

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
В ОРТОРОМБИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$   
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

*П. Г. Иваницкий, В. И. Слисенко, А. А. Васильевич, В. Т. Кротенко,  
С. Е. Литвин, А. Е. Морозовский, В. М. Пан, М. В. Пасечник*

Методом неупругого рассеяния медленных нейтронов определены параметры кристаллического электрического поля и восстановлена схема уровней основного мультиплета иона  $\text{Pr}^{3+}$  в соединении  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  с орторомбической точечной группой симметрии редкоземельного иона. Получена средневзвешенная плотность фононных состояний изоструктурного соединения  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ . Измерена для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  и рассчитана для  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  зависимость удельной теплоемкости от температуры в диапазоне 13—70 К.

Проблема кристаллического электрического поля (КЭП) является одним из интересных вопросов физики редкоземельных (РЗ) соединений. Для определения параметров КЭП существуют различные методы, среди которых метод неупругого рассеяния нейтронов (НРН) выделяется тем, что позволяет получать прямые данные об энергии и вероятности переходов между уровнями основного мультиплета РЗ иона в металлах.

Магнитное поведение РЗ соединений зависит главным образом от взаимодействий двух типов: во-первых, от обменного взаимодействия между  $4f$ -электронами и электронами проводимости, во-вторых, от взаимодействия РЗ иона с КЭП. Кристаллическое поле в соединениях с орторомбической точечной группой симметрии РЗ иона полностью снимает вырождение основного мультиплета РЗ иона (для ионов с четным числом  $4f$ -электронов). Синглетное основное состояние РЗ иона не имеет магнитного момента и за магнитное упорядочение ответственно обменное взаимодействие. При определенном критическом значении обменного взаимодействия происходит индуцирование магнитного момента основному синглетному состоянию от вышележащих возбужденных уровней и соединение магнитно упорядочивается.

При использовании феноменологического потенциала число параметров гамильтониана КЭП с понижением симметрии увеличивается, что приводит к некоторым трудностям в их определении. Однако поскольку параметры четвертого и шестого порядков значительно меньше параметров второго порядка в гамильтониане КЭП, то на первом этапе сравнения теоретического спектра НРН с экспериментальным ими можно пренебречь и затем последовательно включать их в процедуру расчетов с целью лучшего описания экспериментального спектра.

### 1. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  и  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  были приготовлены в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного азота. Чистота исходных материалов составляла для Pr и La — 99.9 %, для Al — 99.99 %. Данные соединения образуются:  $\beta\text{-PrAl}_4$  по перитек-

тической реакции, а  $\beta$ - $\text{LaAl}_4$  непосредственно из расплава при температуре  $1240^\circ\text{C}$  [1] и имеет структуру типа  $\text{BaAl}_4$  [2] с тетрагональной точечной группой симметрии  $R3$  иона. При температуре  $965^\circ\text{C}$  соединения  $\beta$ - $\text{PrAl}_4$  и при  $915^\circ\text{C}$  соединения  $\beta$ - $\text{LaAl}_4$  вследствие превращения в твердом состоянии переходят в другую фазу —  $\alpha$ - $\text{PrAl}_4$  ( $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ ) и  $\alpha$ - $\text{LaAl}_4$  ( $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ ) соответственно с орторомбической точечной группой симметрии  $R3$  иона  $D_{2h}^{25}$  [3] и структурой типа  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  [4, 5, 6]. Нейтронографические исследования указывают на то, что в используемых в нашем эксперименте соединениях присутствует не более 10 % фазы со структурой типа  $\text{BaAl}_4$ . При температуре ниже  $12.3\text{ K}$  соединения  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  переходит в ферромагнитное состояние [3].

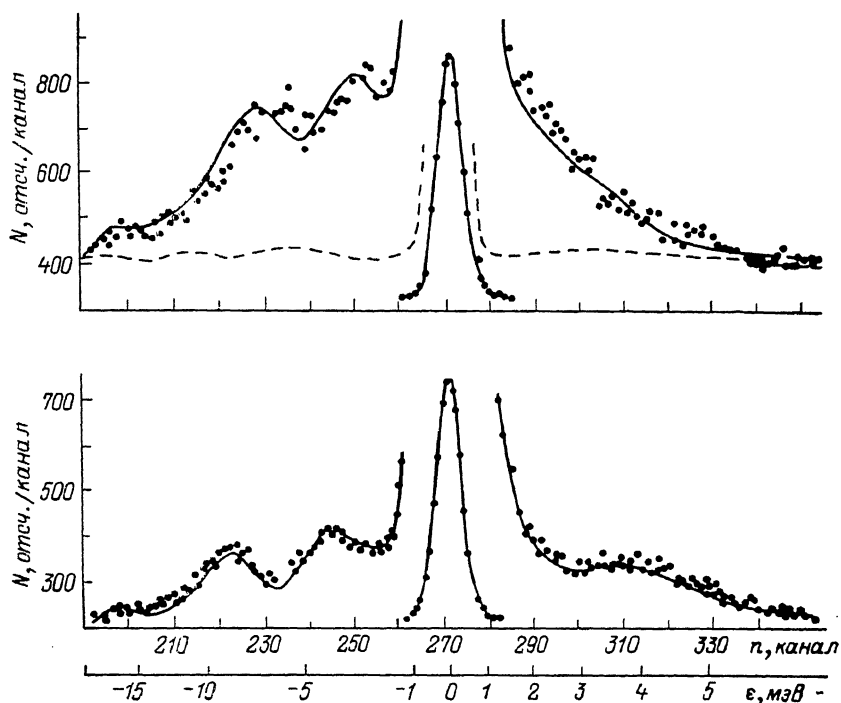


Рис. 1. Спектры НРН на  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ , измеренные под углом  $55.7^\circ$ .

Верхний рисунок соответствует температуре образца  $300\text{ K}$ , нижний —  $100\text{ K}$ ,  $\epsilon$  — передача энергии,  $n$  — номер канала шириной  $8\text{ мкс}$ . Штриховая линия на верхнем рисунке — спектр НРН на  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  при  $300\text{ K}$ .

Измерения спектров НРН были выполнены на времяпролетном многодетекторном спектрометре, установленном на горизонтальном канале реактора ВВР—М ИЯИ АН УССР [7], при температуре образца  $100$  и  $300\text{ K}$ . Спектры рассеянных нейтронов измерялись в интервале углов  $25$ — $116^\circ$ .

Так как сечения магнитного и фононного рассеяния нейтронов на интерметаллических соединениях сравнимы по порядку величины, необходимо указать на ряд методических возможностей, позволяющих проводить корректную идентификацию особенностей в спектрах НРН. Для этого измерения спектров необходимо проводить при малых углах рассеяния, поскольку интенсивность особенностей магнитного происхождения увеличивается с уменьшением угла, а фононного — уменьшается [8]. Изменение температуры образца позволяет установить также природу особенностей, так как в случае пиков магнитного происхождения происходит перераспределение их интенсивностей с изменением температуры, вызванное увеличением вероятности переходов с возбужденных уровней и уменьшением вероятности переходов с основного состояния по

мере роста температуры. Число же фононов при повышении температуры увеличивается во всех состояниях. Кроме того, существенную помощь в идентификации природы пиков в спектрах НРН дает измерение рассеяния на изоструктурных соединениях, не содержащих магнитного РЗ иона.

На рис. 1 представлены спектры НРН (точки) на  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ , измеренные под углом рассеяния  $55.7^\circ$  и температуре образца 100 и 300 К. При температуре образца 100 К наблюдаются два четких пика в левой части спектра (нейтрон приобретает энергию в процессе рассеяния) в районе 4 и 8.6 мэВ и в правой части (нейтрон теряет энергию) в районе 2–5 мэВ. При температуре 300 К выделяются два пика в районе 4 и 7–15 мэВ. Характерная зависимость интенсивности этих пиков от угла рассеяния, а также спектр НРН на изоструктурном соединении  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  (рис. 1, пунктирная линия), измеренный под углом  $55.7^\circ$  при температуре 300 К, позволяет предположить, что вклад от рассеяния нейтронов на фононах под

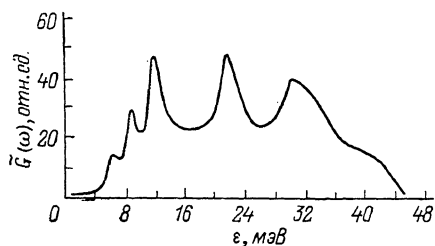


Рис. 2. Средневзвешенная плотность фононных состояний для  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ .

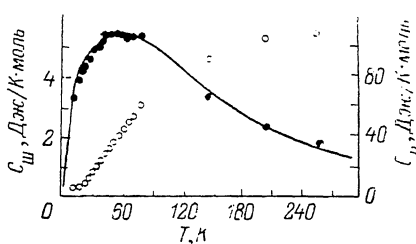


Рис. 3. Экспериментально полученная зависимость удельной теплоемкости  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$   $C_r$  (правая шкала) от температуры (кружки) и температурная зависимость теплоемкости Шоттки  $C_{Ш}$  для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  (точки — экспериментальные значения, сплошная линия — расчет).

этим углом мал и структура спектров НРН на  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  (рис. 1, точки) в основном обусловлена магнитным взаимодействием нейтронов с  $4f$ -электронами иона  $\text{Pr}^{3+}$ .

Используя спектры НРН на  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ , измеренные под углом  $86.1^\circ$  при температуре 300 К, путем стандартных вычислений [9] получена средневзвешенная плотность фононных состояний для данного состояния, которая представлена на рис. 2.

Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости соединения  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  проводилось в интервале температур 13–70 К на адиабатическом калориметре с малоинерционным экраном [10] в Институте металлофизики АН УССР. Полученная зависимость удельной теплоемкости от температуры представлена на рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости изоструктурного соединения  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  была рассчитана с использованием фононного спектра (рис. 2) данного соединения по известной формуле [11]. Расчет удельной теплоемкости по фононным спектрам для  $\text{LaAl}_2$  [9] и  $\text{LaAl}_3$  по этой же формуле хорошо совпадает с экспериментально измеренными [12, 13]. Можно надеяться, что удельная теплоемкость для  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ , вычисленная таким образом, будет близка к реальной. Разность между температурными зависимостями удельной теплоемкости, экспериментально измеренной для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  и рассчитанной по фононному спектру для  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ , представлена на рис. 3 (точки). Как известно, это различие обусловлено расщеплением основного мультиплета иона  $\text{Pr}^{3+}$  в КЭП  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  (аномалия Шоттки).

## 2. Полученные результаты

Дважды дифференциальное сечение (ДДС) НРН в дипольном приближении при малых передачах импульса записывается в виде [14]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \left( \frac{1.91}{2m_e c^2} g_J \right) \frac{k'}{k} f^2(\mathbf{x}) \sum P_n |\langle \Gamma_m | J_{\perp} | \Gamma_n \rangle|^2 F\left(\frac{E_n - E_m - \varepsilon}{\gamma_{nm}}\right), \quad (1)$$

где  $g_J$  — фактор Ланде;  $k$  и  $k'$  — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов;  $\mathbf{x} = k' - k$  — вектор передачи импульса;  $f(\mathbf{x})$  — магнитный форм-фактор;  $P_n$  — заселенность уровня, с которого происходит переход;  $\langle \Gamma_m | J_{\perp} | \Gamma_n \rangle$  — матричный элемент компоненты оператора полного углового момента, перпендикулярного вектору  $\mathbf{x}$ , квадрат которого описывает относительную вероятность перехода между уровнями с энергией  $E_m$  и  $E_n$ ;  $F\left(\frac{E_n - E_m - \varepsilon}{\gamma_{nm}}\right)$  — функция формы линии перехода

имеющая вид распределения Гаусса;  $\gamma_{nm}$  — полуширина линии перехода. Для кристалла с орторомбической точечной группой симметрии  $R\bar{3}$  иона гамильтониан КЭП может быть записан в следующем виде

$$H_{\text{КЭП}}^{\text{ор}} = B_2^0 O_2^0 + B_3^0 O_3^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6, \quad (2)$$

где  $O^n$  — эквивалентные операторы Стивенса [15], а  $B^n$  — феноменологические параметры КЭП.

Кристаллическое поле в соединении  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  с орторомбической симметрией  $R\bar{3}$  иона расщепляет мультиплет основного состояния  $^3H_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  на девять синглетов —  $\Gamma_{1A}$ ,  $\Gamma_{1B}$ ,  $\Gamma_{1C}$ ,  $\Gamma_{2A}$ ,  $\Gamma_{2B}$ ,  $\Gamma_{3A}$ ,  $\Gamma_{3B}$ ,  $\Gamma_{4A}$ ,  $\Gamma_{4B}$ . Между ними возможны 30 переходов:  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ;  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ;  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ , имеющие различную вероятность.

Для получения схемы уровней основного мультиплета иона  $\text{Pr}^{3+}$  выбираем некоторый произвольный набор параметров  $B^n$  и, решая уравнение на собственные значения для гамильтониана КЭП, находим энергии и волновые функции уровней энергии. Используя полученные значения энергий и волновых функций уровней по формуле (1), вычисляем сечение рассеяния, которое сравниваем с экспериментально наблюдаемым. Изменяя параметры  $B^n$ , добиваемся наилучшего согласия с экспериментальными спектрами НРН и определяем окончательную схему уровней. Более подробно данная методика описана в [16]. В проводимых нами расчетах полуширина переходов между расщепленными уровнями энергии мультиплета основного состояния иона  $\text{Pr}^{3+}$  предполагалась одинаковой и составляла 1.88 мэВ для  $T=100$  К и 2.64 мэВ для  $T=300$  К.

В таблице приведен набор параметров КЭП для соединения  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ , который позволяет достаточно хорошо описать экспериментальный спектр НРН (рис. 1, сплошная линия). В этой же таблице приведены для сравнения феноменологические параметры КЭП для соединений  $\text{PrAl}_3$  [17] с гексагональной и  $\text{PrAl}_2$  [18] с кубической точечными группами симметрии  $R\bar{3}$  иона. Сравнение этих параметров для приводимых соединений празеодима с алюминием указывает на то, что по порядку величины они совпадают.

Полученному набору феноменологических параметров КЭП для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  соответствует схема уровней мультиплета основного состояния иона  $\text{Pr}^{3+}$ , представленная на рис. 4. Стрелками на этой схеме указаны переходы, дающие существенный вклад в формирование спектра НРН на  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  (рис. 1) и соответствующие наблюдаемым в эксперименте. Полное расщепление данного мультиплета составляет 35 мэВ (для сравнения оно равно: у  $\text{PrAl}_3$  — 15.6 мэВ и  $\text{PrAl}_2$  — 13.7 мэВ).

Таблица 1

	$\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$	$\text{PrAl}_3$	$\text{PrAl}_2$
$B_2^0$	0.23	0.22	
$B_2^2$	-0.32		
$B_4^0$	$0.40 \cdot 10^{-2}$	$-0.14 \cdot 10^{-2}$	$-0.37 \cdot 10^{-2}$
$B_4^2$	$-3.10 \cdot 10^{-2}$		
$B_4^4$	$1.23 \cdot 10^{-2}$		
$B_6^0$	$-1.09 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$-0.53 \cdot 10^{-4}$
$B_6^2$	$-3.16 \cdot 10^{-4}$		
$B_6^4$	$8.07 \cdot 10^{-4}$		
$B_6^6$	$-6.75 \cdot 10^{-4}$	$7.93 \cdot 10^{-4}$	

Используя полученную схему уровней энергии мультиплетта основного состояния иона  $\text{Pr}^{3+}$ , по известной формуле [19] мы рассчитали вклад тонкой структуры этого мультиплетта в удельную теплоемкость соедине-

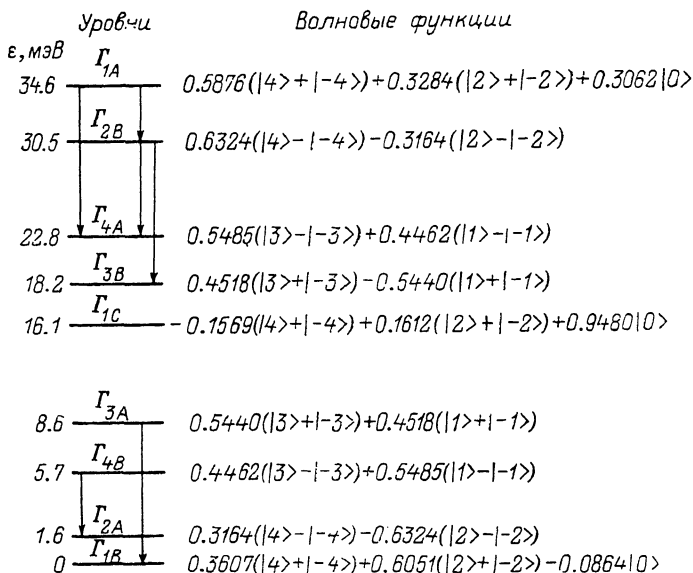


Рис. 4. Схема уровней и волновые функции основного мультиплетта  ${}^3H_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в соединении  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ .

ния  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ . Результаты этого расчета приведены на рис. 3 в виде сплошной линии.

На основании полученных данных были выполнены расчеты магнитной восприимчивости для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  по следующей формуле

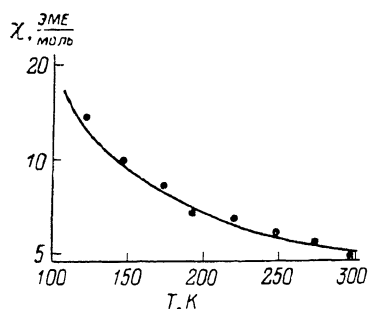


Рис. 5. Высокотемпературная зависимость магнитной восприимчивости для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ .

Точки — эксперимент [21], сплошная кривая — расчет.

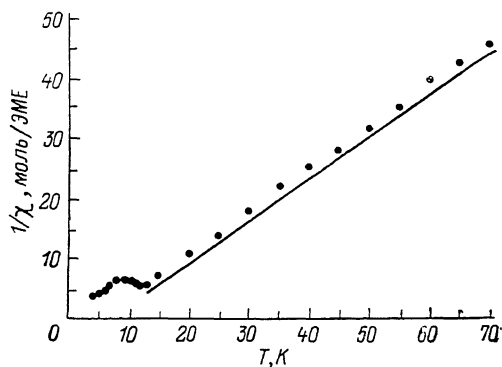


Рис. 6. Низкотемпературная зависимость обратной магнитной восприимчивости для  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ . Точки — эксперимент [5], сплошная прямая — расчет.

$$\chi_0(T) = 2g_J^2 \mu_B^2 \sum_n \exp(-E_n/kT) \left| \sum_j \exp(-E_j/kT) \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \Gamma_m | J_\perp | \Gamma_n \rangle|^2}{E_m - E_n} \right|. \quad (3)$$

В области точки Нееля ( $T_N = 12.3$  К) обратная магнитная восприимчивость в приближении молекулярного поля определялась следующим образом [2]

$$1/\chi_{\text{КЭП}}(T) = (1/\chi_0(T)) (1 - T_N/T). \quad (4)$$

Сравнение температурной зависимости магнитной восприимчивости, рассчитанной по формуле (3), с экспериментально измеренной [21] дает хорошее согласие при высоких температурах (рис. 5). При низких температурах обратная магнитная восприимчивость (формула (4)), создаваемая КЭП, ниже экспериментально полученной [5] (рис. 6). Различие между экспериментом и расчетом объясняется тем, что при расчете обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi_{\text{КЭП}}$  не учтено обменное взаимодействие между  $4f$ -электронами и электронами проводимости, которое в случае ферримагнетиков [22] приводит к сдвигу кривой  $1/\chi_{\text{КЭП}}$  вверх.

Таким образом, полученный набор феноменологических параметров КЭП позволяет достаточно хорошо описать как экспериментальный спектр НРН на  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ , так и макроскопические характеристики данного соединения (удельная теплоемкость, магнитная восприимчивость). За магнитное упорядочение в  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  ответственно как обменное взаимодействие, так и КЭП.

Попытки определить параметры КЭП с помощью модели эффективных точечных зарядов дали положительный результат только для параметров второго и четвертого порядков. Для параметров шестого порядка, по всей видимости, необходимо применять модель кристаллического потенциала [23], которая позволяет учитывать не только экранирующее действие электронов проводимости, но и их непосредственный вклад в КЭП.

С целью получения более полной информации о таких системах нами будут продолжены исследования других соединений празеодима с алюминием с орторомбической точечной группой симметрии иона  $\text{Pr}^{3+}$ .

В заключение авторы выражают благодарность И. П. Садикову, П. А. Алексею и Е. А. Горемычкину за полезные обсуждения и замечания при выполнении данной работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Гладышевский Е. И., Бодак О. И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Изд-во Львовского госуниверситета, 1982. 256 с.
- [2] Крипьякевич П. И., Залуцкий И. И. В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М.: Наука, 1964, с. 144—145.
- [3] International Tables for X-ray Crystallography, England, Kynoch Press, 1952, vol. 1. 558 с.
- [4] Gomes de Mesquita A. H., Buschow K. H. J. Acta Cryst., 1967, vol. 22, N 2, p. 497—501.
- [5] Mader K. H., Wallace W. E. J. Less-Common Metals, 1968, vol. 16, N 2, p. 85—90.
- [6] Van Daal H. T., Buschow K. H. J. Phys. Lett., 1970, vol. 31A, N 1, p. 103—104.
- [7] Еремеев И. П., Мостовой В. И., Садиков И. П. и др. В кн.: Neutron Thermalisation and reactor spectra, v. I, IAEA, Vienna, 1968, p. 343—360.
- [8] Turberfield K. C., Passel L., Birgeneau R., Bucher E., Cooper B. K. Phys. Rev., 1970, vol. 25, N 11, p. 752—755.
- [9] Алексеев П. А., Садиков И. П., Сырых Г. Ф. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 2, с. 504—509.
- [10] Пан В. М., Никитин Б. Г., Литвин С. Е., Шпигель А. С. ФТТ, 1983, т. 25, № 9, с. 2655—2661.
- [11] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [12] Mahoney J. V., Wallace W. E., Craig R. S. J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, N 6, p. 2733—2738.
- [13] Deenadas C., Thompson A. W., Craig R. S., Wallace W. E. J. Phys. Chem. Solids, 1971, vol. 32, N 3, p. 1853—1866.
- [14] De Gennes P. G. In: Magnetism, Ed. T. T. Rado and H. Suhl, vol. III, New York: Academic Press, 1963. 115 p.
- [15] Stevens K. W. H. Proc. Phys. Soc., 1952, vol. A65, N 1, p. 209—215.
- [16] Василькевич А. А., Горемычкин Е. А., Ивануцкий П. Г. и др. УФЖ, 1983, т. 28, № 2, с. 272—275.
- [17] Alekseev P. A., Sadikov J. P., Schitikov Y. L. et al. Proc. IV Int Conf. on Crystal Field and Structural Effects in f-electron Systems, Plenum Press, 1981, p. 248—261.
- [18] Frauenheim T., Matz W., Feller G. Sol. St. Commun, 1959, vol. 29, N 11, p. 805—809.

- [19] *Андреефф А., Каун Л. П., Фраунзгайм Т.* и др. Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1981, т. 12, № 2, с. 277—323.
- [20] *Вонсовский С. В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 451 с.
- [21] *Van Dieren A. M., Buschow K. H. J., H. Wide Wijn.* J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, № 12, p. 5259—5623.
- [22] *Cooper B. R.,* Phys. Rev., 1967, vol. 163, № 2, p. 444—459.
- [23] *Орлов В. Г.* ФТТ, 1985, т. 27, № 8, с. 2388—2396.

Институт ядерных  
исследований АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
16 июня 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 января 1988 г.

---