

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ УРАНА В СИСТЕМАХ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

© А.В.Тюнис, В.А.Шабуров, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова  
Российской академии наук,  
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия  
(Поступило в Редакцию 24 октября 1995 г.)

Все известные до настоящего времени системы с тяжелыми фермионами (СТФ) имеют в своем составе лантаноидный либо актиноидный атом, что указывает на определяющую роль частично заполненной  $f$ -оболочки в их формировании. Одной из важных характеристик STF является электронная структура входящего в нее  $f$ -атома, так как конкретная модель образования тяжелых квазичастиц требует вполне определенного валентного состояния  $f$ -атома.

В случае возникновения STF за счет рассеяния электронов проводимости на локализованных моментах  $f$ -оболочки  $f$ -уровень лежит ниже уровня Ферми и следует ожидать целочисленного заполнения  $f$ -оболочки. Когда «утяжеление» электронов проводимости происходит в результате «всплывания»  $f$ -уровня к уровню Ферми, состояния с электронными конфигурациями  $f^n$  и  $f^{n-1} + e$  ( $e$  — электрон проводимости) становятся вырожденными и должно осуществляться состояние с нецелочисленным заполнением  $f$ -оболочки. Гибридизация  $5f$ -электронов актиноидного атома с валентными электронами лигандов также приводит к вырождению двух соседних конфигураций  $5f^n$  и  $5f^{n-1}$  [1] и к нецелочисленному заполнению  $5f$ -оболочки.

Проведенные до настоящего времени исследования электронной структуры урана в тяжелофермионных системах не дают однозначного ответа на вопрос о заселенности  $5f$ -оболочки урана; более того, данные об электронной структуре урана в таких системах, полученные различными методами, достаточно противоречивы. Так, установить электронную структуру урана в  $UBe_{13}$  не удалось ни с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов [2], ни с помощью фотоэмиссионной спектроскопии [3,4]. Выводы об электронной структуре урана, полученные из магнитных измерений, противоречивы: из данных ЯМР делается вывод о том, что уран в  $UBe_{13}$  имеет электронную конфигурацию  $U^{4+}(5f^2)$  [5], в то время как на основании измерений нелинейного члена магнитной восприимчивости  $\chi_3$  утверждается, что уран в  $UBe_{13}$  имеет конфигурацию  $U^{3+}(5f^3)$  [6]. В [7] на основе данных по резонансной фотоэмиссионной спектроскопии предполагается существенная роль гибридизации между  $f$ -электронами и валентными электронами ближайших лигандов при образовании STF в  $UBe_{13}$ , что в свою очередь противоречит выводам работы [8] о локализованном характере  $5f$ -электронов урана в этом соединении. Подобная ситуация наблюдается в литературе и для других STF на основе урана.

В данной работе методом химического смещения рентгеновских линий<sup>[9]</sup> исследована электронная структура урана в СТФ  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ ,  $URu_2Si_2$ ,  $UCu_5$ , а также в  $UIn_{1.2}Sn_{1.8}$ .

В работе<sup>[10]</sup> показана чувствительность метода смещений рентгеновских линий  $L$ -серии урана к событиям, связанным с изменением заселенности  $5f$ -оболочки, видно хорошее согласие экспериментальных смещений с теоретическими значениями, вычисленными методом Дирака-Фока<sup>[11]</sup>, что позволяет с достаточно высокой точностью ( $\sim 0.1$   $5f$ -электрона/атом  $U$ ) определять разность заселенности  $5f$ -оболочки урана в различных интерметаллических соединениях.<sup>1</sup>

Измерение смещений рентгеновских линий  $L$ -серии урана проводилось на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого описаны в<sup>[12]</sup>. Методика измерений подробно описана в<sup>[9]</sup>.

Образцы интерметаллических соединений урана приготавливались в дуговой печи в атмосфере аргона. Качество образцов проверялось рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-2М. Анализ показал, что присутствие посторонних фаз во всех образцах не превышало 5%, а структурные данные (тип решетки и ее параметры) соответствовали литературным<sup>[13]</sup>.

Образцы представляли собой таблетки диаметром 15 mm, спрессованные из смеси исследуемого вещества, представляющего собой мелкодисперсный порошок в количестве 20–30 mg по  $U$ , и наполнителя (100–150 mg полиэтиленового порошка). В качестве репера использовался  $UF_3$ , в котором уран имеет известную электронную конфигурацию  $U^{3+}([Rn]5f^3)$ <sup>[14]</sup>.

Измерения проводились на двух интенсивных линиях  $L$ -серии урана:  $L_{\alpha_1}$ -переход  $2p_{3/2}-3d_{5/2}$  и  $L_{\beta_2}$ -переход  $2p_{3/2}-4d_{5/2}$ .<sup>2</sup> Экспериментальные смещения рентгеновских линий урана в исследованных соединениях относительно реперного  $UF_3$  приведены в таблице.

Из таблицы видно, что величины смещений для различных соединений имеют отрицательный знак, а по абсолютной величине расположены в широкой области от  $75 \pm 12$  до  $251 \pm 7$  meV и от  $16 \pm 12$  до  $249 \pm 11$  meV для  $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\beta_2}$ -линий соответственно.

Из результатов работы<sup>[10]</sup> и теоретических расчетов методом Дирака-Фока следует, что по мере уменьшения заселенности  $5f$ -оболочки урана абсолютная величина смещений как  $L_{\alpha_1}$ -, так и  $L_{\beta_2}$ -линии увеличивается. Наибольшая разность в заселенности  $5f$ -оболочки урана будет для соединений с максимальными и минимальными смещениями, т.е. в данном случае для  $UPt_3$  и  $UBe_{13}$ . Численно эту разность можно получить, используя соотношение

$$\Delta n_{5f} = \frac{|\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}|^{\text{max}} - |\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}|^{\text{min}}}{|\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}[U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3)]|}$$

<sup>1</sup> Определение абсолютного значения заселенности  $5f$ -оболочки затруднено из-за невозможности точного учета вклада в смещение валентных  $s$ - и  $d$ -электронов.

<sup>2</sup> Для  $UPt_3$  и  $UIn_{1.2}Sn_{1.8}$  измерение смещений  $L_{\alpha_1}$ -линии не проводилось из-за возможных паразитных эффектов, так как  $L_{\alpha_1}$ -линия попадает на тонкую структуру  $L_{II}$ -края Pt и второй порядок  $K_{\beta_1}$ -линии In соответственно.

Экспериментальные смещения ( $\Delta E$ )  $L_{\alpha_1}$ -,  $L_{\beta_2}$ -линий U (репер  $UF_3$ ), заселенность  $5f$ -оболочки ( $n_{5f}$ ) и валентность ( $m$ ) U в исследованных соединениях

Исследуемое соединение	$\Delta E, \text{meV}$		$n_{5f}$	$m$
	$L_{\alpha_1}$	$L_{\beta_2}$		
UBe <sub>13</sub>	$-251 \pm 7$	$-249 \pm 11$	$\equiv 2$	$\equiv 4$
UPt <sub>3</sub>	—	$-16 \pm 12$	$3.00 \pm 0.07$	$3.00 \pm 0.07$
URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$-220 \pm 7$	$-231 \pm 12$	$2.10 \pm 0.03^*$	$3.90 \pm 0.03$
UCu <sub>5</sub>	$-75 \pm 12$	$-51 \pm 9$	$2.65 \pm 0.12^*$	$3.35 \pm 0.12$
UIn <sub>1.2</sub> Sn <sub>1.8</sub>	—	$-87 \pm 4$	$2.69 \pm 0.06$	$3.31 \pm 0.06$

\* Величины  $n_{5f}$  и  $m$  для URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и UCu<sub>5</sub> получены усреднением результатов по двум линиям; в качестве ошибки приведен среднеквадратичный разброс результатов, полученных по смещениям двух линий.

где  $|\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}|^{\text{max}}$  и  $|\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}|^{\text{min}}$  — максимальное и минимальное абсолютное значение смещений для  $L_{\beta_2}$ -линии U в исследованных соединениях относительно  $UF_3$ , а  $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}[U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3)]$  — вычисленная методом Дирака-Фока разность энергий  $L_{\beta_2}$ -линии для электронных конфигураций  $U^{4+}(5f^2)$  и  $U^{3+}(5f^3)$ , отличающихся на один  $5f$ -электрон. Расчетное значение смещения для  $L_{\beta_2}$ -линии составляет  $-234 \text{ meV}$ .<sup>3</sup> Таким образом, величина  $\Delta n_{5f}(\text{UPt}_3 - \text{UBe}_{13}) = (233 \pm 16)/234 = 1.00 \pm 0.08 \pm 0.1$   $5f$ -электрона, т.е. в пределах экспериментальной и систематической (связанной с невозможностью точного учета вклада в смещение валентных электронов) ошибок заселенность  $5f$ -оболочки урана в UPt<sub>3</sub> и UBe<sub>13</sub> отличается на один  $5f$ -электрон, т.е. валентное состояние урана в UPt<sub>3</sub> близко к  $U^{3+}(5f^3)$ , в то время как в UBe<sub>13</sub> оно близко к  $U^{4+}(5f^2)$ . Полагая, что в UBe<sub>13</sub> электронная структура урана  $U^{4+}(5f^2)$  ( $m \equiv 4$ ), легко получить заселенности  $5f$ -оболочки других исследованных соединений

$$n_{5f}(\text{UM}_x) = 2 + \frac{\Delta E_{L_i}(\text{UBe}_{13} - \text{UM}_x)}{\Delta E_{L_i}^{\text{calc}}[U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3)]},$$

где  $i = \alpha_1$  и  $\beta_2$ . Полученные таким образом величины заселенности и соответствующие им валентности урана приведены в таблице.

Из таблицы можно сделать следующие выводы об электронном строении урана в исследованных СТФ: 1) валентные состояния урана в СТФ расположены в широком диапазоне от  $U^{3+}(5f^3)$  в UPt<sub>3</sub> до  $U^{4+}(5f^2)$  в UBe<sub>13</sub>; 2) на основании прямых микроскопических измерений однозначно следует, что в UBe<sub>13</sub> валентное состояние урана  $U^{4+}(5f^2)$ , а не  $U^{3+}(5f^3)$ , как утверждается в [6]; 3) возможным механизмом образования СТФ в UPt<sub>3</sub>, UBe<sub>13</sub> и URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> может являться коллективный эффект типа эффекта Кондо, в то время как для UCu<sub>5</sub> и UIn<sub>1.2</sub>Sn<sub>1.8</sub> следует предполагать либо всплывание  $5f$ -уровня урана к уровню Ферми,

<sup>3</sup> Здесь мы пренебрегаем вкладом в смещение за счет изменения заселенности валентных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов, который по расчетам не превышает  $\sim 10\%$  от эффекта, связанного с изменением заселенности  $5f$ -оболочки [15].

либо сильную гибридизацию  $5f$ -электронов урана с валентными электронами лигандов, приводящую к вырождению состояний  $U^{4+}(5f^2)$  и  $U^{3+}(5f^3)$ .

Авторы благодарят О.И. Сумбаева за обсуждения и полезные замечания, Б.В. Григорьева и Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента, П.Л. Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

### Список литературы

- [1] Steglich F., Geibel C., Gloos K., Olesch G., Wassilew C., Loidl A., Krimmel A., Steward G.R. *J. Low. Temp. Phys.* **95**, 1/2, 3 (1994).
- [2] Goldman A.L., Shapiro S.M., Shirane G., Smith J.L., Fisk Z. *Phys. Rev.* **B33**, 3, 1627 (1986).
- [3] Wuilloud E., Baer J., Ott H.R., Fisk Z., Smith J.L. *Phys. rev.* **B29**, 9, 5228 (1984).
- [4] Allen J.W. *J. Magn. Mater.* **76**, 3, 324 (1988).
- [5] Clark W.G., Wong W.H., Hines W.A., Lan M.D., MacLaughlin D.E., Fisk Z., Smith J.L., Ott H.R. *J. Appl. Phys.* **63**, 8, 3890 (1988).
- [6] Ramirez A.P., Chandra P., Coleman P., Fisk Z., Smith J.L., Ott H.R. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 22, 3018 (1994).
- [7] Parks R.D., den Boer M.L., Raaen S., Smith J.L., Williams G.P. *Phys. Rev.* **B30**, 3, 1580 (1984).
- [8] Felten R., Steglich F., Weber G., Rietschel H., Gompf F., Renker B., Beuers J. *Europhys. Lett.* **2**, 4, 323 (1986).
- [9] Сумбаев О.И. *УФН* **124**, 2, 281 (1978).
- [10] Тюнис А.В., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Шабуров В.А., Банд И.М., Тржаковская М.Б. *ФТТ* **36**, 9, 2729 (1994).
- [11] Банд И.М., Фомичев В.И. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979). 27 с.
- [12] Тюнис А.В., Самсонов В.М., Сумбаев О.И. Препринт ЛИЯФ-151. Л. (1975). 16 с.
- [13] *Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures.* Dover Publ. Inc. N.Y. (1963). 263 p.
- [14] Nave S.E., Haire R.G., Huray P.G. *Phys. Rev.* **B28**, 5, 2317 (1983).
- [15] Тюнис А.В., Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е. *ФТТ* **37**, 8 2512 (1995).