

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕХОД $U^{3+}-U^{4+}$ В $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ , ИНИЦИИРОВАННЫЙ СОСТАВОМ

© А. В. Тюнис, В. А. Шабуров, Ю. П. Смирнов,  
А. Е. Совестнов, В. Суски,\* Л. Фольчик\*

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова  
Российской академии наук,  
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\*W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research,  
Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław, Poland  
(Поступила в Редакцию 30 ноября 1995 г.)

Тройные соединения  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) имеют кристаллическую структуру типа  $ThMn_{12}$ , относящуюся к тетрагональной сингонии. Особенностью кристаллической структуры является отсутствие вокруг атома урана координационной сферы, состоящей из атомов урана (имеются лишь ливейные цепочки атомов урана вдоль оси  $c$  с достаточно большим расстоянием  $U-U \sim 5.05-5.12 \text{ \AA}$ ). Последовательная замена атомов Al атомами Cu, имеющими меньший металлический радиус, приводит к уменьшению параметров решеток  $a$  и  $c$ , причем в области  $0.5 < x \leq 1.5$  в зависимости параметров решетки от состава  $x$  наблюдается заметное отклонение от закона Вегарда [1].

Изменение состава в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  приводит к принципиальным изменениям и других макроскопических свойств этих соединений.  $UCu_4Al_8$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 42 \text{ K}$  и с достаточно высоким коэффициентом электронной удельной теплоемкости  $\gamma \sim 100 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$  [2]. По мере замены Al на Cu (при росте  $x$ ) температура Нееля уменьшается, а при  $x \geq 1.5$  магнитное упорядочение исчезает [1]. При этих же значениях  $x$  появляется характерный для решеток Кондо максимум в температурной зависимости сопротивления. При  $x = 1.75$  аномально большим становится коэффициент электронной теплоемкости ( $\gamma \simeq 800 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ ) [1].

Целью настоящей работы является исследование электронной структуры урана в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  и ее зависимости от состава и фазовых превращений в системе методом смещений рентгеновских линий  $L$ -серии U [3,4]. Высокая чувствительность метода к изменению заселенности  $5f$ -оболочки U и хорошее согласие экспериментальных данных с расчетами по методу Дирака-Фока [5] показаны в [6].

Измерение смещений рентгеновских линий  $L$ -серии урана проводилось на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого

Экспериментальные смещения рентгеновских  $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\beta_2}$ -линий урана в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  относительно  $UF_3$  и  $UBe_{13}$  в зависимости от состава  $x$

$x$	$\Delta E(UF_3 - UCu_{4+x}Al_{8-x}), \text{meV}$		$\Delta E(UBe_{13} - UCu_{4+x}Al_{8-x}), \text{meV}$	
	$L_{\alpha_1}$	$L_{\beta_2}$	$L_{\alpha_1}$	$L_{\beta_2}$
0.00	$91 \pm 7$	$60 \pm 9$	$-160 \pm 10$	$-189 \pm 13$
0.50	$108 \pm 7$	$84 \pm 9$	$-143 \pm 10$	$-165 \pm 13$
1.00	$147 \pm 7$	$101 \pm 9$	$-104 \pm 10$	$-148 \pm 13$
1.50	$146 \pm 7$	$107 \pm 9$	$-105 \pm 10$	$-142 \pm 13$
1.75	$146 \pm 8$	$111 \pm 11$	$-105 \pm 11$	$-138 \pm 14$
2.00	$156 \pm 8$	$99 \pm 12$	$-95 \pm 11$	$-150 \pm 15$

описаны в [4]. Методика измерений подробно описана в [3]. Измерены смещения рентгеновских линий  $L_{\alpha_1}$ , т. е. переход  $2p_{3/2} - 3d_{5/2}$ , и  $L_{\beta_2}$ , т. е. переход  $2p_{3/2} - 4d_{5/2}$ . Репером для всех измерений служил  $UF_3$ . Экспериментальные значения смещений исследованных линий в зависимости от состава  $x$  приведены в таблице. Там же приведены смещения этих линий относительно  $UBe_{13}$ , полученные из измеренных нами ранее [7] смещений рентгеновских  $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\beta_2}$ -линий урана в  $UBe_{13}$  относительно того же репера  $UF_3$ .<sup>1</sup>

Предполагается, что уран в  $UBe_{13}$  четырехвалентен и имеет электронную структуру  $U^{4+}$ ,  $(5f^2) + (sd)^4$  [8,9]. Тогда, пренебрегая небольшим вкладом в смещение от валентных  $s$ - и  $d$ -электронов ( $\sim 10\%$  от эффекта, связанного с изменением заселенности  $5f$ -оболочки [7]), легко определить заселенность  $5f$ -оболочки урана  $n_{5f}$  в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$

$$n_{5f} = 2 + \frac{\Delta E_{L_i}(UBe_{13} - UCu_{4+x}Al_{8-x})}{\Delta E_{L_i}^{calc}(U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3))},$$

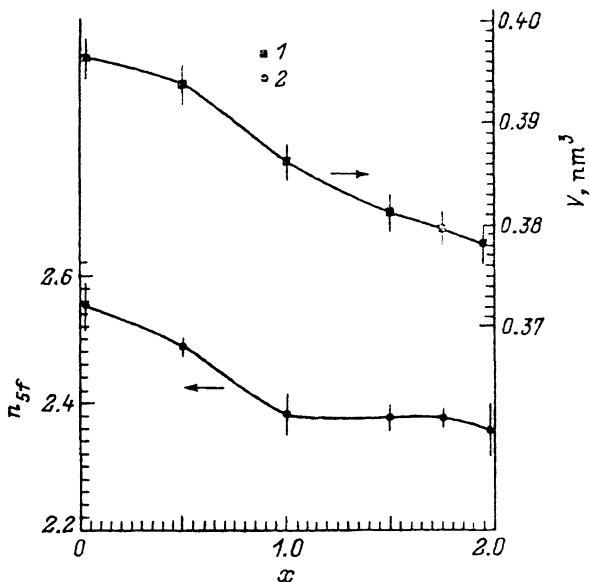
где  $\Delta E_{L_i}^{calc}(U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3))$  — смещения  $L_i$ -линий урана ( $i = \alpha_1, \beta_2$ ) при полном удалении  $5f$ -электрона, вычисленные методом Дирака-Фока и равные  $-335$  и  $-318 \text{meV}$  для  $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\beta_2}$ -линий соответственно [7].

Полученная таким образом зависимость заселенности  $5f$ -оболочки урана  $n_{5f}$  (средневзвешенная величина для  $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\beta_2}$ -линий) от состава  $x$  приведена на рисунке. Там же приведена зависимость от состава объема элементарной ячейки ( $V$ ) [1].

Из наших экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1) Из рисунка видно, что по мере замещения атомов алюминия атомами меди заселенность  $5f$ -оболочки урана уменьшается, т. е. происходит переход  $5f$ -электрона в  $s$ - или  $d$ -зону проводимости. Практически подобный ход кривых  $n_{5f}(x)$  и  $V(x)$  и особенности кристалличе-

<sup>1</sup> Использование в качестве репера  $UBe_{13}$  вместо  $UF_3$  позволяет в значительной степени скомпенсировать вклад валентных электронов в смещение рентгеновских линий, так как в этом случае сравниваются соединения с одинаковым (металлическим) характером химической связи.



Зависимость объема элементарной ячейки  $V$  (1) и заселенности  $5f$ -оболочки урана  $n_{5f}$  (2) в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  от состава  $x$ .

В качестве ошибок  $n_{5f}$  показаны среднеквадратичные отклонения результатов, полученных по смещениям двух линий.

ской структуры соединений  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  (ближайшая координационная сфера вокруг атома урана состоит лишь из атомов меди и алюминия) дают основание предполагать, что первопричиной этого явления является решеточное (химическое) сжатие. Подобное явление наблюдается, например, в фазах Лавеса на основе церия [3].

2) Из рисунка видно также, что уран имеет нецелочисленное заполнение  $5f$ -оболочки во всей исследованной области составов, и в то же время в области  $0 \leq x \leq 1.5$  в  $UCu_{4+x}Al_{8-x}$  наблюдается антиферромагнитное упорядочение [1]. Такое необычное состояние урана<sup>2</sup> в интерметаллических соединениях, по-видимому, не является редким исключением; подобные состояния наблюдались ранее в  $UCu_5$  [11,12] и в  $UPn_3$  [13]. Природа такого явления может быть связана с одновременным сосуществованием  $5f$ -электронов урана в двух состояниях: коллективизированном (зонном) и локализованном. Такое явление обнаружено недавно в тяжелофермионной системе  $UPd_2Al_3$ , обладающей при низкой температуре сверхпроводимостью и антиферромагнетизмом, причем и сверхпроводимость, и локальный магнитный момент своим происхождением обязаны  $5f$ -электронам [14].

3) Уменьшение заселенности  $5f$ -оболочки с ростом концентрации меди вызывается всплыванием  $5f$ -уровня к уровню Ферми. При этом плотность состояний на уровне Ферми существенно увеличивается, что и может являться причиной увеличения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$ . Кроме того, как следует из модели [15], при увеличении

<sup>2</sup> Известно, что в редкоземельных соединениях при возникновении состояния промежуточной валентности всякое магнитное упорядочение исчезает [10].

плотности состояний на уровне Ферми увеличивается константа обменного спаривания  $|J|$ , что в конечном счете может приводить к полной компенсации локального магнитного момента, т. е. к разрушению антиферромагнитного упорядочения, наблюдаемого в [1] при  $x = 1.75$ .

В заключение авторы выражают благодарность О.И. Сумбаеву за интерес к работе и полезные замечания, Б.В. Григорьеву и Е.Г. Андрееву за помощь в проведении эксперимента.

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

### Список литературы

- [1] Geibel C., Ahlheim U., Giorgi A.L., Sparn G., Spille H., Steglich F., Suski W. *Physica B* **163**, 1-3, 194 (1990).
- [2] Drules M., Baran A., Stalinski B., Suski W., Felten R., Steglich F., Pawlak L. *Thermochim. Acta* **139**, 1, 219 (1989).
- [3] Сумбаев О.И. *УФН* **124**, 2, 281 (1978).
- [4] Тюнис А.В., Самсонов В.М., Сумбаев О.И. Препринт ЛИЯФ-151. Л. (1975).
- [5] Банд И.М., Фомичев В.И. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979).
- [6] Тюнис А.В., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Шабуров В.А., Банд И.М., Тржасковская М.Б. *ФТТ* **36**, 9, 2729 (1994).
- [7] Тюнис А.В., Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е. *ФТТ* **36**, 12, 3625 (1994).
- [8] 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).
- [9] Тюнис А.В., Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е. *ФТТ* **38**, 5, 1598 (1996).
- [10] Хомский Д.И. *УФН* **129**, 3, 443 (1979).
- [11] Van Daal H.J., Buschow K.H.J., van Aken P.B., van Maaren M.H. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 23, 1457 (1975).
- [12] Тюнис А.В., Терехов Г.И., Шабуров В.А. *ФТТ* **23**, 7, 2175 (1981).
- [13] Тюнис А.В., Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е. *ФТТ* **37**, 8, 2512 (1995).
- [14] Feyerherm R., Amato A., Gygax F.N., Schenck A., Geibel C., Steglich F., Sato N., Komatsubara T. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 13, 1849 (1994).
- [15] Doniach S. *Physica B* **91**, 1, 231 (1977).