

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НА ПАРАМАГНИТНОМ ИОНЕ Pr В СОЕДИНЕНИИ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ CeNi<sub>5</sub>

*П.А.Алексеев, В.Н.Лазуков, И.П.Садиков, А.Ю.Румянцев*

В соединениях с промежуточной валентностью  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) обнаружено расщепление основного мультиплета ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , что свидетельствует о существовании квазистационарного кристаллического электрического поля (КЭП). Показано, что имеется вклад в потенциал КЭП, обусловленный наличием в кристалле ионов в состоянии с промежуточной валентностью.

В интерметаллидах, где ионы церия находятся в состоянии с промежуточной валентностью (ПВ), отсутствуют обычные эффекты кристаллического поля (КЭП) в неупругом магнитном рассеянии нейтронов (НМРН) <sup>1</sup>. Для таких систем представляет интерес спектроскопия примесных парамагнитных ионов, спектр НМРН которых должен содержать информацию о влиянии на потенциал КЭП ионов матрицы, находящихся в ПВ-состоянии.

Для экспериментального изучения возможностей такого подхода были проведены измерения спектров НМРН иона  $\text{Pr}^{3+}$  в системах с промежуточной валентностью  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$ , а также в ряде изоструктурных парамагнитных соединений  $\text{Pr}(\text{La}, \text{Y})\text{Ni}_5$ . Соединение  $\text{CeNi}_5$  известно как ПВ-система с валентностью  $\nu_{\text{Ce}} \approx 3,4^2$ , причем валентное состояние Ce практически не изменяется при замещении Ce на Pr, La <sup>3</sup>. Параметры потенциала КЭП  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{PrNi}_5$ , интерметаллиде с ван-Флекковским парамагнетизмом, достаточно хорошо известны <sup>4</sup>, а схема расщепления позволяет наблюдать переходы с основного состояния, что способствует измерениям с малыми концентрациями Pr в  $\text{CeNi}_5$  при низких температурах.

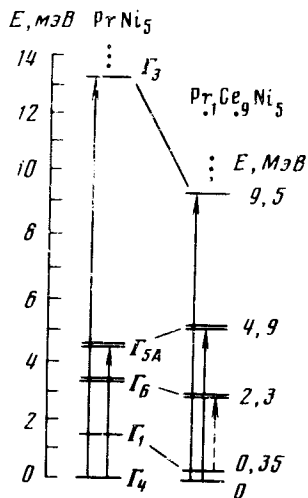


Рис. 1. Схема расщепления основного мультиплета  $^3H_3$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в КЭП гексагональной симметрии для  $\text{PrNi}_5$  <sup>4</sup> (без уровня  $\Gamma_{5B}$ ) и экспериментально определенные энергии уровней для  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ni}_5$ . Стрелками отмечены переходы, наблюдаемые при температуре образца  $T = 4 \dots 5$  К

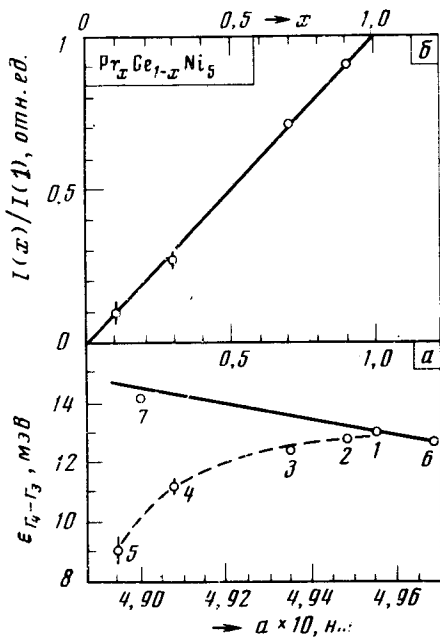


Рис. 2. Зависимость энергии ( $\epsilon_{4-3}$ ) (а) и интенсивности при  $T = 4,3$  К ( $I(x)$ ) (б) пика в НМРН, соответствующего переходу  $\Gamma_4 - \Gamma_3$ , от концентрации празеодима  $x$  в  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$  (верхняя шкала): 1 –  $\text{PrNi}_5$ ,  $\text{Pr}_y(\text{La}_{0,56}\text{Y}_{0,44})_{1-y}\text{Ni}_5$  ( $y = 0,75; 0,50$ ); (2) ... (5) соответствуют  $x = 0,9; 0,7; 0,3; 0,1$ ; (6) и (7) соответствуют образцам  $\text{Pr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_5$  и  $\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_5$ . На нижней шкале нанесен параметр кристаллической решетки  $a$ , демонстрирующий наиболее сильную зависимость от состава образца. Сплошная линия – расчет зависимости  $\epsilon_{4-3}$  от параметра решетки по модели ЭТЗ

Эксперименты проводились на трехосном спектрометре ИАЭ им. И.В.Курчатова методом  $Q = \text{const}$  в диапазонах передач энергии  $\epsilon = 0 \dots 16$  мэВ и температур образца  $T = 4,3 \dots 50$  К. В спектрах образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$  ( $x \geq 0,1$ ) обнаружены пики, соответствующие переходам между уровнями КЭП иона  $\text{Pr}^{3+}$ , что свидетельствует о существовании квазистационарного (в масштабе времени  $\sim 10^{-13}$  с, определяемого энергией взаимодействия иона с тепловыми нейтронами) потенциала КЭП в ПВ-системе. Из рис. 1 видно, что в ПВ-системе  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ni}_5$  происходит сильное изменение схемы уровней  $\text{Pr}^{3+}$  по сравнению с  $\text{PrNi}_5$ . В принципе возможны следующие причины наблюдаемой перестройки: 1) изменение параметров решетки при переходе от  $\text{PrNi}_5$  к  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ni}_5$ ; 2) изменение электростатического ионного вклада в КЭП при замещении Pr на Ce; 3) изменение электронной компоненты КЭП из-за наличия ионов в ПВ-состоянии.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов и расчетов для перехода  $\Gamma_4 - \Gamma_3$ , позволяющие проанализировать эти причины. Энергия этого перехода сильно зависит от  $x$  и непосредственно связана только с одним из четырех коэффициентов гамильтониана КЭП ( $\hat{H}_{CF} = \sum_{n,m} B_n^m \hat{O}_n^m$ )<sup>5</sup>:  $\epsilon_{4-3} = 0,502 \cdot 10^4 \cdot B_6^6$ , другие переходы связаны с коэффициентами  $B_n^m$  более сложным образом. Влияние на КЭП изменения параметров решетки и замещения иона Pr другим изовалентным ионом (La, Y) иллюстрируется результатами измерения энергии переходов  $\Gamma_4 - \Gamma_3$  (рис. 2, а точки 1, 6, 7) на образцах  $\text{Pr}_y(\text{La}, \text{Y})_{1-y}\text{Ni}_5$ . Для изопериодических с  $\text{PrNi}_5$  соединений  $\text{Pr}_y(\text{La}_{0,56}\text{Y}_{0,44})_{1-y}\text{Ni}_5$  (разброс параметров решетки  $\Delta a, \Delta c \leq \pm 3 \cdot 10^{-4}$  нм для  $y = 1; 0,50; 0,25$ ) наблюдается совпадение энергий перехода  $\Gamma_4 - \Gamma_3$  (а также  $\Gamma_4 - \Gamma_{5A}$ ) с результатами для  $\text{PrNi}_5$  в пределах экспериментальной точности ( $\pm 0,1$  мэВ). При увеличении параметра решетки  $a$  ( $\text{Pr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_5$ ) наблюдается уменьшение  $\epsilon_{4-3}$ , при уменьшении  $a$  ( $\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_5$ ) — рост  $\epsilon_{4-3}$ . Интересно, что экспериментальные результаты для зависимости  $\epsilon_{4-3}$  от параметров решетки неплохо согласуются с расчетом зависимости  $B_6^6$  от  $a$  и  $c/a$  по соотношениям модели эффективных точечных зарядов (ЭТЗ) (сплошная линия на рис. 2, а).

Из этих данных можно сделать следующие выводы: 1) Зависимость величины  $\epsilon_{4-3}$  от параметров решетки (точки 6, 1, 7; рис. 2, а) противоположна зависимости, наблюдаемой в ряду соединений  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$  (точки 2–5). 2) Уменьшение содержания Pr в  $\text{PrNi}_5$  при изовалентном замещении не влечет за собой существенных изменений в картине расщепления, по крайней мере для уровней  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_{5A}$ . Это согласуется с результатами<sup>5, 6</sup>, где отмечено, что ионнозависящая составляющая потенциала КЭП в металлах достаточно сильно локализована, т. е. определяется, в основном, ближайшим окружением (18 ионов Ni для Pr в  $\text{PrNi}_5$ ). Таким образом, обнаруженная перестройка схемы уровней примесного иона обусловлена наличием в кристаллической решетке ионов в ПВ-состоянии, существенным образом влияющим на потенциал КЭП. На рис. 2, б приведена зависимость интегральной интенсивности пика перехода  $\Gamma_4 - \Gamma_3$  от концентрации Pr  $x$ . Видно, что она близка к линейной, т. е. в наблюдаемый пик дают вклад все ионы Pr образца. Это свидетельствует в пользу однородного характера влияния ПВ-ионов Ce на КЭП в  $(\text{Pr})\text{CeNi}_5$ . Отметим, что гибридизация  $f$ -электронов с зонными электронами может проявляться существенным образом именно в членах гамильтониана КЭП шестого порядка<sup>6</sup>. Кроме того, из симметрии кристаллической решетки следует, что ближайшие к Pr ионы РЗМ (при малых  $x$  это преимущественно ионы Ce), не дают вклада в  $B_6^6$ . Следовательно, изменения  $\epsilon_{4-3}$  преимущественно определяются электронной, а не ионной компонентой. Делокализацией  $f$ -электронов, по-видимому, объясняется и отсутствие эффектов КЭП на ионе Ce в ПВ-системе  $\text{CeNi}_5$ , несмотря на существование "стационарного" КЭП. Необходимо отметить, что ширины нейтронных пиков  $\Gamma_{\text{эксп}} \approx 2$  мэВ для образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$  (за исключением  $x = 0,1$ ) больше, чем приборное разрешение и больше, чем соответствующие ширины для образцов  $\text{Pr}_c(\text{La}, \text{Y})_{1-c}\text{Ni}_5$  ( $\Gamma_{\text{эксп}} \approx 1,6 \div 1,7$  мэВ), что указывает на наличие некоторых неоднородностей в потенциале, малых по сравнению с изменением средней по образцу величины.

Авторы благодарны Н.Б.Кольчугиной, И.А.Сергеевой, О.Д.Чистякову за приготовление образцов, А.С.Иванову, Н.Л.Митрофанову за помощь в экспериментах.

#### Литература

1. Loewenhaupt M., Holland-Moritz E. J. Appl. Phys., 1979, 50, 7456.
2. Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Состенов А.Е., Тюнис А.В. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 213.
3. Raaen S., Parks R.D. Solid State Comm., 1983, 48, 199.
4. Alekseev P.A., Andreeff A., Sadikov I.P. et al. Phys. Stat. Solidi (b), 1980, 97, 87.
5. Alekseev P.A., Sadikov I.P., Shitikov Yu. L. et al. Phys. Stat. Solidi (b), 1982, 114, p. 161.
6. Gross W., Knorr K., Murani A.P., Buschow K.H.J. Z. Phys. B 1980, 37, 123.

Поступила в редакцию  
7 апреля 1986 г.