

УДК 539.2.097/.098:541.5-162

©1993

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В СОЕДИНЕНИИ NdAl

*А.А.Васильевич, П.Г.Иваницкий,
В.И.Слисенко, В.Т.Кротенко, А.Н.Майстренко,
В.Я.Маркив, В.М.Ризак, И.М.Ризак*

Методом неупругого рассеяния медленных нейтронов исследовано соединение NdAl. Определен оптимальный набор параметров \bar{B}_1^m гамильтониана кристаллического электрического поля. Восстановлена схема уровней основного мультиплета $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} . Приводятся результаты измерений температурной зависимости теплоемкости C_{III} . На основе параметров \bar{B}_1^m рассчитаны магнитная восприимчивость χ^0 и теплоемкость Шоттки C_{III} и проведено их сравнение с экспериментальными данными.

Необычные физические свойства соединений на основе редкоземельных (РЗ) элементов обусловлены взаимодействием $4f$ -электронов с кристаллическим электрическим полем (КЭП), создаваемым окружением РЗ-иона. Это взаимодействие существенно слабее спин-орбитального взаимодействия $4f$ -электронов и сводится к расщеплению основного мультиплета РЗ-иона на ряд энергетических уровней (уровни КЭП). Число уровней в случае кramerсовского РЗ-иона в КЭП орторомбической симметрии равно $(2J + 1)/2$. Возникновение тонкой структуры основного состояния определяет аномальное поведение магнитных, термодинамических и электрических свойств РЗ-металлов (парамагнетизм Ван Флека, теплоемкость Шоттки, дополнительное электрическое сопротивление).

Одним из эффективных методов исследования КЭП в металлах является метод неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРМН). Спектр НРМН представляет собой набор пиков, положение которых совпадает с энергией переходов между уровнями КЭП, а их интенсивность пропорциональна вероятности переходов. Т.е. спектр НРМН содержит прямую информацию об энергии и волновых функциях состояний $4f$ -электронов.

В настоящей работе приведены результаты изучения КЭП методом НРМН в интерметаллическом соединении NdAl. Измерения проводились на времяпролетном многодетекторном спектрометре [1], установленном на горизонтальном канале реактора ВВР-М АН Украины.

Поликристаллический образец NdAl был приготовлен в лаборатории кафедры металлофизики КГУ им.Т.Г.Шевченко. Чистота исходных материалов составляла 99.9% для Nd и 99.99% для Al. Соединение NdAl образуется по перитектической реакции при температуре 910° и имеет структуру типа DyAl с орторомбической точечной группой симметрии P_{bmc} иона Nd^{3+} [2]. При 25 К [3] (а по некоторым данным при 29 К [4])

NdAl переходит в антиферромагнитное состояние. Нейтроннографические исследования показали, что содержание других фаз в образце NdAl не превышает 10%.

Взаимодействие $4f$ -электронов с КЭП в случае орторомбической точечной группы симметрии РЗ-иона описывается гамильтонианом [5]

$$H_{\text{кэп}}^{\text{орт}} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6, \quad (1)$$

где O_l^m — эквивалентные операторы Стивенса [6], матричные элементы которых протабулированы для различных J в [7]; B_l^m — феноменологические параметры КЭП, определяемые из спектра НРМН.

Основной мультиплет $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} в КЭП орторомбической симметрии расщепляется на пять дуплетов $\Gamma_5^1, \Gamma_5^2, \Gamma_5^3, \Gamma_5^4, \Gamma_5^5$, между которыми разрешено 10 переходов.

Дважды дифференциальное сечение (ЛДС) НРМН в дипольном приближении имеет вид [8]

$$\frac{d^2\tau}{d\Omega d\varepsilon} \sim \frac{k_1}{k_0} F^2(\boldsymbol{\kappa}) \frac{\varepsilon}{1 - e^{-\varepsilon/k_B T}} \left\{ \sum_m \chi_c^m P_m(\varepsilon, \gamma_m) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \chi_{\nu\nu}^{mn} (1 - e^{-\Delta_{mn}/k_B T}) P_{mn}(\varepsilon - \Delta_{mn}, \gamma_{mn}) \right\}, \quad (2)$$

где k_0 и k_1 — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов; $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ — вектор переданного импульса; $F(\boldsymbol{\kappa})$ — магнитный форм-фактор; $P_{mn}(\varepsilon - \Delta_{mn}, \gamma_{mn})$ — спектральная функция с полушириной на полувысоте γ_{mn} ; Δ_{mn} — энергетическое расстояние между уровнями КЭП; χ_c^m и $\chi_{\nu\nu}^{mn}$ — магнитные восприимчивости Кюри и Ван-Флека соответственно, которые определяются следующим образом:

$$\chi_c^m = \frac{\mu_B^2}{k_B T} g_J^2 \rho_m |\langle m | J_{\perp} | m \rangle|^2, \quad (3)$$

$$\chi_{\nu\nu}^{mn} = 2\mu_B^2 g_J^2 \rho_m \frac{|\langle m | J_{\perp} | n \rangle|^2}{\Delta_{mn}}, \quad (4)$$

где g_J — фактор Ланде; ρ_m — заселенность m -го уровня, с которого происходит переход; J_{\perp} — компонента оператора J , перпендикулярная вектору переданного импульса $\boldsymbol{\kappa}$.

Рассеяние нейтронов изучалось в интервале углов $25 - 101^\circ$ при двух температурах образца: 100 и 300 К. На рис. 1 приведены спектры НРМН NdAl и LaAl, измеренные под углом 40.5° . Исследования на LaAl [9] проводились с целью определения вклада фононов в спектр NdAl, сечение рассеяния которых сопоставимо с сечением магнитного рассеяния. Два изоструктурных соединения имеют близкие параметры решетки, но у La отсутствуют $4f$ -электроны. Из рис. 1 видно, что в спектре LaAl в области 0–8 мэВ вклад рассеяния нейтронов на фононах под данным углом незначителен. В спектре NdAl в этой области энергий наблюдается интенсивное рассеяние, магнитную природу которого подтверждает также характерное поведение интенсивности с изменением угла рассеяния [10].

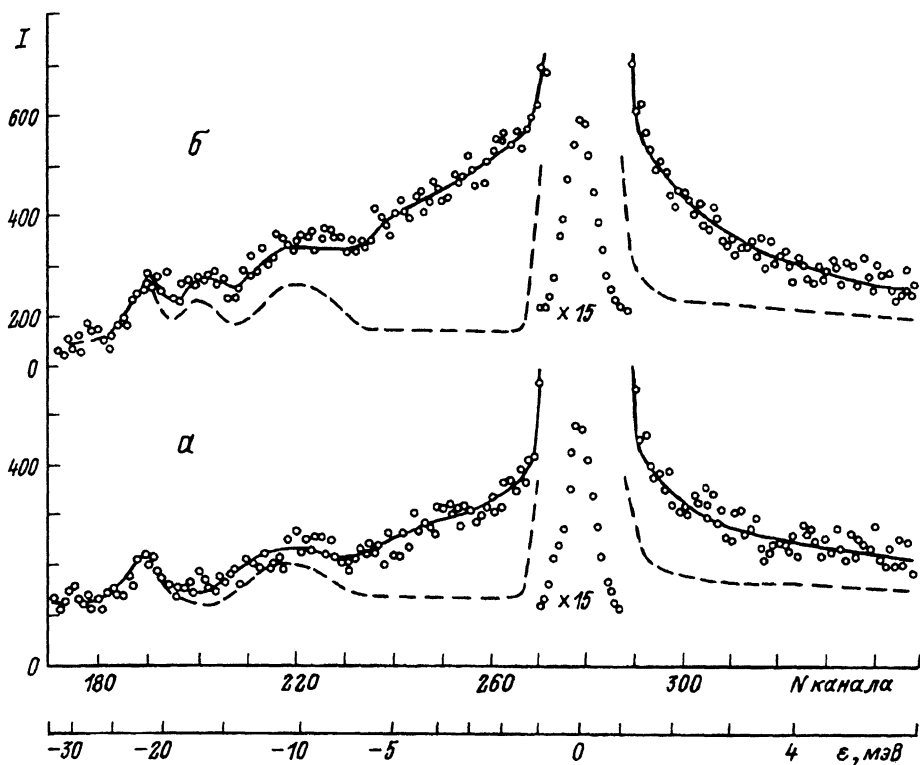


Рис. 1. Спектры НРМН на соединении NdAl при 100 (а) и 300 К (б) для угла рассеяния 40.5° .

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет, штриховая линия — спектр НРМН на LaAl.

В интервале энергий 8–22 мэВ трудно выделить особенности, связанные с магнитным рассеянием нейтронов из-за наличия пиков, обусловленных рассеянием нейтронов на фонах. Следует отметить, что магнитная составляющая спектра НРМН не имеет четких максимумов. Параметры КЭП B_l^m определялись по методике, описанной в [11]. В качестве оптимального набора параметров КЭП получены следующие значения (мэВ): $B_2^0 = 0.013$, $B_2^2 = -0.213$, $B_4^0 = -0.26 \cdot 10^{-2}$, $B_4^2 = -0.822 \cdot 10^{-2}$, $B_4^4 = 0.013$, $B_6^0 = -0.289 \cdot 10^{-4}$, $B_6^2 = 0.952 \cdot 10^{-5}$, $B_6^4 = 0.462 \cdot 10^{-3}$, $B_6^6 = -0.156 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 1 сплошными линиями показаны спектры, рассчитанные с помощью этого набора параметров КЭП и с учетом рассеяния на фонах (LaAl). Схема уровней и волновые функции, соответствующие оптимальному набору параметров B_l^m , приведены на рис. 2. Стрелками на этом рисунке отмечены переходы, наблюдаемые в эксперименте. В качестве спектральной функции использовался гауссиан, полуширина линии которого γ_{mn} предполагалась одинаковой для всех переходов. Как показывают расчеты, γ_{mn} незначительно меняется с температурой: $\gamma_{mn} = 1.87$ мэВ при 100 К и $\gamma_{mn} = 2.14$ мэВ при 300 К. Большие значения γ_{mn} объясняют отсутствие четких особенностей в спектрах магнитного рассеяния нейтронов и, очевидно, обусловлены спин-спиновым взаимодействием РЗ-ионов, которое приводит к ширине линии порядка $k_B T_N$ (T_N — температура упорядочения).

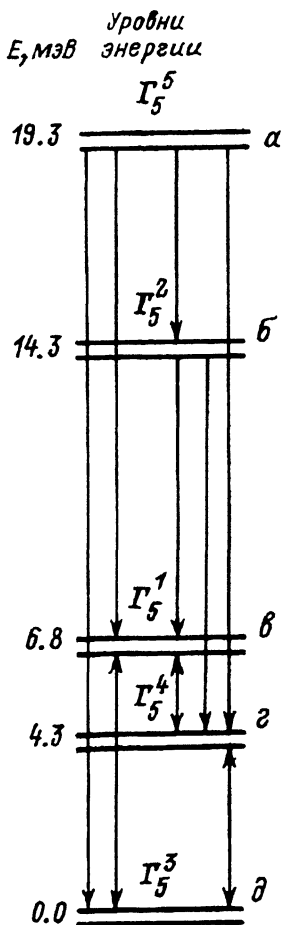


Рис. 2. Схема уровней энергии основного мультиплета иона Nd^{3+} в NdAl .

Волновые функции: $0.266|\pm 4.5 > -0.324|\pm 2.5 > +0.323|\pm 0.5 > -0.275|\mp 1.5 > +0.805|\mp 3.5 > (a)$, $-0.551|\pm 4.5 > +0.635|\pm 2.5 > -0.198|\pm 0.5 > -0.048|\mp 1.5 > +0.502|\mp 3.5 > (б)$, $-0.485|\pm 4.5 > +0.583|\pm 2.5 > +0.485|\pm 0.5 > +0.431|\mp 1.5 > +0.028|\mp 3.5 > (a)$, $-0.246|\pm 4.5 > -0.375|\pm 2.5 > -0.081|\pm 0.5 > +0.853|\mp 1.5 > +0.802|\mp 3.5 > (a)$, $-0.574|\pm 4.5 > -0.106|\pm 2.5 > +0.784|\pm 0.5 > -0.079|\mp 1.5 > -0.195|\mp 3.5 > (a)$.

Энергетическая структура основного мультиплета РЗ-иона определяет многие макроскопические свойства соединений на основе РЗ-металлов (удельную теплоемкость, магнитную восприимчивость, намагниченность и др.). В этой связи представляет интерес сравнение макроскопических характеристик, рассчитанных на основе данных неупругого рассеяния нейтронов и полученных другими экспериментальными методами. Такой совместный анализ повышает надежность извлекаемой из спектров НРМН информации.

Магнитная восприимчивость системы невзаимодействующих ионов описывается выражением

$$\chi^o(T) = 0.5 \left(\sum_m \chi_c^m + \sum_{m \neq n} \chi_{\nu\nu}^{mn} \right), \quad (5)$$

где χ_c^m и $\chi_{\nu\nu}^{mn}$ рассчитываются по (3) и (4) соответственно. Коэффициент 0.5 появляется в результате перехода в $\chi^o(T)$ к матричным элементам J_{\perp} -й компоненты оператора полного момента в случае поликристал-

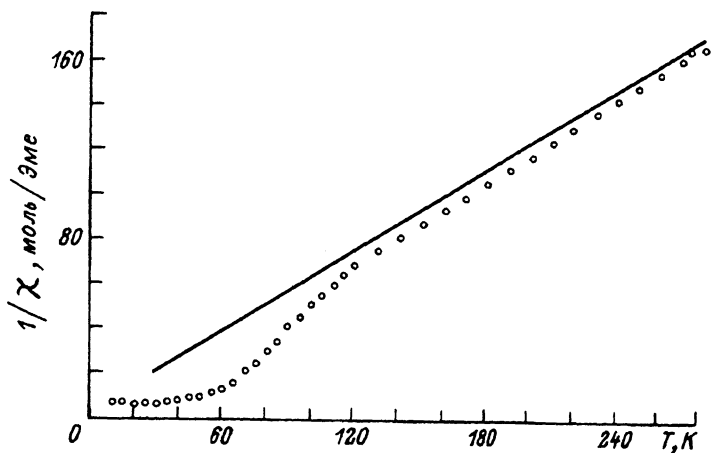


Рис. 3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединения NdAl.

Точки — экспериментальные значения из работы [3], сплошная линия — расчет.

лов [11]. Сплошной линией на рис. 3 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, рассчитанная на основе полученных параметров КЭП. Точки — экспериментальные значения из работы [3]. Расчетная прямая проходит несколько выше экспериментальной. Это объясняется тем, что в выражении (5) не учитывается взаимодействие между РЗ-ионами.

В удельной теплоемкости тонкая структура основного мультиплета проявляется дополнительным вкладом (теплоемкость Шоттки). Для определения теплоемкости Шоттки $C_{ш}$ нами была исследована температурная зависимость удельной теплоемкости соединений NdAl и LaAl в интервале температур 2–250 К. Измерения проводились на адиабатическом калориметре в Ужгородском госуниверситете. Погрешность опре-

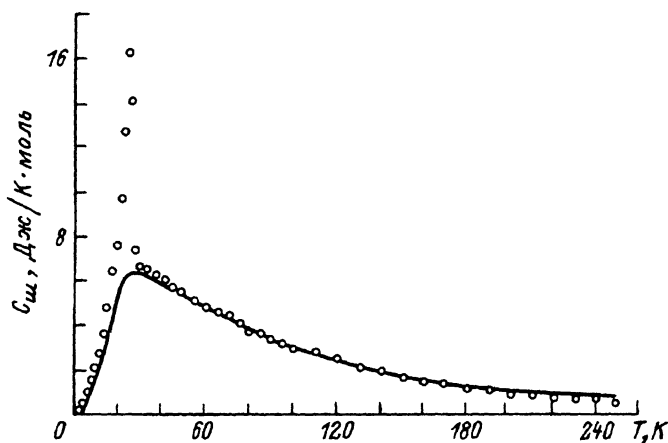


Рис. 4. Температурная зависимость магнитного вклада в удельную теплоемкость соединения NdAl.

Точки — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет.

деления температуры и теплоемкости не превышала 0.01 К и 1% соответственно; $C_{Ш}$ получена путем вычитания удельной теплоемкости LaAl из удельной теплоемкости NdAl. Как видно из рис. 4, на экспериментальной кривой $C_{Ш}$ (точки) наблюдается особенность λ -типа, температура которой (25 К) совпадает с температурой фазового перехода парамагнетик-антиферромагнетик, установленного из измерений магнитной восприимчивости [3]. Расчет магнитного вклада в удельную теплоемкость проводился по формуле (3) работы [12] и показан на рис. 4 сплошной линией. В целом имеем хорошее совпадение расчетной и экспериментальной теплоемкости Шоттки [13].

Таким образом, эксперименты по рассеянию нейтронов указывают на существование в соединении NdAl эффектов, связанных с КЭП. Рассчитанный на основе спектров НРМН набор параметров B_l^m удовлетворительно описывает макроскопические свойства интерметаллида NdAl, которые обусловлены взаимодействием $4f$ -электронов с КЭП.

Список литературы

- [1] Еремеев И.П., Мостовой В.Й., Садилов И.П. и др. // Neutron Thermalization and Spektra. Vienna. IAEA, 1968. V. 1. P. 343-360.
- [2] Buschow K.H.J. // J. Less-Common Metals. 1965. V. 9. P. 452-456.
- [3] Kissel F., Wallace W.E. // J. Less-Common Metals. 1966. V. 11. P. 417-422.
- [4] Barbara B., Beale C., Lemaire R. et al. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 1084-1085.
- [5] Wallace W.E. Rare Earth Intermetallics. New York, Academic Press, 1973. Chap. 3.
- [6] Stevens K.W.H. // Proc. Phys. Soc. 1952. V. A65. P. 209-215.
- [7] Hutchings M.T. // Sol. Stat. Phys. 1964. V. 16. P. 227-273.
- [8] Holland-Moritz E., Wohlleben D., Loewenhaupt M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 12. P. 7482-7503.
- [9] Иваницкий П.Г., Слисенко В.И., Василькевич А.А. и др. // УФЖ. 1991. Т. 36. № 2. С. 291-292.
- [10] Turberfield K.S., Passel L., Birgeneau R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 11. P. 752-755.
- [11] Василькевич А.А., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т. и др. // Препринт КИЯИ-90-16. Киев, 1990. 18 с.
- [12] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [13] Андреефф А., Каун Л.П., Фрауенхейм Т. и др. // ФЭЧАЯ. 1981. Т. 12. № 3. С. 277-323.

Институт ядерных исследований
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
11 ноября 1992 г.