

На правах рукописи
УДК 538.91:539.17.015+
539.184.264

ВЕЛИЧКОВ
Атанас Иванов

ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХТОНКИХ КВАДРУПОЛЬНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТОДОМ ВОЗМУЩЕННЫХ
УГЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ LnAl_2 И LnAl_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Специальность: 01.04.16 — физика атомного ядра
и элементарных частиц

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В.П. Джелепова Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

Кочетов Олег Иванович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
НЭОЯСиРХ, ЛЯП ОИЯИ, г. Дубна

Цвященко Анатолий Васильевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
ИФВД РАН, г. Троицк

Официальные оппоненты:

Джепаров Фридрих Саламонович,
доктор физико-математических наук,
зав. лаб. нейтронной физики
ИТЭФ, г. Москва

Изосимов Игорь Николаевич
доктор физико-математических наук
сектор № 2, ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна

Ведущая организация:

НИЯУ МИФИ, г. Москва

Защита диссертации состоится: “.....”..... 2012 года в “.....” на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д501.001.77 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 5 (19 корпус НИИЯФ МГУ) ауд.2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “.....” 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
профессор

С. И. Страхова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время важным направлением использования метода возмущенных угловых корреляций ВУК, является изучение влияния высокого давления на электронную и магнитную структуру твердых тел.

Высокое давление в сочетании с высокой температурой дает возможность синтезировать интерметаллические соединения, которые в обычных условиях не существуют. Эти соединения могут обладать особыми свойствами, например сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма, нецелочисленную валентность одного из элементов соединения. Недостаточное количество информации о сверхтонкое взаимодействие (СТВ) в соединениях содержащих редкоземельные металлы (лантаноиды), синтезированных при высоком давлении, связано с тем, что в мире существует ограниченное число центров, владеющих методами их синтеза. Синтез при высоком давлении позволяет:

- За счет полиморфных превращений, а также и за счет изменения электронных свойств исходных компонентов существенно расширить число синтезируемых соединений.
- Расширить число используемых ядерных зондов, которые при высоком давлении замещают атомы в узлах. При атмосферном давлении сделать это невозможно.

Использование высокого давления как внешний параметр при измерениях СТВ позволяет изучать не только магнитные и структурные фазовые переходы, но и электронные переходы, и квантовые критические точки.

Данная работа посвящена изучением двух типов соединений: LnAl_2 и LnAl_3 (Ln - лантаноид).

Соединения LnAl_3 раньше не изучались методом ВУК. Известно, что они имеют гексагональные кристаллические структуры для легких лантаноидов, и кубические для тяжелых лантаноидов. Кубический вклад увеличивается по мере нарастания атомного номера Z . Для соединений LnAl_3 , известно, что в зависимости от давления синтеза происходят полиморфные превращения кристаллической структуры с преобладанием кубического характера.

Для соединений LnAl_2 известно, что все имеют кубическую кристаллическую структуру, независимо от Z Ln. Однако электронные структуры EuAl_2 и YbAl_2 отличаются от электронных структур других

соединений трех валентных лантаноидов, что связано с отличием валентности ионов Eu и Yb от валентности ионов других Ln. Так же известно, что валентность Yb в соединении YbAl₂ нарастает с приложением внешнего давления на образце.

Цель работы. Цель работы – изучение взаимосвязи градиента электрического поля (ГЭП) со структурными фазовыми переходами, а также между ГЭП и изменениями электронной структуры в интерметаллических соединениях LnAl₂ и LnAl₃, синтезированных при давлении 8 ГПа. Были поставлены следующие задачи:

1. На базе существующей экспериментальной установки создать аппаратный комплекс, позволяющий проводить измерения ВУК как при высоком давлении (до 8 ГПа).

При атмосферном давлении

2. Измерить параметры квадрупольного СТВ в интерметаллических соединениях LnAl₂ и LnAl₃.
3. Определить взаимосвязь между полученными параметрами СТВ и структурными переходами, возникающими в соединениях LnAl₃ в зависимости от лантаноида. Построить зависимость ГЭП от атомного номера лантаноида в соединениях LnAl₂.

При высоком давлении до 8 ГПа

4. Измерить параметры квадрупольного СТВ в соединениях YbAl₂ и GdAl₂.
5. Получить информацию о поведении ГЭП в зависимости от валентности ионов Yb в соединении YbAl₂.

Научная новизна работы:

Основные новые результаты полученные в диссертации

1. Впервые измерены квадрупольные частоты и определены значения градиента электрического поля в узлах алюминия для интерметаллических соединений LnAl₃, синтезированных при давлении 8 ГПа. Обнаружено, что скачкообразное изменение значений градиента электрического поля вдоль ряда соединений LnAl₃ связано с изменением кристаллической структуры. Для соединений LnAl₃, кристаллизовавшихся в кубической структуре

типа AuCu_3 , полученные значения частот и градиентов оказались близки к значениям частот и градиентов, измеренных для аналогичных соединений LnIn_3 .

2. Для ядер ^{111}Cd в узлах Al обнаружены заниженные значения градиента электрического поля для соединений YbAl_2 или YbAl_3 на фоне других значений градиентов электрических полей, определенных для соединений LnAl_2 и LnAl_3 с трехвалентными лантаноидами. Это обусловлено нецелочисленной валентностью ионов иттербия (2,23 и 2,83, соответственно), которая отличается от валентности других трехвалентных лантаноидов.
3. Методом возмущенных угловых корреляций на ядрах ^{111}Cd , локализованных в узлах алюминия, для соединений YbAl_2 и GdAl_2 проведено измерение квадрупольных частот в зависимости от давления вплоть до 8 ГПа.
4. Впервые установлен линейный вид зависимости градиента электрического поля от валентности ионов Yb в соединении YbAl_2 (или от числа f -электронов, перешедших из локализованного уровня в валентную зону под воздействием внешнего давления).

Личный вклад

Личное участие Величкова А. И. состоит в непосредственном проведении измерений и обработке экспериментальных данных.

Практическая ценность работы

1. Четырехдетекторный спектрометр для измерения ВУК существенно модернизирован. На его базе создан аппаратный комплекс, позволяющий:
 - измерения при давлении до 8 ГПа;
 - сверхточное и стабильное по времени измерения спектров ВУК, что позволило исследовать СТВ, наблюдаемые при структурно-фазовых и валентных переходах;
 - измерения спектров ВУК в широком температурном интервале от 90 К до 1300 К;
 - заметно расширить круг соединений, доступных для исследования.

2. Разработана методика измерения спектров ВУК при давлениях до 8 ГПа, на основе камеры высокого давления типа «тороид». Это является новой областью и мотивирует дальнейшее развитие методики.
3. Показана новая возможность для измерения валентности ионов Yb в соединениях с *p*-металлами, методом ВУК на ядрах ^{111}Cd .
4. Внесен вклад в базу данных параметров СТВ для двух рядов (LnAl_2 и LnAl_3) интерметаллических соединений.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. V.B. Brudanin, D.V. Filossofov, O.I. Kochetov, N.A. Korolev, M.V. Milanov, I.V. Ostrovskiy, V.N. Pavlov, A.V. Salamatin, A.I. Velichkov, V.V. Timkin, L.N. Fomicheva, A.V. Tsvyaschenko, Z.Z. Akselrod. "PAC spectrometer for condensed matter investigation" // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, v. 547, p. 389-399, 2005.
2. A.V. Tsvyashchenko, L.N. Fomicheva, V.B. Brudanin, O.I. Kochetov, A.V. Salamatin, A.I. Velichkov, M. Wiertel, M. Budzinski, A.A. Sorokin, G.K. Ryasniy, B.A. Komissarova. " ^{111}Cd time-differential perturbed angular correlation study of pressure-induced valence changes in YbAl_2 " // Physical Review B, v. 76, p. 045112, 2007.
3. A.V. Tsvyashchenko, L.N. Fomicheva, V.B. Brudanin, O.I. Kochetov, A.V. Salamatin, A.I. Velichkov, M. Wiertel, M. Budzinski, A.A. Sorokin, G.K. Ryasniy, B.A. Komissarova and M. Milanov. " ^{111}Cd time-differential perturbed angular correlation study of EFG in compounds RA_3 synthesized at high pressure" // Solid State Communications, v. 142, p. 664-669, 2007.
4. М. Будзински, А.И. Величков, М. Вертель, Б.А. Комиссарова, О.И. Кочетов, Г.К. Рясный, А.А. Сорокин, А.В. Саламатин, Л.Н.Фомичева, А.В. Цвященко. "Исследование градиента электрического поля на ядрах ^{111}Cd в соединениях RA_3 , синтезированных при высоком давлении" // Известия РАН, сер. физическая, т. 71, N 6, с. 850-853, 2007.

Апробация работы.

1. Научная Конференция Института Сверхпроводимости и Физики Твердого Тела "ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ", Российский Научный Центр, Москва, Россия 22 - 24 март 2005.
2. LV National Conference on Nuclear Physics "Frontiers in the Physics of Nucleus", Saint-Petersburg, Russia 28 июня-1 июля 2005.
3. Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG Conference on Science and Technology of High Pressure, Karlsruhe, Germany, June 2005.
4. 56 Международная конференция «ЯДРО-2006» по проблемам ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Российская Академия Наук, Саров, Россия, 4 - 8 сентября 2006.
5. International Workshop on Crystallography at High Pressures, Dubna, Russia, 24 - 28 september. 2006.
6. 58 Международное совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра "ЯДРО 2008", Россия, Москва, 23 – 27 июня 2008.
7. International Workshop Nuclear Analytical Methods and Applications, Bucharest-Magurele, Romania, 3 - 5 november, 2010.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Полный объем работы составляет 87 страниц, включая 53 рисунков и 7 таблиц. Библиография содержит 94 работ.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 научных работ в реферируемых научных журналах.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, определена ее цель, описаны задачи, которые были выполнены, приведены основные научные результаты и структура диссертации.

Первая глава посвящена описанию метода возмущенных угловых корреляций, как метода исследования квадрупольного СТВ в твердых телах. Метод ВУК основывается на возмущении угловой корреляции по направлению вылета каскадных гамма квантов за счет взаимодействия моментов ядра с электромагнитными полями, создаваемыми электронным окружением. Для этого, в исследуемом образце внедряется ядро-зонд, которое распадается каскадным γ переходам (рис.1).

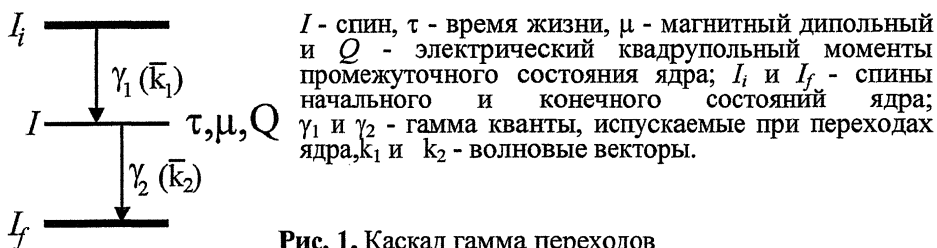


Рис. 1. Каскад гамма переходов

В параграфе 1.1 дается общая характеристика метода ВУК в сравнении с другими ядерно-физическими методами исследования вещества. Основными достоинствами метода ВУК являются: а) гамма излучение ядра-зонда характеризуется большой проникающей способностью, что делает возможными измерения ВУК под давлением, в широком диапазоне температур, в агрессивных средах; б) возможность исследовать вещество в газообразном, жидком и твердом состояниях; в) процесс измерения не требует, чтобы на изучаемую систему осуществлялось какое-либо внешнее воздействие; г) крайне малое требуемое количество радионуклида зонда - например, для часто используемого изотопа ^{111}In необходимая активность в образце составляет ≈ 400 кБк, что эквивалентно 10^{-11} г; д) широкий интервал возможных объемов образцов - от 1 мкл до 1 мл и больше.

В параграфе 1.2 рассматривается метод ВУК. На рис.2. показаны схемы распада радионуклидов ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$, наиболее часто используемые в методе ВУК. Для определения угловой зависимости относительной вероятности совпадения каскадных γ -квантов $W(\theta)_{\text{экс}}$

в традиционном методе ВУК применяют установки, подобные показанной на рис.3.

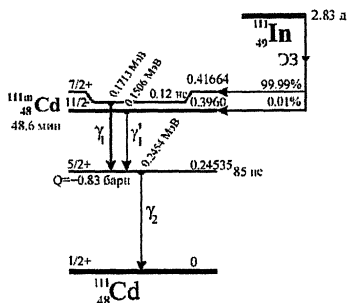


Рис.2. Схемы распада ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$.

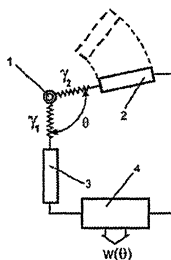


Рис.3. Схема установки $\gamma\gamma$ -ВУК: 1 - источник; 2, 3 - детекторы; 4 - схема совпадений.

Функция угловой корреляции, зависящая от времени сверхтонкого взаимодействия, представлена следующим выражением:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_2(t)P_2(\cos\theta) + A_{44}G_4(t)P_4(\cos\theta) \quad (1)$$

где: A_{ii} – коэффициенты угловой корреляции при четных полиномах Лежандра (P_i); A_{ii} находят, исходя из спинов уровней и мультипольностей переходов, t – время между испусканием γ_1 и γ_2 (время сверхтонкого взаимодействия), $G_k(t)$ – дифференциальный фактор возмущения (ДФВ). Дифференциальный фактор возмущения в случае статического характера ВУК записывается как:

$$G_k(t) = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad (2)$$

где s_{kn} - табулированные геометрические коэффициенты. Если же ГЭП не аксиально-симметричный то параметр $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$ – характеристика асимметрии, в случае аксиальной симметрии $\eta = 0$. В случае квадрупольного взаимодействия и аксиально-симметричного ГЭП частоту квадрупольного взаимодействия ω_0 определяется следующим образом.

$$\omega_0 = -\frac{eQV_{zz}}{4I[2I - 1]h} \quad (3)$$

где: e -заряд электрона; Q - квадрупольный электрический момент ядра; V_{zz} - градиент электрического поля; I - спин ядра; h - постоянная Планка. Угловая частота ω_0 , эквивалентная наименьшей, не равной

нулю разности энергий расщепленных m -состояний, есть

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_0 & \text{для целых } I \\ 6\omega_0 & \text{для полуцелых } I \end{cases} \quad (4)$$

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной методики и установки. В **параграфе 2.1** коротко рассмотрены основные типы установок для измерения ВУК. Спектрометры ВУК должны обеспечивать: а) необходимое энергетическое разрешение для выделения излучения γ_1 и γ_2 исследуемого $\gamma\gamma$ -каскада; б) высокую эффективность регистрации γ -излучения для получения необходимой статистической точности результатов за минимальное время проведения эксперимента; в) высокое временное разрешение для измерения как можно более высоких частот сверхтонкого взаимодействия (диапазон частот 1 - 1000 МГц). Рассмотрен метод ВУК на примесных ядрах ^{111}Cd . В качестве ядра-зонда в данном случае использовался ^{111}Cd . Материнский изотоп ^{111}In получался в реакции $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ путем облучения серебряной фольги α -частицами с энергией 32 МэВ. Измерялось возмущение угловой корреляции $\gamma\gamma$ -каскада 172-247 кэВ (рис. 2). В **параграфе 2.2** представлен обзор наиболее используемых камер высокого давления – поршень-цилиндр, алмазная камера высокого давления, установка "белт", камера типа «тороид».

Третья глава посвящена описанию установки и методы измерения ВУК, которые применялись для выполнения представленной работы.

В **параграфах 3.1 и 3.2** рассмотрен 4^x -детекторный спектрометр ВУК для исследований конденсированных сред, на котором проводились измерения. Характеристики спектрометра представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики ВУК спектрометра.

Кристаллы	Энергетическое разрешение по ^{137}Cs (661 кэВ)	Временное разрешение по ^{60}Co (1173 кэВ-1332 кэВ)
BaF ₂	10 %	200 пс
NaI	8 %	1 нс

Блок-схема спектрометра ВУК представлена на рис.4 Детекторы спектрометра состоят кристаллов BaF₂ или NaI(Tl), оптически связанных с фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) Philips

XR2020Q. Временная привязка осуществляется по анодному сигналу детектора с использованием дискриминатора Canberra 2126. Динодный выход ФЭУ связан с формирующим спектрометрическим усилителем. Во время эксперимента модуль «Мастер ВУК» обеспечивает отбор двух совпавших по времени событий для любой пары детекторов. Диапазон времени совпадений: 100 – 800 нс. При появлении совпадений «Мастер ВУК» вырабатывает сигналы, запускающие регистрирующую аппаратуру, а на выходах *старт* и *стоп* вырабатываются информационные импульсы. За счет временного отбора в модуле «Мастер ВУК» загрузка последующей регистрирующей аппаратуры от сигналов, не несущих полезную информацию, снижается на два-три порядка.

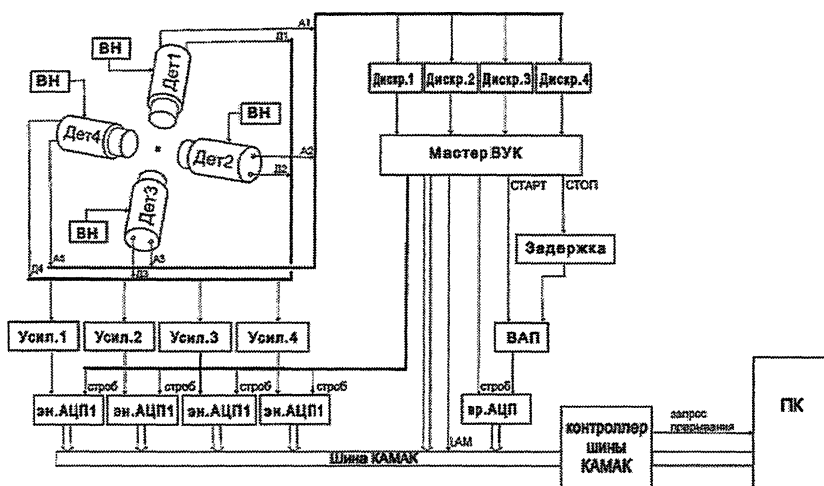


Рис.4 Блок-схема 4-детекторного спектрометра.

Преобразователь время-амплитуда ORTEC 467 (ВАП см. рис.4), получая сигнал *старт* напрямую от блока «Мастер ВУК», а *стоп* через *задержку*, вырабатывает импульс, амплитуда которого пропорциональна временному интервалу “*старт - задержка - стоп*”. В блоке «Мастер ВУК» происходит быстрый отбор по времени при высоких входных нагрузках, а далее компьютер (ПК) производит отбор-сортировку по энергии. В программе для каждого детектора перед экспериментом установлены по два энергетических окна, $\Delta E\gamma_1$ – соответствует γ -кванту, заселяющему (рис. 1) и $\Delta E\gamma_2$ – разряжающему промежуточного уровня.

Для расчета функции угловой корреляции (анизотропии) в случае ^{111}In (^{111}Cd) достаточно получить спектры задержанных совпадений для двух оптимально выбранных углов, например, при $\theta = 90^\circ$ и 180° . В тех случаях, когда $A_4 = 0$ или $A_4 \ll A_2$, анизотропия угловой корреляции, определяется как:

$$R(t) = 2 \frac{X(180^\circ, t) - X(90^\circ, t)}{X(180^\circ, t) + 2X(90^\circ, t)} . \quad (5)$$

где $X(180^\circ, t)$ и $X(90^\circ, t)$ среднее геометрическое из спектров истинных совпадений для $\theta(90^\circ$ и $180^\circ)$. Вычисление статистической ошибки:

$$\sigma_{R(t)} = 6 \frac{X(180^\circ, t) \cdot X(90^\circ, t)}{(X(180^\circ, t) + 2X(90^\circ, t))^2} \left[\sum_{\theta} \frac{1}{N_{\theta}^2} \cdot \sum_{i=1}^{N_{\theta}} \frac{C_i(\theta, t) + 2 \cdot F_i(\theta, t)}{C_i(\theta, t)^2} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (6)$$

где: $C_i(\theta, t)$ - спектр истинных совпадений, $F_i(\theta, t)$ - фон случайных совпадений.

В параграфе 3.3 представлены термостат и нагреватель для измерения ВУК при температурах от 90 К до 1300 К. Для измерения температурных зависимостей параметров СТВ спектрометр оборудован: термостатом, который позволяет перекрыть интервал температур от 350 К до 90 К и поддерживать температуру с погрешностью ± 0.5 К, а также и нагревателем для интервале температур от 300 К до 1300 К. В параграфе 3.4 дано описание пресса и камеры для измерения ВУК при высоком давлении в установке - камера высокого давления типа „Тороид”. На рис.5 представлена схема измерений ВУК при воздействии давления.

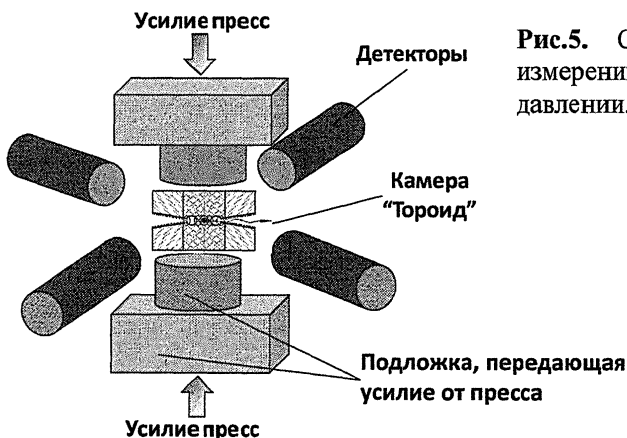


Рис.5. Схема установки для измерений ВУК при высоком давлении.

Четвертая глава посвящена описанию результатов исследования квадрупольного СТВ на ядрах ^{111}Cd в соединениях LnAl_2 и LnAl_3 (Ln-лантаноид). Изучение СТВ в рядах соединений LnAl_2 и LnAl_3 позволит нам изучить корреляцию между кристаллической решеткой и ГЭП, который в свою очередь является экспериментально определяемой характеристикой электронной структуры. Цель настоящей работы состояла в изучении ГЭП в зависимости от изменения структурных типов, возникающих в соединениях LnAl_3 , синтезированных под высоким давлением. В параграфе 4.1 представлены исследования СТВ на ядрах ^{111}Cd в LnAl_3 и вызванные давлением структурные изменения в этих соединениях. Измерения ВУК отражают изменение параметров ГЭП на примесном ядре ^{111}Cd в узлах замещения Al с наблюдаемыми изменениями структуры в ряду редкоземельных элементов от La до Lu. Соединения LnAl_3 получены в условиях высокого давления 8 ГПа и температуры (1800-1900°C) [1]. Структура синтезированных соединений LnAl_3 определялась методом рентгеновской дифракции. Рентгеновские исследования соединений, синтезированных и исследованных нами, показали, что при заданных *p-T* - условиях синтеза часть образцов состава LnAl_3 с легкими редкоземельными элементами, La, Ce, Sm и Gd имеют кристаллографические характеристики, отличные от характеристик соединений того же состава, полученных при атмосферном давлении. Например, LaAl_3 и CeAl_3 , синтезированные при давлении 8 ГПа, кристаллизовались в структурном типе $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$. Соединения SmAl_3 и GdAl_3 кристаллизовались в структуре кубической фазы Лавеса типа MgCu_2 , что возможно только при наличии 1/3 вакансий в Gd-подрешетке. Соединение TbAl_3 кристаллизовалось в структурном типе HoAl_3 (гексагональная ячейка). Этот структурный тип является переходным между структурными типами Ni_3Sn и Cu_3Au , поскольку в нем содержится 60% кубических слоев. Это указывает на постепенное возрастание вклада кубического типа решетки. Далее, начиная с Dy и заканчивая с Lu, соединения LnAl_3 кристаллизовались в структурном типе AuCu_3 (кубическая сингония), параметры решетки представлены в табл. 2. Все спектры анизотропии для соединений LnAl_3 , кристаллизованных в структурном типе Cu_3Au описываются одной константой ν_Q при $\eta = 0$. Полученные значения ν_Q и V_{zz} для ядер ^{111}Cd в узлах замещения в Al подрешетке представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры СТВ для соединений LnAl_3 , кристаллизованных в структурном типе AuCu_3 при давлении 8 ГПа.

LnAl_3	Параметр решетки, a [Å]	Квадрупольная частота, ν_Q [МГц]	ГЭП, V_{zz} [10^{21}Вм^{-2}]
DyAl_3	4,236	83,3(1)	4,15(66)
HoAl_3	4,231	84,3(1)	4,20(66)
ErAl_3	4,211	85,3(2)	4,25(68)
TmAl_3	4,200	85,4(2)	4,26(68)
YbAl_3	4,202	73,3(2)	3,65(58)
LuAl_3	4,185	85,6(1)	4,27(67)

В целом, последовательность происходящих структурных переходов в соединениях LnAl_3 при возрастании атомного номера лантаноида такая, как и в работе [2]. На рис.6 представлены спектры анизотропии угловой корреляции ^{111}Cd в некоторых соединениях LnAl_3 , кристаллизованных при давлении 8 ГПа в структурном типе AuCu_3 .

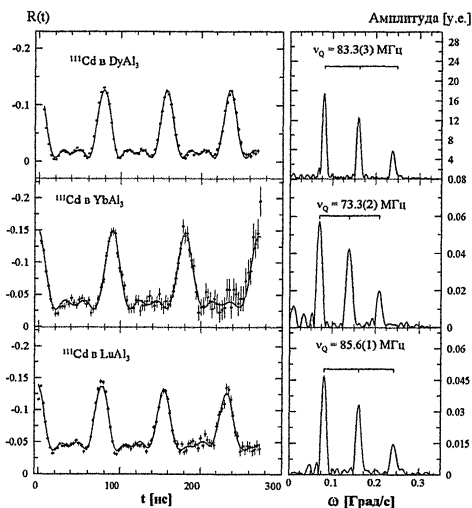


Рис.6. Спектры анизотропии для соединений LnAl_3 , (структурный тип Cu_3Au).

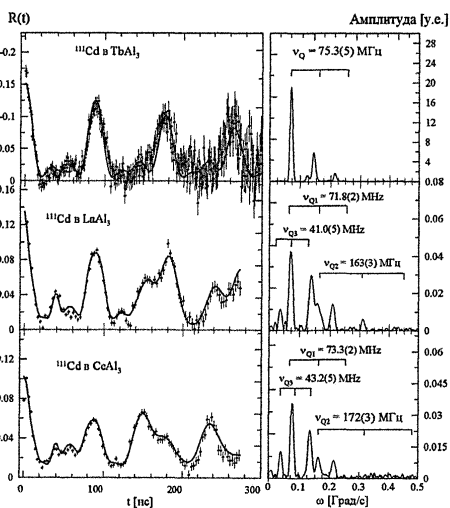


Рис.7. Спектры анизотропии для соединений LaAl_3 и CeAl_3 , (структурный тип $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$) и TbAl_3 , (структурный тип HoAl_3).

На рис.7 представлены спектры анизотропии угловой корреляции ^{111}Cd для нестехиометрических соединений LaAl_3 и CeAl_3 , кристаллизованных при давлении 8 ГПа в структуре типа $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$, а так же и TbAl_3 , кристаллизованном в структуре типа HoAl_3 . В фазах номинального состава LaAl_3 и CeAl_3 , кристаллизованных в структуре типа $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$, очевидно, имеются вакансии в Al-подрешетке. Спектры анизотропии для них (рис.7) имеют более сложный характер, чем в рассмотренных выше случаях, и могут быть удовлетворительно описаны в предположении трех неэквивалентных положений ядра ^{111}Cd . Полученные параметры СТВ приведены в табл. 3. Однозначная идентификация этих положений с конкретными узлами затруднительна. Можно предположительно идентифицировать наиболее заселенные положения с $\nu_Q = 71,8(2)$ МГц для La и $\nu_Q = 73,3(2)$ МГц для Ce, соответственно, в узлах Al- подрешетки, не обладающих аксиальной симметрией. В пользу этого предположения говорит близость значений ν_Q к значениям для TbAl_3 . Остальные два положения можно связать с положениями замещения в Ln-подрешетке, характеризуемыми аксиальной симметрией ближайшего окружения.

Таблица 3. Параметры СТВ в соединениях TbAl_3 , CeAl_3 и LaAl_3 : ν_Q - квадрупольная частота для неэквивалентного i-го узла кристаллической решетки, η - параметр асимметрии, A_Q - полуширина на полувысоте, $a = S_{12}A_2$ -амплитуда.

LnAl_3	Тип структуры	ν_Q [МГц]	η	A_Q	V_{zz} [10^{21}Вм^{-2}]	$a = S_{12}A_2$
CeAl_3	$\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ с тремя не эквивалентными узлами	73,3(2)	0,39(2)	0,035(6)	3,65(58)	-0,048(2)
		172(3)	0	0,06(1)	8,1(14)	-0,024(2)
		43,2(5)	0	0,011(5)	2,03(34)	-0,014(2)
LaAl_3	$\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ с тремя не эквивалентными узлами	71,8(2)	0,23(1)	0,022(5)	3,58(57)	-0,072(3)
		163(3)	0	0,053(8)	8,12(14)	-0,033(3)
		41,0(5)	0	0,010(4)	2,04(34)	-0,019(2)
TbAl_3	HoAl_3	75,4(4)	0,13(3)	0,033(3)	3,76(59)	-0,14(2)

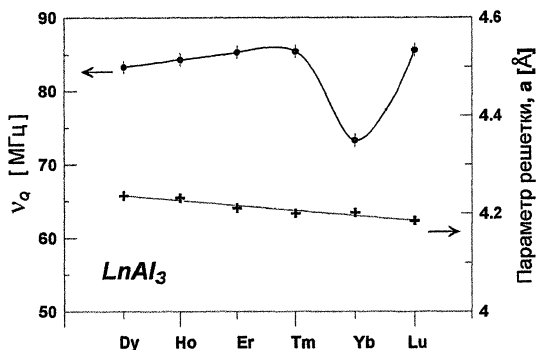


Рис. 8. Зависимости квадрупольной частоты и параметра решетки от Z лантаноида для соединений LnAl_3 , кристаллизованных в структурном типе AuCu_3 .

На рис.8. представлена зависимость квадрупольной частоты и a -параметра решетки для соединений LnAl_3 (структурный тип Cu_3Au), от атомного номера Ln. Видно, что с уменьшением параметра решетки при увеличении атомного номера Ln (лантаноидное сжатие) ν_Q линейно растет для всех трехвалентных лантаноидов. Исключение составляет YbAl_3 , для которого ν_Q меньше среднего по ряду почти на 15%. Это связано с тем, что в этом соединении ионы Yb характеризуются промежуточной валентностью ($\nu=2,8$) [3].

На рис.9 представлены все значения квадрупольных частот, измеренные на ^{111}Cd в ряду соединений LnAl_3 в зависимости от атомного номера Ln. Точками – частоты для соединений LnAl_3 , кристаллизованных в структурном типе AuCu_3 . Ядро зонд ^{111}Cd находится в узле Al. Квадратиками – частоты для соединений LnAl_3 (Ln - La, Ce), кристаллизованных в структурном типе $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$. Ядро зонд ^{111}Cd находится в узле лантаноида. Треугольниками – частоты для соединений LnAl_3 (Ln - La, Ce), кристаллизованных в структурном типе $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$. Ядро зонд ^{111}Cd находится в узле Al. Крестиком – частота для соединения TbAl_3 . Ядро зонд ^{111}Cd находится в узле Al. Ромбиками – частоты, полученные для соединений LnAl_3 (Ln - La, Ce), кристаллизованных в структурном типе MgCu_2 . Ядро зонд ^{111}Cd находится в узле Al.

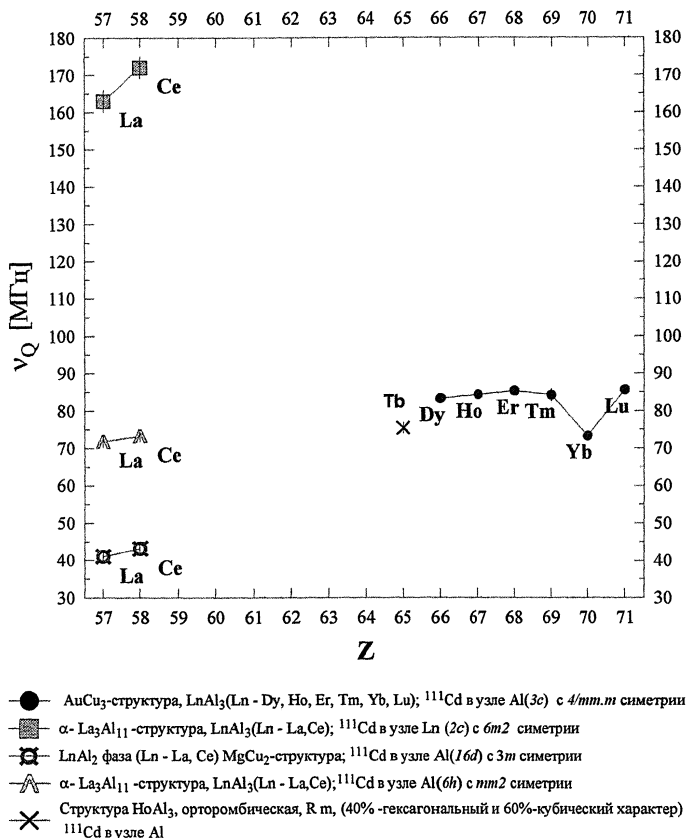


Рис.9. Зависимость квадрупольной частоты от Z лантаноида для соединений LnAl_3 .

В параграфе 4.2 представлены исследования КСТВ на ядрах ^{111}Cd в LnAl_2 . Все соединения этого ряда имеют кубическую структуру, и спектры анизотропии описываются одной квадрупольной частотой без асимметрии, что отвечает аксиально-симметричным ГЭП. На рис.10. представлены результаты по ряду соединений LnAl_2 , данные из работы [4] отмечены в таблице звездочками (*). Из рис.10. видно плавное увеличение квадрупольной частоты в зависимости от атомного номера лантаноида, что связано с так называемым лантаноидным сжатием кристаллической решетки. Исключение составляет соединение YbAl_2 , в котором параметр решетки практически не отклоняется от наблюдаемой линейной зависимости,

а значение квадрупольной частоты резко падает. Это связано с тем, что в этом соединении ионы Yb характеризуются промежуточной валентностью.

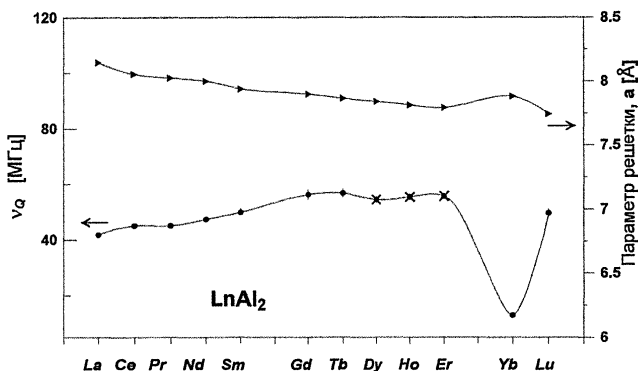


Рис.10. Зависимости квадрупольной частоты на $^{111}\text{In}(\text{Cd})$ и параметра решетки для соединений LnAl_2 , от *Z* лантаноида.

Пятая глава посвящена описанию экспериментов по измерению влияния высокого давления на ГЭП в YbAl_2 . В параграфе 5.1 представлен обзор исследования влияния высокого давления на квадрупольные СТВ в металлах методом ВУК. Исследования СТВ под давлением проводились разными методами [4] и [6]. Два из этих методов – мессбауэровская спектрометрия (МС) и ВУК позволяют проводить измерение параметров электрического квадрупольного взаимодействия. В методе МС чаще всего используются изотопы ^{57}Fe и ^{119}Sn . Для которых, энергия γ - кванта очень низкая < 50 кэВ. Для измерения под давлением излучение должно проходить через вещество камеры высокого давления и поэтому нужно использовать более жесткие γ - кванты. Поскольку в методе ВУК обычно используемые изотопы ^{111}In , ^{181}Hf и $^{111\text{m}}\text{Cd}$ имеют γ - линии с энергией больше 200 кэВ, то это упрощает применение техники высокого давления. До сих пор проведено относительно небольшое количество измерений методом ВУК под давлением. Почти все измерения проводились более чем 30 лет тому назад. Из обзорной работы [7] видно, что почти все работы связаны с исследованиями ГЭП в зависимости от давления в чистых металлах. Все авторы исследовали ГЭП в зависимости от параметров решетки, и от давления. Из всех рассмотренных работ только в трех давление

превышает 5 ГПа (50 кбар). Во всех исследуемых металлах изменение ГЭП от давления не превышает 1% на кбар: $(d\ln q/dP)_T < 0,01$ кбар⁻¹. Самое большое изменение было получено в In, Y и Lu $\sim 0,01$ кбар⁻¹. У всех измеренных металлов зависимость ГЭП от температуры на порядок слабее, чем от давления. В конечном итоге, все авторы наблюдали изменение квадрупольной частоты ν_Q всего на несколько десятков процентов. Поэтому результаты были отнесены к изменениям параметров кристаллической решетки от давления.

В параграфе 5.2 представлены исследования ВУК под давлением на ядрах ¹¹¹Cd в YbAl₂. Ранее, индуцированное давлением изменение валентности в соединении YbAl₂, было обнаружено при исследовании иттербиевого L_{III}-края поглощения [5]. Как было показано в главе 4, наши исследования и работы других авторов по изучению рядов LnAl₂ и LnAl₃ выявили влияние валентности редкоземельного элемента на поведение ГЭП. Особенно существенно влияние замечено в соединении YbAl₂ и это обусловило наш интерес к нему. В разделе 5.2.1. рассматривается методика эксперимента - синтез соединения и методика измерения ВУК под давлением до 8 ГПа. Для получения достоверных результатов при измерении ВУК под давлением необходимо учесть рассеяние и поглощение γ -квантов во время эксперимента. В идеале необходимо: а) использовать жесткое γ -излучение и материалы с малым Z; б) использовать такие материалы, которые гарантируют однородное распределение давления в образце и стабильность давления во времени; в) материал, передающий давление должен быть химически инертен к образцу; г) учитывать уменьшение телесного угла в зависимости от формы наковален; д) знать величину давления в месте расположения образца во время измерения, то есть иметь калибровку по давлению на образец. В качестве среды, передающей давление, мы использовали металлический In или NaCl. Хлористый натрий оказался наиболее подходящим, и все наши дальнейшие исследования проводились с ним. Для калибровки давления во время измерения мы использовали линейную зависимость квадрупольной частоты на ¹¹¹Cd в Zn от давления. Мы измеряли ВУК спектры с использованием ¹¹¹Cd в образце металлического Zn. Образец получали путем плавления 500 мг цинка с добавлением 1 мг облученного серебра. Измерения ВУК спектров проводились при атмосферном давлении, а также при давлении 3 ГПа в камере высокого давления типа „Тороид” [8] (рис.11). Так как, измеренные в Zn спектры описываются одной

квадрупольной частотой, то можно считать, что давление во всем объеме образца распределено равномерно.

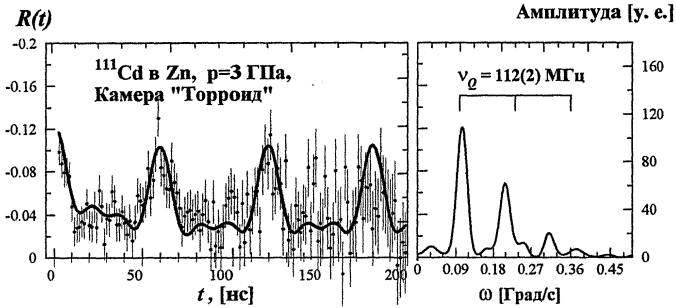


Рис.11. Спектр анизотропии ^{111}Cd в Zn измеренный при давлении 3 ГПа - камера типа „тороид”.

Зависимость квадрупольной частоты от давления, измеренная методом ВУК на ядрах ^{111}Cd в Zn с использованием камер высокого давления типа «тороид» и камеры типа «цилиндр-поршень» [9] представлены на рис.12. Наблюдаемые значения квадрупольных частот в зависимости от давления, полученные в разных типах камер высокого давления, хорошо согласуются между собой, что указывает на высокое качество цинка, как репера давления.

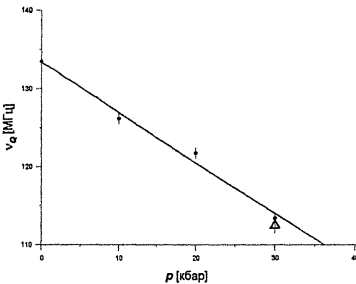


Рис.12. Зависимость квадрупольной частоты от давления для ^{111}Cd в Zn. Точки – данные из работы [9], треугольник наш результат.

В разделе 5.2.2. представлены результаты измерения ГЭП в YbAl_2 . На рис.13. представлены спектры ВУК ^{111}Cd в YbAl_2 , измеренные при различных давлениях. На рис.14. представлены спектры ВУК ^{111}In в GdAl_2 измеренные при различных давлениях.

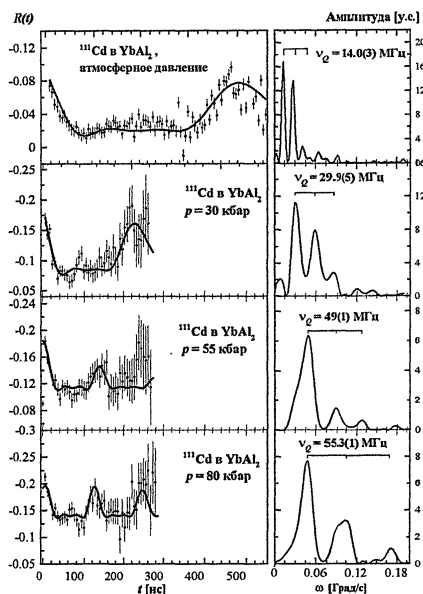


Рис.13. Образец YbAl_2

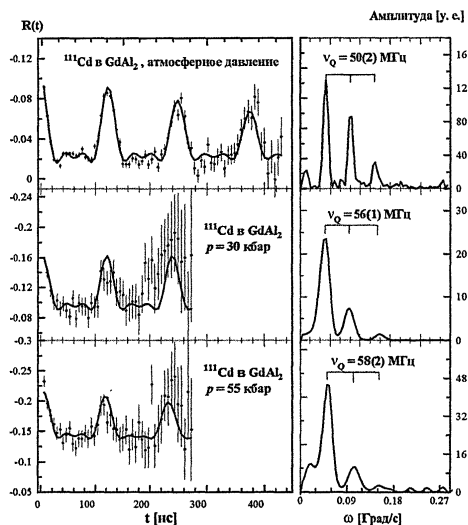


Рис.14. Образец GdAl_2

Спектры анизотропии угловой корреляции $R(t)$ (слева) и их Фурье преобразование (справа), измеренные при различных давлениях.

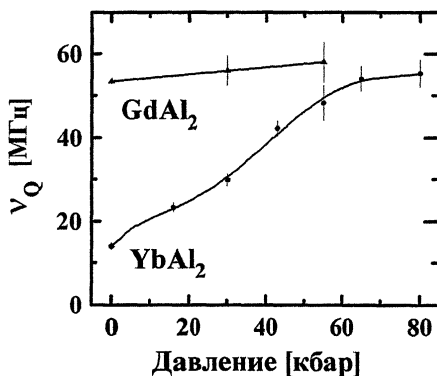


Рис.15. Зависимости квадрупольных частот от давления для ^{111}Cd в YbAl_2 и GdAl_2 .

На рис.15 представлена зависимость квадрупольной частоты от давления в YbAl_2 и GdAl_2 . В результате анализа определены: а) линейная зависимость квадрупольной частоты (ГЭП) от

валентности иона иттербия рис.16 и б) линейная зависимость ГЭП от количества электронов в зоне проводимости рис.17.

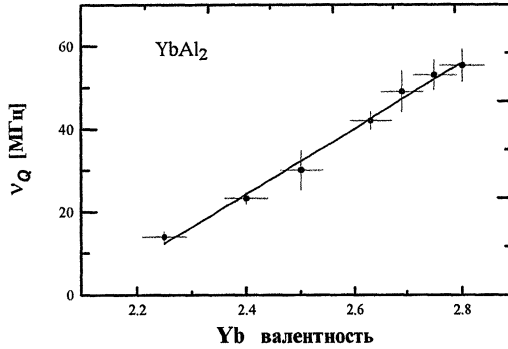


Рис.16. Зависимость квадрупольной частоты от валентности иона иттербия.

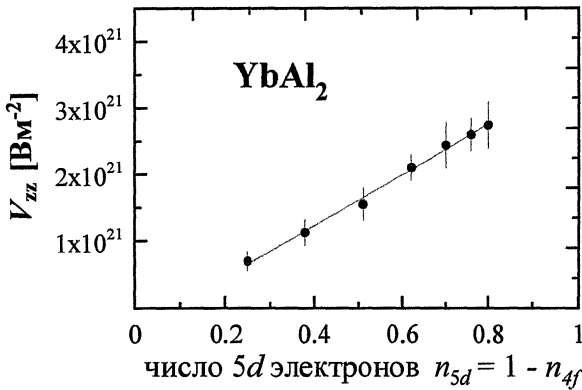


Рис.17. Зависимость ГЭП для ^{111}Cd в YbAl_2 от числа f электронов, перешедших в $5d$ зону ($1 - n_{4f} = n_{5d}$).

В разделе 5.2.3. показана возможность измерять валентность ионов иттербия методом ВУК. Полученные результаты позволяют утверждать, что изменение ГЭП для соединений иттербия с p металлами линейно связано с числом f электронов, перешедших в зону проводимости. Эта зависимость позволяет определять валентность иттербия методом ВУК на ^{111}Cd . Из спектров анизотропии (рис.18.) угловой корреляции для ^{111}Cd в TmAl_3 и YbAl_3

была определена величина валентности ионов иттербия в соединении YbAl_3 , равная 2,84. Это значение (2,84) хорошо согласуется со значением валентности ионов иттербия (2,83), полученным из измерений валентности методом рентгеновской абсорбции.

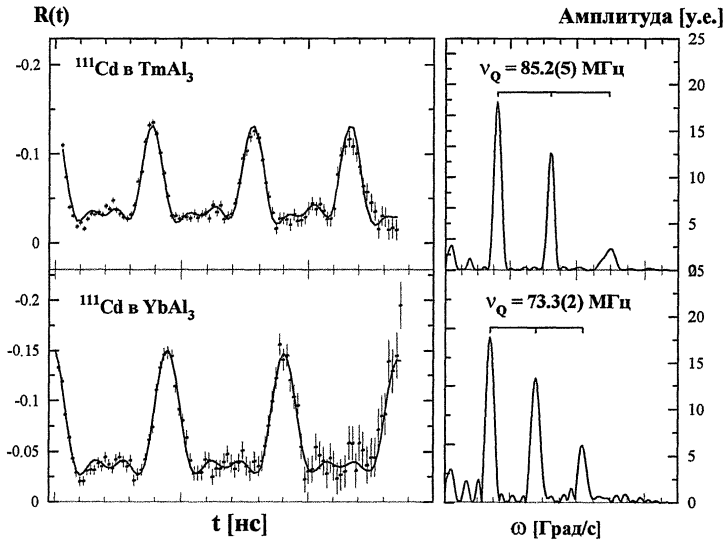


Рис.18. Спектры анизотропии угловой корреляции $R(t)$ для ^{111}Cd в TmAl_3 и YbAl_3 , измеренные при нормальном давлении.

Цитированная литература:

1. Tsvyashchenko A.V, Fomicheva LN., Sorokin A. A., Ryasny G. K., Komissarova B. A., Shpinkova L. G., Klementiev K. V., Kuznetsov A. V., Menushenkov A. P., V. N. Trofimov, A. E. Primenko and R. Cortes. "High-pressure phase of CeRu₂: A magnetic superconductor with two charge states of Ru ions". // Phys. Rev. B., v. 65. p. 174513, 2002.
2. Cannon J.F., Hall H.T. // J. Less-Common Metals. v. 40. p. 313, 1975.
3. Lawrence J.M., G. H. Kwei, P. C. Canfield, J. G. DeWitt, and A. C. Lawson. "L_{III} x-ray absorption in Yb compounds: Temperature dependence of the valence" // Phys.Rev. B.. v. 49. p. 1627, 1994.
4. S.N. Mishra, R.G. Pillay, K. Raghunathan, P.N. Tandon, S.H. Devare, H.G. Devare. "Anomalous probe dependent quadrupole interaction observed in rare-earth cubic laves phase compounds RAl₂."// Phys. Lett. A, v. 91, p. 193, 1982.
5. C. Dallera, E. Annese, J.-P. Rueff, A. Palenzona, G. Vanko, L.Braicovich, A. Shukla, and M. Grioni." Determination of pressure-induced valence changes in YbAl₂ by resonant inelastic x-ray emission"// Phys. Rev. B, v. 68, p. 245114, 2003.
6. Gleissner A., Potzel W., Moser J. and G. M. Kalvius. "EuAl₂ at pressures up to 41 GPa: A localized magnet exhibiting highly nonlinear electronic effects". // Phys. Rev.Lett. v. 70, p. 2032, 1993.
7. T. Butz," On the Volume and Structure Dependence of Electric Field Gradients in Close-Packed Metals. I" // Phys.Scr. v. 17, p. 87-93, 1978.
8. Ya. R. Bilyalov, A. A. Kaurov, and A. V. Tsvyashchenko. "Pressure generation by a double-stage system using sintered diamond as the last stage anvil" // Rev. Sci. Instrum. v. 63, p. 2311, 1992.
9. J.A.H.da Jornada and F.C.Zawislak. "Effects of high pressure on the electric field gradient in sp metals". // Phys. Rev. B, v. 20, p. 2617, 1979.

Получено 23 декабря 2011 г.

Отпечатано методом прямого репродуцирования
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 26.12.2011.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,38. Уч.-изд. л. 1.34. Тираж 100 экз. Заказ № 57537.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/