

УДК 538.915:546.791

©1995

ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$

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

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Российской академии наук,
188350, Гатчина, Ленинградская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 6 января 1995 г.)

Методом смещений рентгеновских линий изучена электронная структура урана в $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$. Показано, что во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$) уран находится в смешанном валентном состоянии $U^{3+}(5f^3) - U^{4+}(5f^2)$, причем с ростом x (увеличением содержания Sn) заселенность $5f$ -оболочки увеличивается.

В последние несколько лет в физике твердого тела интенсивно исследуются так называемые сильно коррелированные электронные системы. К ним в первую очередь относятся тяжелофермионные системы (ТФС), системы с промежуточной валентностью (ПВ) и Кондорешетки. Наибольшее распространение такие системы получили в соединениях редких земель и легких актинидов. Возникновение таких состояний объясняется взаимодействием электронов проводимости с локализованными электронами частично заполненной f -оболочкой, находящейся вблизи уровня Ферми. Одной из характеристик, определяющих выбор конкретной физической модели таких состояний, является заселенность f -оболочки.

В [1] исследованы температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$, низкотемпературная удельная теплоемкость и зависимость намагниченности от магнитного поля при $T = 4.2$ и 1.3K в $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ для образцов различного состава. Обнаружено, что соединения $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ по своему фазово-магнитному состоянию имеют три области: при $x < 0.45$ — область антиферромагнетизма, при $0.45 \leq x \leq 0.80$ — ТФС и при $x > 0.8$ — область парамагнетизма с независимой от температуры при $T \rightarrow 0$ магнитной восприимчивостью, что интерпретируется авторами как возникновение состояния ПВ.

Целью настоящей работы является исследование электронной структуры урана в $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ и ее зависимости от состава и фазовых превращений в системе методом смещений рентгеновских линий [2,3].

Измерение смещений рентгеновских линий L -серии урана проводилось на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого описаны в [3]. Методика измерений подробно описана в [2]. Измерены смещения рентгеновской линии L_{β_2} -переход $2p_{3/2}-4d_{5/2}$ в зависимости от состава соединения x . Для USn_3 измерены также смещения L_{α_1} - и L_{γ_1} -линий.¹ Репером для всех измерений служил UF_3 с известной электронной конфигурацией урана в нем $U^{3+}([Rn]5f^3)$.

Поликристаллические образцы $U(In_{1-x}Sn_x)_3$ готовились электродуговым способом в атмосфере Ar . Для определения типа кристаллической решетки и параметров решетки каждого из исследованных образцов $U(In_{1-x}Sn_x)_3$ были проведены рентгеноструктурные исследования по методу порошков (Дебая) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Интерметаллические соединения $U(In_{1-x}Sn_x)_3$ представляли собой твердые однофазовые растворы с кристаллической структурой типа $AuCu_3$. Атомы урана расположены в вершинах куба, а In либо Sn — в центре граней. Параметр решетки a практически линейно возрастал с ростом концентрации $Sn(x)$, кристаллическая структура и параметры решетки практически совпадали с известными из литературных данных [1,4].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В работе [5] нами показано, что метод смещений рентгеновских линий L -серии урана чувствителен к изменению заселенности $5f$ -оболочки и экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами по методу Дирака-Фока [6]. Определение абсолютного значения заселенности $5f$ -оболочки урана в интерметаллических соединениях затруднено из-за неопределенности, вносимой в смещение валентными s -, p - и d -электронами. При определении разности заселенности $5f$ -оболочки для пары интерметаллических соединений вклад в смещение валентных электронов в значительной степени компенсируется, так как эффект смещения L_{α_1} - и L_{β_2} -линий урана, возникающий при межзонных $s \rightarrow d$, $s \rightarrow p$ -переходах, не превышает $\sim 10 \div 15\%$ от эффекта, вызываемого переходом $5f$ -электрона в зону проводимости [7].

Эти обстоятельства позволяют нам с достаточной точностью определять изменение заселенности $5f$ -оболочки урана Δq_{5f} при изменении состава x в $U(In_{1-x}Sn_x)_3$, используя простое соотношение

$$\Delta q_{5f} = \frac{\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}(USn_3 - U(In_{1-x}Sn_x)_3)}{\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}(U^{4+}(5f^2) - U^{3+}(5f^3))}, \quad (1)$$

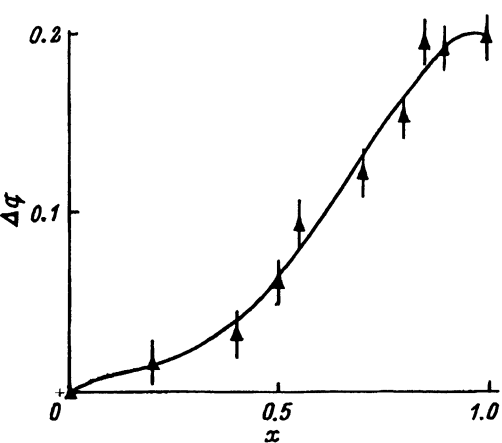
¹ Для образцов, содержащих In измерения на L_{α_1} -линии не проводились, так как в районе ее проявляется второй порядок K_{β_3} -линии In и искажает ее профиль, что приводит к ложным эффектам. Смещения L_{γ_1} -линии малоинформативны из-за ее малой интенсивности и как следствие большой экспериментальной ошибки.

Экспериментальные смещения рентгеновской L_{β_2} -линии урана $\Delta E_{L_{\beta_2}}$ ($\text{UF}_3 - \text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$) в зависимости от состава x .

x	$\Delta E_{L_{\beta_2}}, \text{meV}$	x	$\Delta E_{L_{\beta_2}}, \text{meV}$
0.0	58 ± 4	0.7	96 ± 4
0.2	63 ± 4	0.8	106 ± 4
0.4	68 ± 4	0.85	119 ± 4
0.5	77 ± 4	0.9	118 ± 4
0.55	87 ± 4	1.0	120 ± 4

где $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}(\text{USn}_3 - \text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3)$ — экспериментальное смещение L_{β_2} -линии урана для пары соединений USn_3 и $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$, $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}(\text{U}^{4+}(5f^2) - \text{U}^{3+}(5f^3))$ — смещение L_{β_2} -линии урана при полном удалении $5f$ -электрона, вычисленное методом Дирака-Фока. Экспериментальные смещения $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{exp}}(\text{USn}_3 - \text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3)$ определялись нами через смещения относительно реперного соединения UF_3 (см. таблицу). Величина $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}(\text{U}^{4+}(5f^2) - \text{U}^{3+}(5f^3))$ зависит от конечного состояния $5f$ -электрона и изменяется в пределах $-294 \div -329 \text{ meV}$ [7]. Для оценки изменения заселенности $5f$ -оболочки урана мы будем пользоваться средней величиной $\Delta E_{L_{\beta_2}}^{\text{calc}}(\text{U}^{4+}(5f^2) - \text{U}^{3+}(5f^3)) = -318 \text{ meV}$.

Полученная таким образом зависимость изменения заселенности $5f$ -оболочки урана от x приведена на рисунке. Видно, что при переходе от UIn_3 ($x = 0$) к USn_3 ($x = 1$) заселенность $5f$ -оболочки урана увеличивается на ~ 0.2 $5f$ -электрона на атом урана, причем наиболее существенная перестройка $5f$ -оболочки происходит в области $0.45 \leq x \leq 0.8$. Возможными валентными состояниями урана в интерметаллических соединениях, по современным данным [8,9], являются $\text{U}^{3+}(5f^3)$, $\text{U}^{4+}(5f^2)$ и промежуточные между этими двумя состояниями. Систематика смещений рентгеновских линий L -серии U в ряде интерметаллических соединений (репер UF_3) показывает [7], что величина смещения L_{β_2} -линии изменяется от минимальной в UGe_3 ($20 \pm 11 \text{ meV}$) до



Зависимость изменения заселенности $5f$ -оболочки урана Δq от состава соединений x в $\text{U}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$.

максимальной в $U\text{Be}_{13}$ (249 ± 11 meV). Учитывая результаты [5], можно заключить, что минимальные смещения будут у соединений, валентное состояние урана в которых близко к $U^{3+}(5f^3)$, в то время как максимальные смещения наблюдаются у соединений, в которых валентное состояние урана близко к $U^{4+}(5f^2)$. Поскольку смещения L_{β_2} -линии урана для всех соединений от $x = 0$ до $x = 1$ лежат внутри этого промежутка, из наших данных можно заключить, что во всех этих соединениях уран находится в состоянии с нецелочисленной валентностью, т.е. в смешанном состоянии $U^{3+}(5f^3) - U^{4+}(5f^2)$.

Как отмечалось выше, основная перестройка $5f$ -оболочки урана происходит в области $0.45 \leq x \leq 0.8$: с уменьшением x заселенность $5f$ -оболочки урана уменьшается, так как происходит переход $5f$ -электрона в зону проводимости. Такое явление может происходить при «всплывании» $5f$ -уровня урана к уровню Ферми. При этом существенно возрастает плотность состояний на уровне Ферми, что и может служить причиной «утяжеления» эффективной массы электронов проводимости [10], наблюдаемого в [1].

Возможной причиной «всплывания» $5f$ -уровня урана к уровню Ферми может быть изменение концентрации $5p$ -электронов лигандов при замене Sn на In. Подобное влияние s - и d -электронной плотности лигандов на положение $5f$ -уровня и на локализацию $5f$ -электронов обнаружено в работах [11,12].

Отметим еще одну особенность состояния урана в $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$. В редкоземельных соединениях при возникновении состояния ПВ всякое магнитное упорядочение исчезает [13]. По данным [1], в области $x \geq 0.45$ какое-либо магнитное упорядочение в системе $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ отсутствует, и можно полагать, что здесь уран находится в «нормальном» состоянии ПВ, характерном для редких земель и описываемом андерсоновским гамильтонианом [14]. В области же $0 \leq x \leq 0.45$ в системе $U(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение, хотя, как нами установлено, во всем диапазоне x уран находится в состоянии смешанной валентности. Впервые такая ситуация была отмечена в системе $U(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ [13] и подтверждена на микроскопическом уровне в [15]. Природа такого состояния авторам неясна, и, насколько нам известно, эта проблема в литературе подробно не обсуждалась.

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

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

Список литературы

- [1] Zhou L.W., Lin C.L., Crow J.E., Bloom S., Guertin R.P., Foner S. Phys. Rev. **B34**, 1, 483 (1986).
- [2] Сумбаев О.И. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [3] Тюнис А.В., Самсонов В.М., Сумбаев О.И. Препринт ЛИЯФ-151. Л. (1975). 16 с.
- [4] Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures. N. Y. (1963). 263 p.
- [5] Тюнис А.В., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Шабуров В.А., Банд И.М., Тр-жасковская М.Б. ФТТ **36**, 9, 2729 (1994).

- [6] Банд И.М., Фомичев В.И. Препринт ЛИЯФ-498. Л. (1979). 27 с.
- [7] Тюнис А.В., Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е. ФТТ **36**, 12, 3625 (1994).
- [8] Freeman A.J., Koelling D.D. The Actinides: Electronic Structure and Related Properties / Ed. A.J. Freeman and J.B. Darby. N.Y. (1974). V. 1. P. 52-108.
- [9] Steglich F., Geibel C., Gloos K., Olesch G., Schank C., Wassilew C., Loidl A., Krimmel A., Steward G.L. J. Low Temp. Phys. **95**, 1/2, 3 (1994).
- [10] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М. (1974). 472 с.
- [11] Hillebrecht F.U., Sarma D.D., Mårtenson N. Phys. Rev. **B33**, 6, 4376 (1986).
- [12] Zolnierek Z., Troc R., Tran V.H. Physica B, 1-3, 727 (1990).
- [13] Robinson J.M. Phys. Rep. **51**, 1, 1 (1979).
- [14] Anderson P.W. Phys. Rev. **124**, 1, 41 (1961).
- [15] Тюнис А.В., Терехов Г.И., Шабуров В.А. ФТТ **23**, 7, 2175 (1981).