

Diss. ETH Nr. 10664

Neutronenstreuuntersuchung von ausgewählten Lanthanid- und Aktinidverbindungen

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Lukas Keller

Dipl. Phys. ETH

geboren am 23. April 1965

von Untersiggenthal AG

Angenommen auf Antrag von :

Prof. Dr. A. Furrer, Referent

Prof. Dr. H.U. Güdel, Korreferent

1994

Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit war die Untersuchung von magnetischen Wechselwirkungen und magnetischen Ordnungsphänomenen in ausgewählten Lanthanid- und Aktinidverbindungen. Die hauptsächlich verwendete Methode, elastische und inelastische magnetische Neutronenstreuung, bildet ein einzigartiges Werkzeug zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften kondensierter Materie.

In den Uran-Verbindungen K_2UX_5 ($X=Cl, Br, I$) bilden die mit sieben Halogenatomen koordinierten U-Atome Ketten, die über K-Bindungen zur dreidimensionalen chemischen Struktur verbunden sind. Die magnetischen Ordnungsphänomene der trivalenten U-Ionen wurden mittels elastischer magnetischer Neutronenstreuung und Messung der spezifischen Wärme untersucht. Der magnetische Anteil der spezifischen Wärme wurde mit dem anisotropen Ising-Modell analysiert und zeigte bei allen Verbindungen K_2UX_5 einen Nahordnungsbereich mit lokaler eindimensionaler magnetischer Ordnung, die bei der Néel-Temperatur T_N in langreichweitige dreidimensionale magnetische Ordnung übergeht. K_2UCl_5 und K_2UBr_5 ordnen in der magnetischen Shubnikov-Raumgruppe $Pn'm'a'$ mit Néel-Temperaturen $T_N = 3.8$ und 2.8 K, K_2UI_5 ordnet bei $T_N = 1.45$ K gemäss $Pnm'a$. Sowohl die Ordnungstemperaturen als auch die geordneten magnetischen Momente nehmen in der Reihe $X = Cl, Br$ und I mit grösser werdenden Uran-Abständen ab. Mittels inelastischer Neutronenstreuung wurden Kristallfeldübergänge der Verbindungen K_2UX_5 ($X=Cl, Br, I$) gemessen. In Verbindung mit Lumineszenzmessungen ist es trotz der tiefen lokalen Symmetrie am Ort des magnetischen Ions gelungen, das Kristallfeld-Niveauxschema des magnetischen Grundzustandes zu bestimmen und theoretisch zu reproduzieren.

Die chemischen und magnetischen Strukturen der Al-substituierten Verbindungen $RCu_{5-x}Al_x$ ($R=La, Ce, Yb$) wurden mittels elastischer Neutronenstreuung systematisch untersucht. Die magnetischen Eigenschaften sind stark von der Al-Konzentration abhängig. In der Verbindung $YbCu_5$ ist Yb divalent und nicht magnetisch, in $YbCu_3Al_2$ aber trivalent und die Verbindung ordnet magnetisch. Dieser Übergang als Funktion von x wurde mit magnetischer Neutronenstreuung direkt verfolgt. Zusätzlich wurden die magnetischen Strukturen der Ce-Verbindungen $CeCu_5$ und $CePd_2Ga_3$ bestimmt und Kristallfeldmessungen mittels inelastischer Neutronenstreuung an $CePd_2Ga_3$ durchgeführt.

Die Verbindungen Ce_2X_5 ($X=Br, I$) sind Selten-Erd-Halogenide mit einem 'freien' Elektron pro Formeleinheit. Mit Berücksichtigung der Ladung lautet die korrekte Formel $(Ce^{3+})_2(X^-)_5(e^-)$. Ce_2Br_5 geht bei $T_N = 39$ K in eine geordnete magnetische Struktur

gemäss der Shubnikov-Raumgruppe $P2_1/m'$ über. Ce_2I_5 , obwohl chemisch isotyp, zeigt keine analoge magnetische Ordnung. Die Iod-Verbindung ordnet bei $T_N = 10$ K magnetisch inkommensurabel mit dem Propagationsvektor $\mathbf{k} = (0, 0.289, 0)$. Die beste Übereinstimmung von Experiment und Modellrechnung ergab die Annahme von sinusmodulierten magnetisch geordneten Ketten.

Die Aufspaltung des Kristallfeld-Zustandes Γ_8 in den Yb-Monopniktiden YbX ($X=N, P, As, Sb$) ist seit einiger Zeit bekannt und wurde auf eine vorgeschlagene Kopplung mit Phononenanregungen zurückgeführt. Zur Untersuchung des anomalen Verhaltens in YbX wurden inelastische Neutronenstreuxperimente an einem $YbAs$ -Einkristall durchgeführt und sowohl die Phononen-Dispersion als auch die Temperatur- und Streuvektorabhängigkeit des Kristallfeldüberganges $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ bestimmt. Diese Untersuchungen konnten eine vorgeschlagene Kopplung von Phononen- und Kristallfeldanregungen ausschliessen. Stattdessen zeigte die Analyse der Experimente, dass quadrupolare Ordnung der Yb-Ionen das aussergewöhnliche Verhalten bewirkt. Sowohl die Stärke als auch die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung des Quartetts Γ_8 sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Modellrechnung. Neutronenstreuxperimente an einer polykristallinen $YbAs$ -Probe bestätigten die Existenz des von diesem Modell vorhergesagten Überganges $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ und somit die Anwendbarkeit des Modelles. Ebenso lassen sich inelastische Neutronenstreuxperimente an YbN und YbP erklären, so dass das verwendete Modell eine konsistente Erklärung für die Aufspaltung des Kristallfeld-Quartetts Γ_8 in den Ytterbium-Monopniktiden YbX gibt.

Summary

Magnetic ordering phenomena of different classes of lanthanide and actinide compounds were systematically studied by means of elastic and inelastic neutron scattering.

The chemical structure of the uranium compounds K_2UX_5 ($X=Cl, Br, I$) is built up by U chains along the b-axis. The magnetic part of the specific heat data was analyzed in terms of the anisotropic two-dimensional Ising model. These investigations prove the existence of a short-range ordered magnetic correlations followed by a long-range ordered magnetic phase below T_N . The long-range magnetic structures have been determined by means of elastic magnetic neutron scattering. K_2UCl_5 and K_2UBr_5 order magnetically corresponding to the Shubnikov space group $Pn'm'a'$ at the Néel-temperatures $T_N = 3.8$ and 2.8 K, respectively. The magnetic structure of K_2UI_5 below $T_N = 1.45$ K corresponds to the magnetic space group $Pnm'a$. In the series $X = Cl, Br$ and I , the ordering temperatures and the ordered magnetic moments at saturation decrease with increasing uranium distances. By means of inelastic neutron scattering, crystal-field transitions of K_2UX_5 ($X=Cl, Br, I$) were measured. Including additional luminescence measurements the crystalline-electric-field level scheme was determined and explained by a theoretical model.

The chemical and magnetic structures of the Al substituted compounds $RCu_{5-x}Al_x$ ($R=La, Ce, Yb$) were systematically studied by means of elastic neutron scattering. The magnetic properties are strongly dependent on the concentration of Al. In $YbCu_5$ the Yb is divalent and non-magnetic, whereas the $YbCu_3Al_2$ is an Yb^{3+} compound with an ordered magnetic phase. The crossover from a non-magnetic to a magnetic state as a function of x was monitored by neutron scattering. In addition the magnetic structures of the cerium compounds $CeCu_5$ and $CePd_2Ga_3$ were determined.

Ce_2X_5 ($X=Br, I$) are rare-earth halides with one 'free' electron per formula unit, so that these halides should be formulated as $(Ce^{3+})_2(X^-)_5(e^-)$. At $T_N = 39$ K Ce_2Br_5 undergoes a magnetic phase transition to a long-range magnetic structure according to the Shubnikov space group $P2_1/m'$. The isostructural compound Ce_2I_5 does not have the same magnetic phase. The iodide orders magnetically in an incommensurate structure with the magnetic propagation vector $\mathbf{k} = (0, 0.289, 0)$. The best fit to the data was obtained applying a model of sine-modulated magnetically ordered chains.

YbX ($X=N, P, As, Sb$) are cubic compounds with rock-salt structure. Neutron spectroscopic studies of the crystalline electric field in $YbAs$ as well as in the other ytterbium monpnictides showed a splitting of the Γ_8 level. This anomaly was suggested to arise from a coupling between crystal-field and phonon excitations. To investigate the suggested bound state, new inelastic neutron scattering experiments have been performed on

a YbAs single crystal. We have determined the phonon dispersion curves, analyzed in terms of a screened Coulomb potential, and the crystal-field excitations as well. These results indicate that the splitting of the Γ_8 level is not driven by a coupling to phonons but by a quadrupolar ordering of the Yb ions. Applying the mean-field Hamiltonian $H_{MF}=H_{CEF}+H_Q$, the magnitude of the Γ_8 -splitting, the temperature dependence of the splitting and the intensities of the measured transitions are very well described by a single parameter set. We successfully applied this model to inelastic neutron scattering data of YbX (X=N,P,Sb), too. Therefore we conclude that the splitting of the Γ_8 level in the ytterbium monpnictides is caused by quadrupolar ordering.