенциал КЭП электронной составляющей  $f$ -типа.

В случае Кондо системы  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$  все значения  $x_{nm}$  соответствуют ожидаемым из зависимостей  $x_{nm}$  от  $R_{\text{Re-Ni}}$  (рис.4), полученных для образцов  $(\text{Pr}, \text{La}, \text{Y})\text{Ni}$ , не содержащих ионов церия. Единственным проявлением влияния гибридизации можно считать некоторое ( $\approx 20\%$ ) увеличение  $W$ .

Таким образом, изучено влияние гибридизации  $f$ -электронов с электронами проводимости на потенциал КЭП в рамках одной валентнонестабильной системы при переходе ионов церия из Кондо состояния в состояние с ПВ без изменения состава ближайшего окружения РЗ ионов. Разработанная методика определения параметров КЭП в РЗ соединениях с низкой симметрией локального окружения позволила определить, что гибридизация  $4f$ -электронов с электронами проводимости изменяет потенциал КЭП. В случае Кондо режима, где  $f$ -электроны имеют локализованное состояние, влияние проявляется только в пропорциональном увеличении параметров потенциала КЭП в  $\text{RNi}$ . А частичная делокализация  $f$ -электронов в ПВ режиме приводит к значительным изменениям значений параметров КЭП четвертого и шестого порядков, то есть к изменениям пространственной структуры потенциала КЭП.

В заключение считаем своим долгом поблагодарить В.Бурера и ЛРН (PSI) за содействие при проведении нейтронных экспериментов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-04734).

- 
1. D.Gignoux, F.Givord, R.Lemaire et al., J. Less-Common Met. **94**, 165 (1983).
  2. V.N.Lasukov, P.A.Alekseev, E.S.Clementyev et al., Europhys. Lett. **33**, 141 (1996).
  3. Sujata Patil, P.L.Paulose, L.C.Gupta et al., Mod. Phys. Lett. B **2**, 537 (1988).
  4. Y.Isikawa, K.Mori, T.Misushima et al., J. Mag. Mag. Mat. **70**, 385 (1987).
  5. P.A.Alekseev, V.N.Lasukov, A.Yu.Rumyantsev et al., J.M.M.M. **75**, 323 (1988).
  6. P.A.Alekseev, E.S.Clementyev, and W.Buehrer, INS Ann. Prog. Rep. **LNS-170**, 50 (1994).
  7. U.Walter, J.Phys. Chem. Solids **45**, 401 (1984).
  8. Е.С.Клементьев, Препринт ИАЭ 5822/9, 1994.
  9. G.Fillion, D.Gignoux, F.Givord et al., J.M.M.M. **44**, 173 (1984).