



Doctoral Thesis

Neutronenspektroskopische Untersuchungen der Cer-Monopnictide

Author(s):

Heer, Heinz

Publication Date:

1978

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000127075> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6139

NEUTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER
CER-MONOPNICIDE

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Heer Heinz

Dipl. Phys. ETH

geboren am 9.4.1945

von Märstetten, Thurgau

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Hälg, Referent

Prof. Dr. G. Busch, Korreferent

1978

Zusammenfassung

In den Cer-Monopnictiden CeX ($X=P, As, Sb, Bi$) ist das temperaturabhängige Verhalten der Energieniveaus des untersten J-Multipletts $^2F_{5/2}$ mit der Methode der inelastischen Neutronenstreuung untersucht worden. Die vorliegenden Messungen liefern detaillierte Informationen über die Kristallfeld-Aufspaltung und die Ce^{3+} - Ce^{3+} Austausch-Wechselwirkung in diesen Verbindungen. Sie dienen damit einem besseren Verständnis der teilweise recht ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgt anhand eines Ein-Ionen Hamiltonoperators, welcher neben dem Kristallfeld noch bilineare und Quadrupol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Daneben wird auch der Einfluss von Spin-Spin und Spin-Gitter Relaxationen untersucht. Die Tauglichkeit dieses Modells wird durch verschiedene Resultate bestätigt. Im magnetisch geordneten Zustand lässt sich das temperaturabhängige Verhalten der Uebergangsenergien jeweils durch einen Satz von temperaturunabhängigen Parametern beschreiben. Im ganzen untersuchten Temperaturbereich reproduziert dieses Modell zudem die gemessenen relativen Intensitäten mit befriedigender Genauigkeit.

Im paramagnetischen Zustand wird das unterste Multiplett des Ce^{3+} -Ions durch das Kristallfeld in ein Grunddoublett Γ_7 und ein angeregtes Quartett Γ_8 aufgespalten. Im Gegensatz zu ähnlichen Verbindungen Seltener Erden ist die Kristallfeld-Aufspaltung in CeP und CeAs stark temperaturabhängig. Im Bereich von $T=293$ K bis T_N nimmt sie um etwa 15 % zu. Das Punktladungsmodell kann daher für die Herleitung der experimentell bestimmten Kristallfeld-Parameter B_4 nicht herangezogen werden. Die effektiven Ladungen der Anionen sind zudem wesentlich kleiner als in den Monopnictiden der übrigen Seltene Erden, sie ändern sich auch untereinander um eine ganze Grössenordnung.

Dieses anomale Verhalten wird der Nähe des 4f-Niveaus zum Fermi-Niveau zugeschrieben. Für eine solche Erklärung sprechen noch weitere Indizien. Verdünnt man die Ce^{3+} -Konzentration in einer CeAs-Probe durch nichtmagnetische Yttrium-Ionen, so bewirkt dies ebenfalls eine Veränderung der effektiven Ladung, gleichzeitig wird die Temperaturabhängigkeit der Kristallfeld-Aufspaltung schwächer. Schliesslich weisen auch die gemessenen Linienbreiten auf eine dominierende Rolle von Spin-Elektron Wechselwirkungen hin.

Unterhalb von T_N werden die Kristallfeld-Niveaus durch das magnetische Austauschfeld weiter aufgespalten. In CeP und CeAs lassen sich mehrere Uebergänge beobachten. Die Resultate weisen dabei eindeutig auf einen aufgespaltenen Dublett-Grundzustand Γ_7 hin. Die magnetischen Momente ordnen entlang der $\langle 001 \rangle$ -Achse. Der resultierende Hamiltonoperator beschreibt die Temperaturabhängigkeit des geordneten magnetischen Momentes ausgezeichnet. In CeSb und CeBi kehrt sich das Verhältnis von Kristallfeld zu Austauschfeld um. Einzig der Dublettübergang liefert hier noch einen messbaren Beitrag zum inelastischen Teil des Neutronenspektrums. Im Gegensatz zu älteren Neutronenstreuexperimenten werden in der polykristallinen CeBi-Probe zwei magnetische Phasen nachgewiesen. Diese stimmen mit Resultaten aus entsprechenden Einkristall-Messungen überein. Während sich die Dublettaufspaltung in CeSb zwischen den magnetischen Phasen nur schwach ändert, springt sie in CeBi beim Phasenübergang um etwa 1 meV. Mit steigender Temperatur nimmt die Aufspaltung in dieser Verbindung dann kontinuierlich ab und verschwindet bei T_N . Der Beitrag der tetragonalen Verzerrung zum resultierenden Quadrupol-Term ist vernachlässigbar.

Abstract

Neutron inelastic scattering experiments have been performed in polycrystalline samples of the cerium mononictides CeX (X=P,As,Sb,Bi). The energy level structure of the lowest multiplet ${}^2F_{5/2}$ of the Ce³⁺-ion has been determined in the temperature range below 293 K. The level splitting can be reproduced by a single-ion Hamiltonian, taking into account crystal-field, bilinear, and quadrupolar pair interactions. The result gives an excellent description of the measured zero-field magnetization of CeP and CeAs. The magnetic moments align parallel to the cubic <001> axis. In the paramagnetic state the crystal-field splitting of CeP and CeAs increases by 15 % with decreasing temperature. The point-charge model fails to explain the temperature dependence as well as the size of the crystal-field parameters. The line widths are discussed in terms of various line broadening effects.