

ВЛИЯНИЕ НЕСТАБИЛЬНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА ReNi

В. Н. Лазуков, П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, Е. В. Нефедова, И. П. Садиков

Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Ж.-М. Миньо

LLB, CEA-CNRS, CE-Saclay
91191, Gif sur Yvette, France

Н. Б. Кольчугина, О. Д. Чистяков

Институт металлургии им. А. А. Байкова
117911, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 1997 г.

Для изучения влияния гибридизации $4f$ -электронов с электронами проводимости на потенциал кристаллического поля методом нейтронной спектроскопии проведены исследования эффектов кристаллического электрического поля (КЭП) в интерметаллических соединениях типа ReNi, в которых при химическом замещении происходит переход ионов церия из промежуточновалентного в кондовское состояние. Измерения проводились как на ионах церия в соединениях $Ce_{1-x}La_xNi$ ($x = 0.5, 0.8$), где они имеют целочисленную заселенность $4f$ -оболочки, так и на примесном парамагнитном ионе Nd в ряде соединений типа $Re_{1-x}Nd_xNi$ (Re = Ce, La, Y), в которых ионы церия находятся либо в состоянии с промежуточной валентностью, либо в кондовском состоянии. Из спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов на ионах Nd восстановлены параметры кристаллического поля в соединениях ReNi и выполнен расчет схемы уровней КЭП ионов Ce в ReNi в зависимости от межионных расстояний Re — Ni. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментально определенной схемой расщепления основного мультиплета ионов Ce. Установлено, что при возрастании степени гибридизации с электронами проводимости потенциал КЭП существенно изменяется и эффективное расщепление $4f$ -оболочки ионов церия увеличивается. Оцененный масштаб энергии расщепления основного мультиплета ионов Ce^{3+} в КЭП ReNi ($\Delta_{CEF} \sim 15$ мэВ) оказался соизмерим с температурой Кондо ($T_K \sim 140$ К) для CeNi. Результаты анализа указывают на наличие существенного влияния потенциала КЭП на формирование валентно-нестабильного основного состояния f -оболочки в этом соединении.

1. ВВЕДЕНИЕ

В соединениях на основе редкоземельных элементов взаимодействие локализованной $4f$ -оболочки с потенциалом кристаллического электрического поля (КЭП) играет исключительно важную роль в формировании основного состояния и спектра возбуждений $4f$ -электронов, которые определяют физические свойства этих соединений при низких температурах. В то же время для соединений, в которых редкоземельные ионы имеют нестабильную $4f$ -оболочку, взаимодействие с КЭП при теоретическом рассмот-

рени считают незначительным в сравнении с гибридизацией с электронами проводимости и, как правило, пренебрегают им.

Спектр возбуждений $4f$ -электронов ионов церия в нестабильновалентных соединениях, получаемый при температурах $T > T_K$ (где T_K — температура Кондо) на поликристаллических образцах с помощью неупругого рассеяния нейтронов, обычно представляет собой широкое квазиупругое распределение, которое удается описать с помощью лоренцевской функции. При понижении температуры появляется также и неупругая составляющая с максимумом при энергии порядка нескольких десятков мэВ (см., например, [1]). В последнее время был обнаружен ряд нестабильновалентных соединений на основе церия, так называемых кондо-изоляторов (CeNiSn [2], $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [3]), в которых с помощью рассеяния нейтронов была обнаружена щель (псевдощель) в спектре магнитных возбуждений $4f$ -электронов наряду с наличием узкой щели в плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Более того, в CeNiSn при исследовании на монокристалле оказалось, что спектр возбуждений $4f$ -электронов имеет структуру: два пика с энергиями ~ 2 мэВ и ~ 4 мэВ. Появление щели в спектре возбуждений $4f$ -электронов при теоретическом рассмотрении удается получить как результат гибридизации вырожденного основного мультиплета f -электрона с состояниями в зоне проводимости без учета других взаимодействий. При этом спектр выше щели оказывается широким и без особенностей [4, 5]. Возможная причина, вызывающая появление особенностей в энергетическом спектре, может быть связана с взаимодействием спин-жидкостных возбуждений фермиевского типа с одночастичным возбуждением КЭП. Учет этого взаимодействия был предложен для объяснения формирования псевдощели в спектре возбуждений $4f$ -электронов ионов Ce в CeNiSn в модели [6], в которой необходимым условием является близость энергий возбуждений $4f$ -электронов в КЭП и температуры Кондо. Именно в этом случае гибридизация основного кондовского состояния и уровня КЭП может приводить к образованию щели (псевдощели) в спектре спиновых состояний. Проведенная экспериментальная оценка схемы уровней КЭП $4f$ -электронов в CeNiSn [7] подтвердила, что для этого соединения энергия первого возбужденного уровня и полуширина квазиупругого рассеяния, которое характеризует кондовское взаимодействие, близки и имеют масштаб ~ 4 мэВ.

Щелеподобный спектр возбуждений $4f$ -электронов, аналогичный спектру $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$, был обнаружен недавно для поликристаллического образца в металлическом соединении CeNi при $T = 12$ К [8]. Это соединение имеет характерные для систем с промежуточной валентностью термодинамические и кинетические свойства. Температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет максимум при $T = 140$ К, а при дальнейшем понижении температуры соединение ведет себя как парамагнетик Паули с $\chi(0) \approx 2 \cdot 10^{-3}$ эл.-магн. ед./моль [9]. Величина коэффициента при электронной компоненте теплоемкости $\gamma = 85$ мДж/(моль·К²) [10]. В температурной зависимости магнитной составляющей сопротивления (ρ_m) имеется широкий максимум при $T \approx 150$ К, а при низких температурах $\rho_m \sim T^2$, что характерно для ферми-жидкости [9]. На основании этих данных температура Кондо была определена как $T_K \approx 140$ К, что близко к характерным энергиям для других соединений с промежуточной валентностью. В то же время в отличие от большинства изученных соединений с промежуточной валентностью, спектр магнитных возбуждений в CeNi при $T < T_K$ имеет щелеподобный вид и не аппроксимируется лоренцевской функцией при малых энергиях. Модифицированная форма спектра магнитных возбуждений в CeNi может быть связана с наличием структуры, аналогичной найденной при исследовании монокристалла CeNiSn , хотя

T_K для CeNi заметно больше (в несколько раз), чем для CeNiSn. С целью изучения возможной роли потенциала КЭП в формировании основного состояния нестабильновалентных ионов представляет интерес оценить масштаб величины взаимодействия $4f$ -электронов с КЭП в этом соединении.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

Для CeNi до настоящего момента не существовало никаких оценок величин энергий взаимодействия с КЭП. Такое положение связано с тем, что ионы церия в CeNi находятся в состоянии с промежуточной валентностью и непосредственно наблюдать эффекты расщепления уровней f -электронов в КЭП не удастся. Величина валентности ионов церия в CeNi ($v = 3.15$ при $T = 77$ К) оказалось зависящей от внешних параметров: уменьшалась при увеличении температуры [11] и росла при приложении давления [12]. В связи с возможностью воздействия на валентность ионов церия оценка схем расщепления уровней $4f$ -электронов ионов Ce в КЭП может быть проведена двумя способами.

Первый способ связан с приложением «отрицательного» химического давления при замещении части ионов Ce на La. В этом случае при увеличении концентрации лантана до $x \sim 0.5$ в соединениях $Ce_{1-x}La_xNi$ происходит переход ионов церия из состояния с промежуточной валентностью в кондо-режим, т. е. степень гибридизации уменьшается, а валентность становится почти целочисленной. Переход ионов Ce в кондо-режим приводит к появлению в спектре неупругого магнитного рассеяния нейтронов пиков, связанных с переходами между состояниями $4f$ -электронов, обусловленных расщеплением основного J -мультиплета в КЭП [8]. Таким образом, появляется возможность непосредственно изучить эффекты КЭП на ионах церия в соединениях типа $Ce_{1-x}La_xNi$. Так как ближайшее окружение редкоземельных ионов состоит из семи ионов никеля (орторомбическая кристаллическая решетка типа CgV), то при замещении церия на лантан не происходит изменений сорта атомов в ближайшем окружении, а изменяются только расстояния до ближайших ионов R (Re-Ni), и в первом приближении можно считать, что ионная составляющая потенциала КЭП остается неизменной. Экстраполяция значений энергий расщепления уровней КЭП для ионов церия, имеющих стабильную оболочку, с учетом изменения параметров решетки позволит оценить масштаб величины расщепления $4f$ -оболочки в КЭП для соединений, находящихся в состоянии с промежуточной валентностью. Для определения схемы уровней КЭП ионов церия, когда они находятся в состоянии с локализованной $4f$ -оболочкой, можно использовать результаты [8] для $x = 0.8$ (0–7–15 мэВ). Для $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni$, в котором Ce находится вблизи перехода между кондо-режимом и состоянием с промежуточной валентностью, только низкотемпературных измерений недостаточно: ширины переходов между уровнями КЭП, которые определяются степенью гибридизации f -электронов с электронами проводимости, при $T = 12$ К сопоставимы с их энергиями и однозначно восстановить схему уровней невозможно. Поскольку величина валентности ионов церия в CeNi уменьшается с ростом температуры, можно ожидать, что и для образца с $x = 0.5$ при повышении температуры степень гибридизации будет уменьшаться. В нейтронных спектрах это должно привести к уменьшению ширин переходов между уровнями КЭП, т. е. измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов в широком интервале температур могут позволить получить схему уровней КЭП ионов церия в этом соединении.

Второй способ оценки схемы расщепления $4f$ -оболочки — определить параметры потенциала КЭП с помощью измерения эффектов КЭП по неупругому магнитному рассеянию на примесном парамагнитном ионе (парамагнитной метке) в матрицах на основе ReNi , — аналогичен проведенному в работе [7]. На основании полученных экспериментальных данных можно восстановить параметры потенциала КЭП в ReNi и рассчитать схему уровней ионов церия в CeNi . Кроме того, из сравнения данных, полученных для ионов неодима в соединениях, содержащих ионы церия и без них, можно определить влияние нестабильной валентности ионов церия на потенциал КЭП. В принципе, эти способы могут дать различающиеся результаты для потенциала КЭП в позиции редкоземельного иона, так как гибридизация может приводить к появлению дополнительного «вклада» в эффективное «расщепление КЭП», наблюдаемое для иона Ce с нестабильной f -оболочкой.

В настоящей работе были реализованы оба указанных выше метода и проведено сравнение полученных результатов.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Для проведения измерений необходимо в первую очередь выбрать состав образцов, при котором ионы церия находятся в состоянии с частично делокализованными $4f$ -оболочками. Состояние ионов церия с промежуточной валентностью в исследуемых образцах было определено на основе экспериментально полученной зависимости валентного состояния от межионных расстояний. С этой целью были выполнены прецизионные рентгенодифракционные измерения параметров решетки соединений $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}, \text{Y})_x\text{Ni}$ в широком интервале температур (10–300 К). Использование ионов La и Y приводит к увеличению (La) или уменьшению (Y) параметров решетки. При этом отсутствие f -оболочки у этих ионов позволяет избежать дополнительного вклада в температурные изменения параметров решетки от эффектов КЭП. На основе проведенных измерений рассчитаны расстояния между редкоземельными ионами и ближайшими ионами никеля $R(\text{Re-Ni})$. Использование расстояния $R(\text{Re-Ni})$ как физического параметра дает возможность представить для соединений с низкой кристаллической симметрией влияние изменения постоянных решетки только от одного параметра. Из температурных зависимостей расстояний $R(\text{Re-Ni})$, полученных на основе рентгеноструктурных измерений, определен коэффициент термического расширения для образцов $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}, \text{Y})_x\text{Ni}$ и выделена электронная составляющая этого коэффициента ($\alpha_{el} = \alpha_{\text{ReNi}} - \alpha_{\text{LaNi}}$) (рис. 1). Для всех соединений с Y и для некоторых с La наблюдается максимум в $\alpha_{el}(T)$. Появление максимума в температурной зависимости электронной составляющей коэффициента термического расширения соединений с промежуточной валентностью обычно связывают с изменением среднего числа локализованных электронов на $4f$ -оболочке ионов церия от температуры [13]. Замещение Ce на La увеличивает расстояние $R(\text{Ce-Ni})$ (рис. 2) и при $x > 0.3$ отсутствие максимума свидетельствует о переходе к стабильному состоянию f -электрона. Этот вывод также подтверждается изменением угла наклона в концентрационной зависимости $R(\text{Re-Ce})$ при $x \sim 0.5$ (рис. 2). Увеличение концентрации ионов Y , напротив, уменьшает расстояние $R(\text{Ce-Ni})$ и увеличивает величину валентности [14]. Оказалось, что при $R(\text{Ce-Ni}) > 2.98 \text{ \AA}$ ионы церия имеют целочисленную заселенность $4f$ -оболочки во всем исследуемом интервале температур. Для соединения CeNi положение и вели-

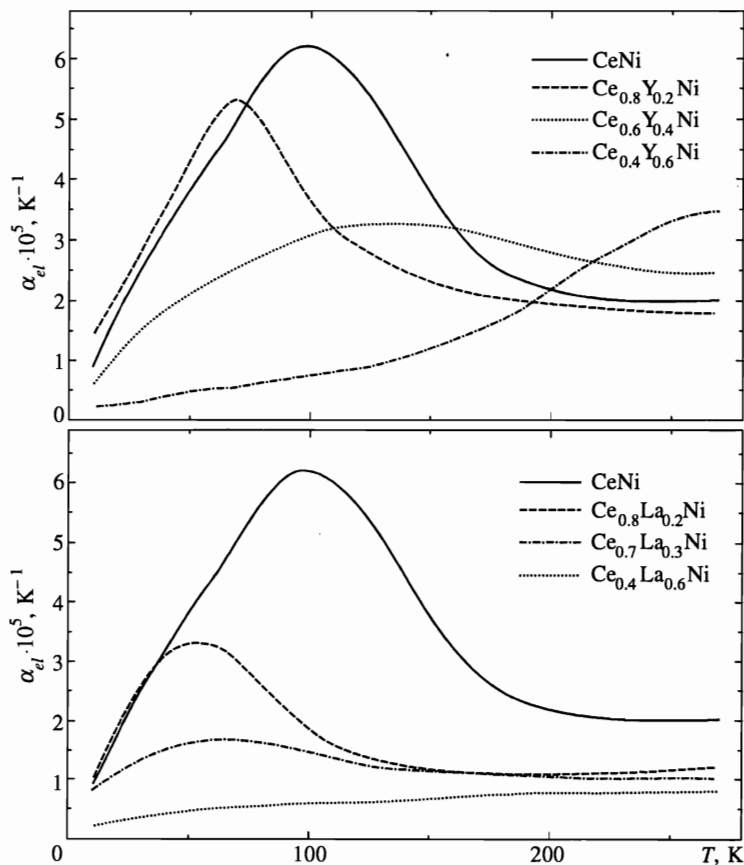


Рис. 1. Температурная зависимость электронной составляющей коэффициента термического расширения для соединений $Ce_{1-x}Y_xNi$ и $Ce_{1-x}La_xNi$

чина максимума в электронной компоненте выпадает из наблюдаемой систематической зависимости от x : его положение оказалось при более высокой температуре и с большим значением амплитуды α_{el} , чем даже для образца $Ce_{0.8}Y_{0.2}Ni$ (рис. 1a), имеющего меньшие значения $R(Re-Ni)$. Это обстоятельство, возможно, связано с появлением дополнительного вклада в коэффициент термического расширения при низких температурах от взаимодействия Ce-Ce в решетке с промежуточной валентностью при формировании основного состояния ионов церия. Это взаимодействие может влиять и на межионные расстояния в регулярной по ионам Ce редкоземельной подрешетке и подавляется при разупорядочении при замещении.

На основании данных по зависимости валентного состояния от $R(Re-Ni)$ были определены составы образцов для определения параметров потенциала КЭП и изготовлены поликристаллические образцы $Nd_xCe_{1-x}Ni$ ($x = 0.1; 0.3$), в которых ионы Ce находятся в состоянии с промежуточной валентностью, и $Nd_{0.1}La_{0.5}Ce_{0.4}Ni$, в котором ионы церия находятся в кондо-режиме. Для определения влияния изменения параметров решетки на потенциал КЭП в месте расположения редкоземельных ионов использовались образцы $Nd_{0.1}La_{0.5}Y_{0.4}Ni$ и $Nd_{0.3}La_{0.7}Ni$, которые не содержат ионов церия.

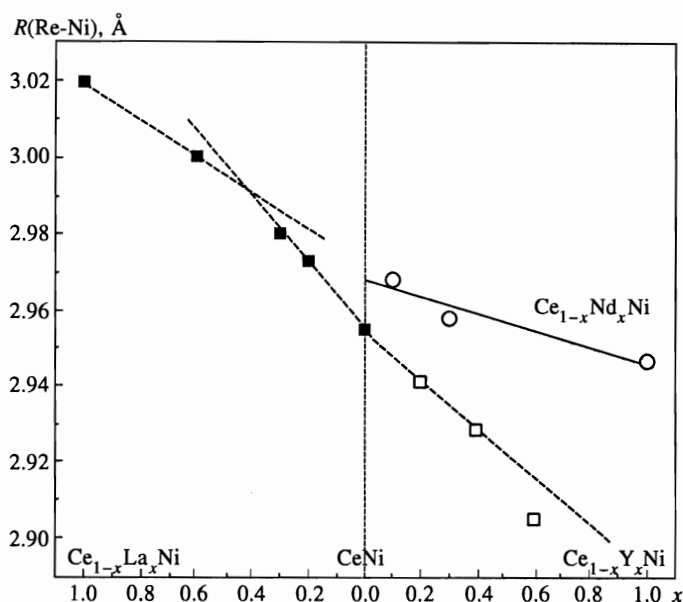


Рис. 2. Концентрационные зависимости расстояний $R(\text{Re-Ni})$ для соединений $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (■), $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}$ (□) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}$ (○), полученные при комнатной температуре. Погрешность измерений меньше размеров символов. Штриховые линии проведены на глаз. Сплошная линия — правило Вегарда для соединений $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}$ при $x > 0$

Поликристаллические образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ ($x = 0.5; 0.8$) были использованы те же, что и в работе [8]. Все поликристаллические образцы были приготовлены в дуговой печи в атмосфере аргона. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что полученные соединения имеют орторомбическую структуру типа CгV. Количество других фаз составляло менее 3%. Массы поликристаллических образцов, использованных в нейтронных измерениях, варьировались в зависимости от концентрации церия и составляли от 60 и до 120 г.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на образцах, содержащих ионы Nd, проводились на трехосных спектрометрах 4F2 и 2Т, установленных на источниках холодных (4F2) и тепловых (2Т) нейтронов на реакторе Орфей (LLB, Сакле), а также на спектрометре по времени пролета MIBEMOL (LLB, Сакле).

Измерения на трехосных спектрометрах проводились методом $Q = \text{const}$ при $E_f = 8.05$ мэВ на 4F2 и $E_f = 14.7$ мэВ для 2Т. В качестве монохроматора и анализатора использовался пирографит (отражение (002)), с помощью пирографитового фильтра подавлялись высшие порядки отражения. Энергетическое разрешение, полученное по ширине на полувысоте упругого пика, составляло $\delta E = 0.44$ мэВ (4F2) и $\delta E = 0.9$ мэВ (2Т). Исследовались интервалы переданных энергий 0–14 мэВ при температурах 1.8–160 К (4F) и 0–30 мэВ при температурах 12–80 К (2Т). Значения переданного импульса нейтронов варьировались от 0.9 до 5 \AA^{-1} . Для образца $\text{Nd}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ni}$ положение уровня с $E \cong 15$ мэВ было определено из измерений на спектрометре по времени пролета с обратной геометрией КДСОГ-М (ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) при температуре $T = 10$ К.

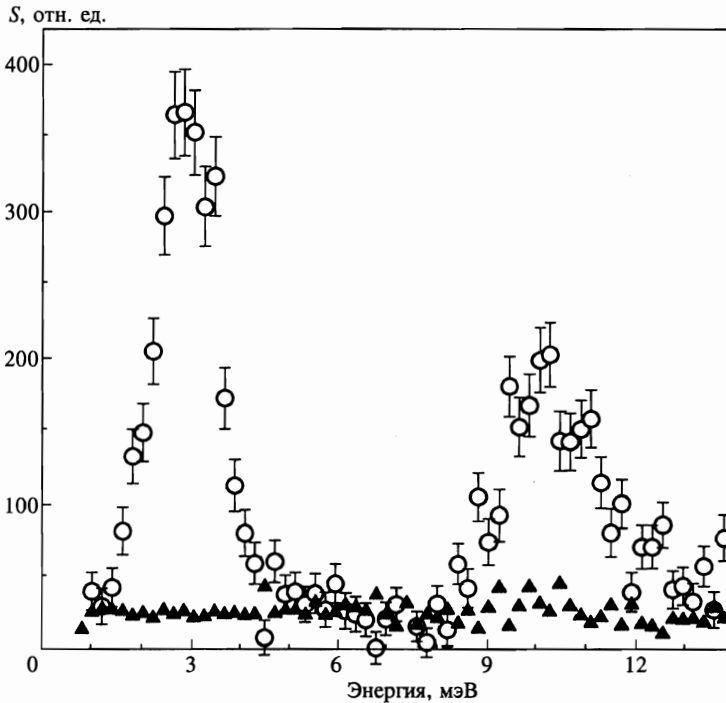


Рис. 3. Магнитная (кружки) и фонная (треугольники) компоненты спектра неупругого рассеяния нейтронов образца $\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$. Измерения проводились при $T = 5.8$ К на спектрометре 4F2 методом $Q = \text{const}$ при $Q = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$

Низкоэнергетическая часть спектра неупругого рассеяния нейтронов для образца $\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$ была исследована на спектрометре по времени пролета MIBEMOL при фиксированной энергии падающих нейтронов $E_i = 3.27$ мэВ при температурах 15 и 45 К. Энергетическое разрешение при $E = 0$ составляло 0.16 мэВ.

Разделение спектров неупругого рассеяния нейтронов на магнитную и фонную компоненты осуществлялось на основе различной зависимости интенсивности магнитного и ядерного рассеяния от величины переданного импульса Q . Для магнитной компоненты зависимость интенсивности от Q моделировалась формфактором для ионов Nd^{3+} [15], для фонной использовался квадратичный закон $S(Q) \sim Q^2$. Анализировались спектры неупругого рассеяния нейтронов, соответствующие малым ($0.9\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$) и большим ($4\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$) величинам переданного импульса. Корректность процедуры была подтверждена совпадением в пределах экспериментальных погрешностей рассчитанных и измеренных спектров для промежуточных значений Q . Подробно процедура выделения магнитной компоненты описана в [7]. На рис. 3 приведен спектр неупругого рассеяния нейтронов для $\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$, измеренный на спектрометре 4F2 при $Q = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$, на котором представлены отдельно магнитный и фонный вклады. Было установлено, что при малых Q и низких температурах ($T < 60$ К) доля фонной компоненты в спектрах неупругого рассеяния нейтронов не превышала 10%.

Для определения схемы уровней КЭП ионов церия, когда они находятся в состоянии с локализованной $4f$ -оболочкой, были использованы результаты измерений на

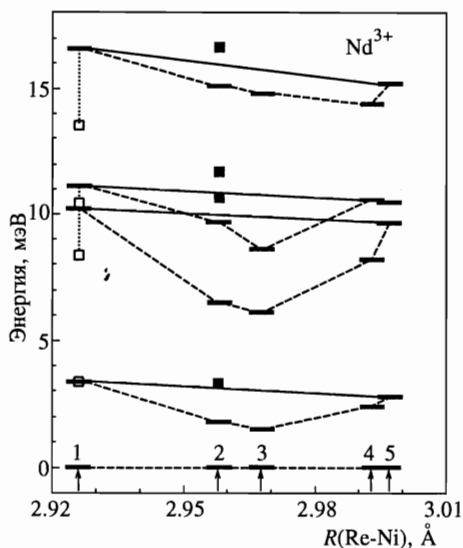


Рис. 4. Экспериментально определенные схемы расщепления $4f$ -уровней ионов Nd^{3+} в соединениях типа ReNi в зависимости от расстояния между редкоземельным ионом и ближайшими ионами Ni ($R(\text{Re-Ni})$) (1 — $\text{Nd}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}$; 2 — $\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}$; 3 — $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}$; 4 — $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$; 5 — $\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$). Сплошная линия — изменение положений уровней $4f$ -электронов в зависимости от расстояния $R(\text{Re-Ni})$ — получена путем интерполяции. Символы ■ и □ соответствуют результатам расчетов (см. текст). Штриховые линии проведены на глаз

образцах $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ ($x = 0.5, 0.8$). Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов для $x = 0.5$ при температурах 12, 50, 100 и 150 К были проведены на спектрометре по времени пролета НЕТ (ISIS, RAL) с падающей энергией нейтронов $E_i = 80$ мэВ [16]. Методика выделения магнитной составляющей аналогична процедуре, описанной в [8]. Экспериментальные данные для образца $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}$ приведены в [8].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Параметры потенциала КЭП в $\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x}\text{Ni}$

Потенциал КЭП в месте расположения ионов неодима в орторомбических соединениях типа ReNi с точечной группой симметрии C_{2v} описывается в рамках феноменологического подхода при помощи гамильтониана с девятью независимыми параметрами. Для определения параметров гамильтониана КЭП была использована параметризация, предложенная в работе [17]:

$$H_{cf} = W \sum_{nm} x_{nm} \hat{O}_n^m,$$

где $\hat{O}_n^m = \hat{O}_n^m / F_{nm}$, \hat{O}_n^m — операторы Стивенса [18], значения нормировочных множителей F_{nm} протабулированы в [17]. Параметр W является масштабным множителем. Параметры КЭП x_{nm} связаны соотношением $\sum |x_{nm}| = 1$.

В рассматриваемом случае для определения значений параметров потенциала КЭП необходимо получить экспериментальные данные, содержащие не менее девяти независимых параметров, таких как энергетические положения пиков и их интенсивности. Ионы Nd^{3+} имеют полный угловой момент $J = 9/2$, т.е. основной мультиплет имеет кратность вырождения, равную $2J + 1 = 10$. Взаимодействие f -оболочки с КЭП может понизить кратность вырождения до двукратной. Таким образом, основной J -мультиплет $4f$ -оболочки в соединении NdNi расщепляется на 5 уровней (дублетов). Измерение

спектров неупругого рассеяния нейтронов при низких температурах позволяет измерить переходы только с основного состояния на все возбужденные уровни основного мультиплетта и, тем самым, непосредственно получить схему расщепления $4f$ -уровня Nd^{3+} . Полученные схемы $4f$ -уровней ионов Nd для всех исследованных образцов представлены на рис. 4 в зависимости от расстояния $R(\text{Re-Ni})$ между редкоземельным и ближайшими к нему ионами Ni. На этом же рисунке представлены результаты расчета энергий уровней $4f$ -электронов ионов Nd^{3+} для двух расстояний из тех, для которых существуют и экспериментальные данные. Расчет параметров КЭП и энергий уровней проводился по соотношениям суперпозиционной модели КЭП [19], учитывающим зависимости геометрических координационных факторов от параметров решетки. В качестве исходных были взяты параметры КЭП, полученные из экспериментальных данных, для образца $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$ (схема 5 на рис. 4). Для изменений межионных расстояний порядка 50% от максимального изменения в нашей серии экспериментов расчетная схема уровней (квадраты на рис. 4) находится в хорошем согласии с линейной интерполяцией (сплошная линия на рис. 3) между экспериментально полученными схемами уровней. При дальнейшем изменении межионных расстояний расчетные положения уровней начинают существенно отличаться от экспериментальных. В связи с этим в качестве зависимости, связывающей параметры КЭП и межионные расстояния, использовалась линейная интерполяция экспериментальных результатов для образцов $Nd_x(\text{La}, Y)_{1-x}Ni$.

Из приведенных на рис. 4 результатов следует, что при уменьшении расстояния $R(\text{Re-Ni})$ расщепление $4f$ -оболочки для ионов Nd^{3+} в соединениях, не содержащих ионов церия («нормальная» матрица, на рис. 4 — схемы 1 и 5), увеличивается. В соединениях, содержащих ионы церия, наблюдаемые изменения энергетических положений имеют противоположную тенденцию. В соединении $Nd_{0,1}Ce_{0,4}La_{0,5}Ni$, в котором церий имеет локализованную f -оболочку (кондо-режим) (на рис. 4 — схема 4), наблюдается лишь незначительное уменьшение величины расщепления. В то же время для соединений, содержащих ионы с промежуточной валентностью Ce (на рис. 4 — схемы 2 и 3), уменьшение энергий уровней существенно больше.

Обращает на себя внимание нелинейность зависимости $R(\text{Re-Ni})$ для $Ce_{1-x}Nd_xNi$ от x в области малых x (рис. 2). Замещение 10% Ce на Nd приводит к увеличению $R(\text{Re-Ni})$ в сравнении с $CeNi$. В то же время при дальнейшем росте x от 0.1 до 0.3, как и следует ожидать из сравнения ближайших расстояний $R(\text{Nd-Ni}) = 2.947$ и $R(\text{Ce-Ni}) = 2.955 \text{ \AA}$, расстояние $R(\text{Re-Ni})$ уменьшается с ростом x , т.е. решетка $CeNi$ имеет заметно меньшие параметры, чем можно было ожидать из экстраполяции $x = 0$ значений $R(\text{Re-Ni})$ для образцов, содержащих ионы неодима. Аномалия в концентрационной зависимости расстояния до ближайших ионов Ni, наблюдаемая в чистом $CeNi$, согласуется с «немонотонностью» данных по электронной составляющей коэффициента термического расширения (рис. 1): по-видимому, в упорядоченной редкоземельной подрешетке присутствует дополнительное взаимодействие, которое, вероятно, и является причиной наблюдаемых эффектов. С этим же явлением дополнительного взаимодействия, по-видимому, связано также более сильное отклонение схемы уровней для образца с $x = 0.1$ от интерполяционной зависимости по сравнению с результатами для $x = 0.3$ (3 и 2 на рис. 4 соответственно).

Из низкотемпературных измерений спектров неупругого рассеяния нейтронов (т.е. когда заселено только основное состояние) можно получить восемь независимых параметров: энергии четырех возбужденных уровней и четыре значения отношений интенсивностей для переходов из основного состояния. Дополнительные параметры мо-

гут быть получены при измерении интенсивностей переходов между возбужденными уровнями $4f$ -электронов, которые заселяются по мере повышения температуры. Так, например, проведенные измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов образца $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$ в интервале температур 5–160 К дали возможность определить значения 9 независимых экспериментальных параметров: энергии всех возбужденных уровней (рис. 4) и отношения интенсивностей для пяти переходов (см. табл. 1 для $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$). (Интенсивность перехода с основного на первый возбужденный уровень использовалась для привязки измерений, проведенных на разных спектрометрах.) А для образцов с ионами Nd в цериевой матрице ($Nd_{0,3}Ce_{0,7}Ni$ и $Nd_{0,1}Ce_{0,9}Ni$) были определены значения 10 независимых экспериментальных параметров — энергии всех возбужденных уровней (рис. 4) и отношения интенсивностей для шести переходов (для $Nd_{0,3}Ce_{0,7}Ni$ данные приведены в табл. 1). Таким образом, для образцов с примесными ионами в лантановой и цериевой матрицах была получена экспериментальная информация, которой оказалось достаточно для однозначного определения параметров гамилтониана КЭП. Первоначально были восстановлены параметры КЭП для соединений $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$, $Nd_{0,3}Ce_{0,7}Ni$ и $Nd_{0,1}Ce_{0,9}Ni$. Процедура расчета параметров КЭП, основанная на полном переборе в пространстве параметров КЭП, подробно описана в [20, 21]. Для остальных исследованных образцов значения параметров КЭП были получены при использовании параметров КЭП соединения $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$ как стартового набора параметров в процедуре локальной минимизации [20]. Перебор в пространстве всех возможных значений параметров КЭП показал, что существует единственный набор параметров, адекватный имеющейся экспериментальной информации для каждого из исследованных образцов. Итоговые значения параметров потенциала КЭП в параметризации по Вальтеру [17] для всех изученных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Экспериментально определенные значения отношений (с относительной точностью примерно 30%) квадратов модулей матричных элементов переходов между уровнями КЭП $|i\rangle$ и $|j\rangle$ к значению вероятности перехода между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ ($| \langle j | J_{\perp} | i \rangle |^2 / | \langle 2 | J_{\perp} | 1 \rangle |^2$) для $Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$ и $Nd_{0,3}Ce_{0,7}Ni$

$Nd_{0,3}La_{0,7}Ni$					$Nd_{0,3}Ce_{0,7}Ni$						
i/j	1	2	3	4	5	i/j	1	2	3	4	5
1	4.6	1	0.61	0.30	1.1	1	—	1	0.1	0.58	0.38
2		—	0.85	< 0.1	0.44	2		—	< 0.15	< 0.15	0.36
3			—	< 0.2	< 0.2	3			—	0.62	0.70
4				—	< 0.4	4				—	1.02
5					—	5					—

4.2. Схема уровней Ce в $Ce_{1-x}La_xNi$

На рис. 5 представлены результаты измерений температурной зависимости магнитной компоненты неупругого рассеяния нейтронов на образце $Ce_{0,5}La_{0,5}Ni$. В отличие от

Таблица 2

Значения ближайших расстояний между редкоземельными ионами и Ni ($R(\text{Re-Ni})$, $\Delta R \cong \pm 0.001 \text{ \AA}$) и параметров КЭП в параметризации по Вальтеру [17] для исследованных образцов: W ($\Delta W \cong \pm 0.02 \text{ мэВ}$) и x_{nm} ($\Delta x_{nm} \cong \pm 0.015$)

	$\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$	$\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}$	$\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}$	$\text{Nd}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}$	$\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$
$R(\text{Re-Ni}), \text{ \AA}$	2.997	2.968	2.958	2.926	2.992
$W, \text{ мэВ}$	0.49	0.56	0.60	0.52	0.46
x_{20}	0.225	0.165	0.152	0.191	0.226
x_{22}	0.066	0.199	0.205	0.029	0.056
x_{40}	0.020	-0.101	-0.091	0.013	0.013
x_{42}	-0.049	-0.020	-0.029	-0.060	-0.042
x_{44}	0.069	0.030	0.048	0.067	0.021
x_{60}	-0.394	-0.292	-0.276	-0.356	-0.400
x_{62}	-0.043	-0.040	-0.048	-0.016	-0.061
x_{64}	-0.057	-0.081	-0.087	-0.061	-0.098
x_{66}	0.080	-0.072	-0.064	0.228	0.072

измерений, проведенных при $T = 12 \text{ К}$ [8], в нейтронных спектрах с повышением температуры более отчетливо наблюдаются два пика с большими, чем в $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}$, ширинами. Наблюдаемые пики можно связать с переходами между уровнями КЭП. Аппроксимация спектров с помощью двух неупругих и одной квазиупругой лоренцевских функций дает энергии этих пиков: $E \approx 9 \text{ мэВ}$ ($\Gamma/2 \sim 5 \text{ мэВ}$) и 18 мэВ ($\Gamma/2 \sim 10 \text{ мэВ}$). При низкой температуре, когда заселено только основное состояние, эти пики соответствуют двум переходам из основного состояния, что позволяет непосредственно определить схему уровней КЭП $4f$ -электронов ионов церия в этом соединении.

Следует обратить внимание на то, что повышение температуры должно приводить к заселению первого возбужденного уровня, т. е. сопровождаться уменьшением интенсивности переходов с основного состояния и увеличением интенсивности перехода с первого возбужденного состояния ($E \approx 9 \text{ мэВ}$). Энергия этого перехода приблизительно равна энергии перехода с основного на первый возбужденный уровень. Иными словами, пик при $E \approx 18 \text{ мэВ}$ с увеличением температуры должен уменьшаться, а пик с $E \approx 9 \text{ мэВ}$ может изменяться произвольно, так как его интенсивность определяется соотношением матричных элементов двух переходов, дающих вклад в этот пик при промежуточных температурах. На рис. 6б приведены температурная зависимость интенсивности пика с $E \approx 18 \text{ мэВ}$ и расчет изменения интенсивности в одноионном приближении, обусловленного температурной заселенностью основного состояния. Для удобства сравнения данные приведены в относительных единицах и привязаны по значениям при $T = 150 \text{ К}$. Как видно из рисунка, при уменьшении температуры ин-

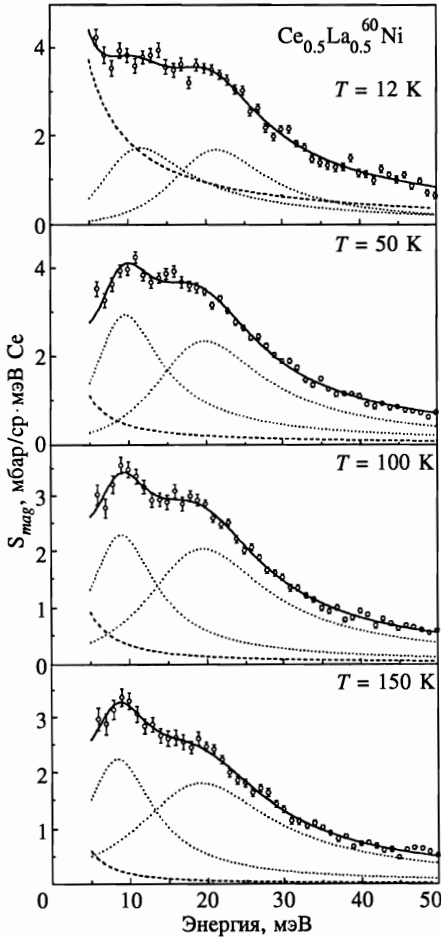


Рис. 5. Магнитная компонента неупругого рассеяния нейтронов на образце $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{60}$, измеренная в интервале температур 12–150 К. Линии — аппроксимация спектров с помощью двух неупругих (пунктир) и квазиупругой (штриховая линия) лоренцевских функций и их сумма (сплошная линия)

тенсивность наблюдаемого экспериментально перехода не увеличивается, как следует из расчета, а остается постоянной и при $T < 50$ К даже уменьшается. Кроме того, в этом же температурном интервале происходит заметное увеличение энергий переходов (рис. 6а). Похожее изменение спектра магнитных возбуждений ионов церия при понижении температуры наблюдалось для тяжелофермионного соединения CeAl_3 [22] и интерпретировалось как следствие формирования кондовского основного состояния при понижении температуры. В соединении $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$, в котором ионы церия находятся в кондо-режиме, по-видимому, также при понижении температуры формируется новое синглетное основное состояние и, соответственно, трансформируется спектр возбуждений $4f$ -электронов.

При уменьшении $R(\text{Re-Ni})$ с увеличением концентрации Ce в соединениях $(\text{Ce,La})\text{Ni}$ происходит увеличение энергии гибридизации. Сравнение полученных схем уровней для образцов $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$ (0–9–18 мэВ при $T \geq 50$ К) и $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}$ (0–7–15 мэВ) [8] показывает, что при увеличении энергии гибридизации наблюдается увеличение энергии расщепления уровней $4f$ -электронов и уширение переходов между этими

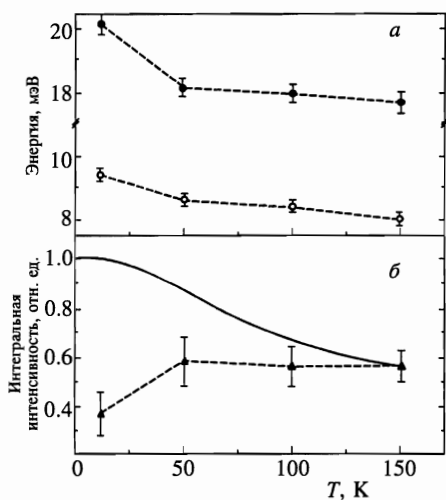


Рис. 6

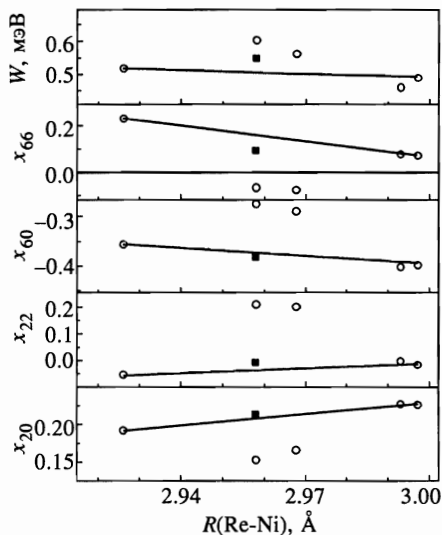


Рис. 7

Рис. 6. а) Температурная зависимость энергии неупругих пиков в спектрах магнитной составляющей неупругого рассеяния нейтронов на образце $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$. (Линии проведены на глаз.) б) Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности неупругого пика с $E \approx 18$ мэВ: сплошная линия — расчет изменения заселенности основного состояния на основе схемы уровней ионов церия; треугольники — экспериментальные данные (штриховая линия проведена на глаз)

Рис. 7. Зависимость значений W и параметров КЭП x_{20}, x_{22}, x_{60} и x_{66} , полученных из экспериментальных данных, от расстояния $R(\text{Re-Ni})$ для $\text{Nd}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}$, $\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}$, $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}$, $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$ и $\text{Nd}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}$ (см. рис. 4). Квадраты (■) — результаты расчета (см. текст)

уровнями. Следует отметить, что увеличение энергии гибридизации приводит и к увеличению температуры максимума для коэффициента термического расширения (рис. 1), что согласуется с представлениями о связи положения максимума с энергией гибридизации [13].

4.3. Влияние состояния с промежуточной валентностью на расщепление уровней и параметры потенциала

На рис. 7 приведены некоторые из параметров потенциала КЭП, которые имеют относительно большие значения и в то же время оказались наиболее чувствительными к делокализации $4f$ -электронов. Все значения параметров КЭП, полученные для соединения с ионами церия, находящимися в кондо-режиме, хорошо совпадают с величинами, полученными из интерполяции параметров КЭП, полученных для «нормальной» матрицы (см. 3.1). Исключение составляет лишь значение W , которое несколько меньше. Для матрицы с промежуточной валентностью отклонение всех приведенных параметров значительно, что свидетельствует о заметном зарядовом перераспределении при частичной делокализации $4f$ -электронов ионов церия в режиме промежуточной ва-

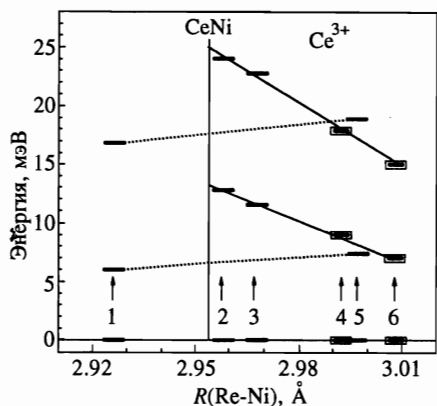


Рис. 8. Схемы расщепления $4f$ -уровней ионов Ce^{3+} в КЭП, полученные из измерений спектров неупругого рассеяния нейтронов непосредственно на ионах Ce ($Ce_{1-x}La_xNi$; 4 — $x = 0.5$, 6 — $x = 0.8$) и на основе расчета по экспериментально определенным из измерений на парамагнитной метке Nd параметрам КЭП в ReNi (1 — $Nd_{0.1}La_{0.5}Y_{0.4}Ni$; 2 — $Nd_{0.3}Ce_{0.7}Ni$; 3 — $Nd_{0.1}Ce_{0.9}Ni$; 5 — $Nd_{0.3}La_{0.7}Ni$) в зависимости от расстояния между редкоземельным ионом и ближайшими ионами Ni ($R(Re-Ni)$). Сплошная линия — экстраполяция положений уровней $4f$ -электронов ионов Ce^{3+} в зависимости от расстояния $R(Re-Ni)$ по данным для образцов 4 и 6. Пунктир — интерполяционная зависимость положения $4f$ -уровня в зависимости от $R(Re-Ni)$ в «нормальной» матрице. Сплошная вертикальная линия показывает значение $R(Re-Ni)$ для CeNi

лентности. Обращает на себя внимание тот факт, что, как и в измерениях на другом соединении с промежуточной валентностью $CeNi_5$ [23], заметно изменились параметры шестого порядка для потенциала КЭП в месте расположения парамагнитной метки, вклад в которые могут вносить лишь электроны с орбитальным моментом $l \geq 3$. Таким моментом в исследованных соединениях обладают лишь f -электроны, и эти изменения указывают либо на частичную делокализацию этих электронов, либо на формирование (в результате гибридизации f -электронов с состояниями в зоне проводимости) нового распределения электронной плотности с симметрией f -типа из электронных волновых функций (например d -, p -типа) более низкой симметрии.

В гамильтониане КЭП для ионов церия, у которого полный момент $J = 5/2$, присутствуют пять независимых членов. Для определения этих параметров только на основе измерений спектров неупругого рассеяния на ионах Ce в CeNi необходимо определить не менее пяти независимых величин, характеризующих расщепление основного мультиплета в КЭП (энергии уровней, вероятности переходов между ними). В принципе, необходимое количество параметров спектра CeNi может быть получено. Однако в данной ситуации, когда ширины переходов сравнимы с энергией уровней, а энергии переходов с основного на первое возбужденное и между возбужденными состояниями примерно равны, непосредственно получить интенсивность переходов с разумной точностью достаточно трудно. Кроме того, в гамильтониане КЭП для ионов церия отсутствуют члены шестого порядка, что не позволяет непосредственно сравнить параметры потенциала КЭП, полученные из измерений на ионах Nd и Ce. В связи с этим для сравнения данных о потенциале КЭП, полученных разными способами, был проведен расчет схемы расщепления $4f$ -уровня ионов церия в CeNi по полученным из измерений на ионах неодима параметрам КЭП в ReNi. Эти результаты, а также результаты непосредственных измерений положений уровней ионов Ce приведены на рис. 8. Из сравнения полученных схем расщепления видно, что зависимости энергий возбужденных уровней от межионных расстояний, полученные двумя способами, хорошо согла-

суются между собой. На основе этого факта можно сделать заключение, что параметры потенциала КЭП, определенные на основе измерений на парамагнитной метке (Nd), дают реалистическую оценку КЭП в ReNi.

Как следует из результатов расчета схемы уровней КЭП ионов Се, выполненного на основе измерений парамагнитной метки Nd (рис. 8), при уменьшении $R(\text{Re-Ni})$, т. е. с увеличением степени гибридизации $4f$ -электронов ионов Се в матрице ReNi, изменение потенциала КЭП проявляется в увеличении энергий уровней КЭП. Такая же тенденция прослеживается и в результатах, полученных при измерении непосредственно на ионах Се (рис. 8), т. е. оба рассматриваемых подхода в определении потенциала КЭП дают идентичные результаты. В то же время, в матрице, не содержащей ионов церия (образец 1), уменьшение расстояния Re - Ni приводит к незначительному уменьшению расчетных энергий уровней КЭП для ионов церия. Можно сделать вывод, что гибридизация $4f$ -электронов с электронами проводимости в соединениях с промежуточной валентностью вносит существенный дополнительный вклад в энергетическое расщепление основного мультиплета $4f$ -оболочки ионов церия.

Сравнение параметров потенциала КЭП, полученных ранее с помощью примесной Pt-метки [21], с результатами данной работы показывает качественное совпадение полученных данных: в кондо-режиме происходит лишь незначительное изменение масштабного множителя W , а в состоянии с промежуточной валентностью наряду с изменением W происходит заметное изменение ряда параметров КЭП, прежде всего, параметров шестого порядка. Расчет схемы уровней Се на основе параметров КЭП в ReNi, полученных из измерений с помощью Pt-метки, также приводит к увеличению энергий расщепления уровней КЭП ионов Се при переходе от кондо-режима к режиму с промежуточной валентностью. Однако значения энергий уровней КЭП ионов церия оказываются приблизительно в два раза ниже, чем полученные в данной работе. Заметное различие параметров КЭП, восстановленных из спектра неупругого рассеяния нейтронов на ионах Pt и Nd, присутствует и для других никелевых соединений, в частности для ReNi₅ [24, 25]. Возможно, различие результатов, полученных на ионах Pt и Nd, связано с заметным возмущением электронной подсистемы ионами Pt, которые могут быть близки к валентнонестабильному состоянию. Поэтому использование ионов Pt в качестве парамагнитной метки не всегда дает возможность получать количественную информацию о потенциале КЭП.

Экстраполяция энергетических положений возбужденных уровней ионов Се в зависимости от расстояния Re-Ni позволяет оценить возможную схему расщепления церия в матрице CeNi в случае, если ионы церия имели бы локализованную $4f$ -оболочку: 0; ~ 14 ; ~ 25 мэВ. На основе результатов измерений теплоемкости и магнитной восприимчивости в CeNi была оценена $T_K \sim 120\text{--}150$ К [9, 10]. Если использовать эмпирическую связь максимума в магнитной составляющей спектра неупругого рассеяния нейтронов ($E \approx 45$ мэВ [8]) с температурой Кондо, определенной из термодинамических характеристик [26, 27], то получается величина близкая к $T_K \approx 130$ К. Величина T_K оказывается приблизительно равной энергии первого возбужденного уровня КЭП. Таким образом, как и в случае с CeNiSn, масштаб энергии взаимодействия $4f$ -электронов с КЭП в CeNi оказывается близким к энергии гибридизации с электронами проводимости, и ни одно из этих взаимодействий не может быть исключено из рассмотрения при анализе формирования основного состояния иона Се, т. е. потенциал КЭП, по-видимому, играет существенную роль в формировании основного состояния f -оболочки в соединении CeNi. Можно предположить, что именно близость энергии

гибридизации и величины расщепления $4f$ -уровня в КЭП приводит к возникновению новых, специфических спектров магнитных возбуждений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования потенциала КЭП в соединениях на основе ReNi позволили оценить возможную величину расщепления $4f$ -оболочки ионов церия в соединении CeNi с промежуточной валентностью, которая оказалась соизмерима с температурой Кондо. Схемы уровней КЭП $4f$ -электронов ионов Ce получены как с помощью экстраполяции данных из спектров неупругого рассеяния нейтронов на ионах церия с почти целочисленной заселенностью f -оболочки в соединениях вблизи перехода в состояние с промежуточной валентностью, так и из расчета по параметрам КЭП, восстановленным из экспериментальных данных для примесных ионов Nd в валентнонеустойчивых соединениях на основе CeNi . Хорошее согласие результатов подтверждает применимость метода парамагнитной метки для получения реалистической оценки величины потенциала КЭП в соединениях с промежуточной валентностью. Следует отметить, что, как и в случае соединения CeNi_5 [23], в CeNi обнаружено существенное изменение параметров КЭП шестого порядка, определяемых в основном электронами с симметрией волновой функции, соответствующей f -электронам.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить А. С. Мищенко, К. А. Кикоина и Ю. М. Кагана за поддержку и полезные обсуждения, Е. А. Горемычкина и А. Ю. Музычку за помощь в проведении измерений. П. А. Алексеев и Е. С. Клементьев благодарят Лабораторию Л. Бриллюэна (LLB, Франция) за содействие при проведении нейтронных измерений, В. Н. Л. и И. П. С. признательны администрации Лаборатории Резерфорда (RAL, Англия) за предоставленную возможность проведения эксперимента на спектрометре HET. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-04734) и Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред».

Литература

1. M. Loewenhaupt and K. H. Fischer, *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earth*, **16**, 2 (1993).
2. T. E. Mason, G. Aeppli, A. P. Ramirez et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 490 (1992).
3. A. Severing, J. D. Thompson, P. C. Confield et al., *Phys. Rev. B* **44**(13), 6832 (1991).
4. A. J. Fedro and S. K. Sinha, in *Valence Fluctuations in Solids*, ed. by L. M. Falikov, W. Hanke, and M. P. Maple, North-Holland, Amsterdam (1981), p. 329.
5. D. L. Huber, *Phys. Rev. B* **28**(2), 860 (1983).
6. Yu. Kagan, K. A. Kikoin, and A. S. Mishchenko, *Phys. Rev. B* **55**(18), 12348 (1997).
7. П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, В. Н. Лазуков и др., *ЖЭТФ* **106**, 1228 (1996).
8. V. N. Lazukov, P. A. Alekseev, E. S. Clementyev et al., *Europhys. Lett.* **33**(2), 141 (1996).
9. D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, *J. Less Comm. Met.* **94**, 165 (1983).
10. Y. Isikawa, K. Mori, T. Mizushima, et al., *J. Mag. Mag. Mat.* **70**, 385 (1987).
11. В. А. Шабуров, Ю. П. Смирнов, А. Е. Совестьнов и др., *Письма в ЖЭТФ* **41**(5), 213 (1985).
12. D. Gignoux, C. Vettier, and J. Voiron, *J. Mag. Mag. Mat.* **70**, 388, (1987).

13. E. Muller-Hartmann, Sol. St. Comm. **31**, 113 (1979).
14. P. A. Alekseev, E. S. Clementyev, V. N. Lazukov et al., The Physics of Metals and Metallography **77**(6), 611 (1994).
15. M. Blume, A. J. Freeman, and R. E. Watson, J. Chem. Phys. **37**, 1245 (1962).
16. P. A. Alekseev, V. N. Lazukov, R. Osborn et al., RAL Annual Report, ISIS 95, A50 (1995).
17. U. Walter, J. Phys. Chem. Sol. **45**, 401 (1984).
18. K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A **65**(3), 209 (1952).
19. D. J. Newman and B. Ng, Rep. Prog. Phys. **62**, 699 (1989).
20. E. С. Клементьев, Препринт ИАЭ 5822/9 (1994).
21. П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, В. Н. Лазуков и др., Письма в ЖЭТФ **63**(12), 947 (1996).
22. P. A. Alekseev, W. Buhner, V. N. Lazukov et al., Physica B **217**, 241 (1996).
23. P. A. Alekseev, V. N. Lazukov, A. Yu. Romyantsev et al., J. Mag. Mag. Mat. **75**, 323 (1988).
24. P. A. Alekseev, A. Andreeff, H. Griessman et al., Phys. Stat. Sol. (b) **27**, 87 (1980).
25. Е. А. Горемычкин, Э. Мюле, И. Натканец и др., Препринт ОИЯИ Р14-84-632 (1984).
26. A. P. Murani, R. Raphael, Z. A. Bowden et al., Phys. Rev. B **53**, 8188 (1996).
27. A. P. Murani, *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, ed. by L. Gupta and S. K. Malic, (Plenum Press) (1987).