

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

14-96-236

M-898

На правах рукописи  
УДК 538.955

МУЗЫЧКА  
Андрей Юрьевич

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
В СОЕДИНЕНИЯХ RE—TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>  
(RE — РЕДКАЯ ЗЕМЛЯ,  
TR — ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ):  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ  
НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 1996

Работа выполнена в научно-экспериментальном отделе физики конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук Горемычкин Е.А.

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук, профессор Плакида Н.М.

- кандидат физико-математических наук Никифоров В.Н.

Ведущая организация - Российский научный центр "Курчатовский институт", Институт сверхпроводимости и физики твердого тела.

Защита / состоится 20 Октября 1996 г. на заседании специализированного совета Д 047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (141980, Московская обл., г.Дубна, ОИЯИ)

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан 20 Октября 1996 г.

Ученый секретарь специализированного совета /

А.Г.Попеко

## Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. На данный момент наиболее сложной проблемой теории Кондо-систем является адекватный учет кристаллического поля (КП). Дискуссионным также является вопрос влияния гибридизации на КП. Таким образом, любые экспериментальные данные, тем или иным образом проливающие свет на роль КП в сильно коррелированных  $k$ - $f$  системах, являются весьма актуальными для понимания физики этих систем.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование методом неупругого рассеяния тепловых нейтронов (НРТН) влияния гибридизационного взаимодействия на КП и выделение связанного с гибридизацией вклада в эффективный потенциал КП ряда соединений RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (RE - редкая земля, TR - переходный металл).

Научная новизна исследований заключается в следующем:

1. Определены параметры КП у широкого по физическим свойствам спектра соединений: от антиферромагнитных соединений ряда до соединения с промежуточной валентностью (СПВ) YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Всего исследовано девять соединений.

2. Доказана адекватность модели эффективного одночастичного потенциала КП для описания свойств сильно коррелированных  $k$ - $f$  систем вплоть до СПВ и выделен гибридизационный вклад в КП исследуемого ряда соединений. При этом впервые наглядно показано наличие сильной гибридизации в антиферромагнитных соединениях, содержащих Pr и Nd.

3. Впервые получены доказательства того, что в данных тройных соединениях ситуация в начале ряда редких земель (РЗ), т.е. при РЗ-ионе (РЗИ) с одним  $f$ -электроном на  $4f$ -оболочке (Ce), отлична от ситуации в конце ряда (Yb, вместо одного электрона - одна дырка на  $f$ -оболочке); если в первом случае сильное гибридизационное взаимодействие возникает между  $f$ -электронами и  $p$ -электронами Si, то во втором случае гибридизация имеет место между  $f$ -дыркой и электронами Cu.

4. Получены доказательства существования квадрупольного Кондо-эффекта в антиферромагнитном соединении PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

5. Впервые наблюдался эффект подавления гибридизационного взаимодействия за счет взаимодействия квадруполь РЗ с градиентом КП в антиферромагнитном соединении  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$ .

Практическая ценность работы заключается в том, что наглядно продемонстрирована роль КП как инструмента исследования гибридизационного взаимодействия.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались на двух семинарах в отделе физики конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. Франка (Дубна, 1994, 1995); I советско-французском семинаре по сильно коррелированным электронным системам (Париж, 1991); XXX совещании по физике низких температур (Дубна, 1994); III российско-французском семинаре по сильно коррелированным электронным системам (Гренобль, 1995); XIII совещании по использованию нейтронов в физике твердого тела (Санкт-Петербург, 1995).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Она содержит 163 страницы машинописного текста, включая 69 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 133 ссылок.

#### Основное содержание работы

В первой главе приведен обзор теоретических основ исследования. Он состоит из трех частей. В первой обсуждается теоретическое описание КП, как с точки зрения классической электростатики, так и на основании квантово-механических подходов, в том числе суперпозиционной модели (СМ) [1]. Во второй части приведен краткий обзор теоретических подходов к описанию сильно коррелированных  $k$ - $f$  систем (Кондо-систем) в примесном приближении. Основной акцент делается на методы решения модели Андерсона с бесконечным  $U$ : приближение большого вырождения и, в частности, приближение непересекающихся диаграмм (ПНД). В третьей части обсуждается неупругое рассеяние тепловых нейтронов, как инструмент микроскопического исследования магнитных свойств вещества.

Во второй главе приводится краткий обзор экспериментальных исследований, касающихся вопроса применимости модели КП к системам с сильным гибридизационным  $k$ - $f$  взаимодействием. Кроме этого, приводятся

экспериментальные свидетельства аномального поведения антиферромагнитных соединений  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$ : аномально высокая температура Нееля, характерная для обеих систем сочетается в первой с крайне низким квадрупольным моментом РЗ [2,3] и с отсутствием характерного для антиферромагнетиков максимума статической магнитной восприимчивости - во второй. На основании обзора теоретической и экспериментальной ситуации вокруг КП в Кондо-системах в конце второй главы формулируются задачи диссертации.

Третья глава посвящена методическим вопросам, которые решались в процессе выполнения исследования.

Обсуждена методика получения спектров НРТН на времяпролетных спектрометрах обратной и прямой геометрии, а также отделения магнитного рассеяния от фонового.

Обсуждена методика обработки магнитного отклика, в том числе с очень широкими спектральными компонентами, с целью определения параметров КП. Основной акцент сделан на описание организации сканирования пространства параметров КП.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментов и их обсуждение. Глава представляет изложение трех последовательных этапов исследования. Результаты каждого последующего этапа дополняли или корректировали результаты предыдущего.

Из положений СМ [1] следует, что параметры КП 4-го и 6-го порядка определяются лигандным окружением, т.е. ионами ближайших координационных сфер. При этом вклад в каждый параметр КП со стороны конкретной координационной сферы факторизуется так, что выделяется радиальный и угловой факторы. Первый называется внутренним параметром сферы и является эффективной характеристикой взаимодействия ионов данной сферы с РЗ. Особенности структуры исследуемых соединений: тетрагональная точечная симметрия (т.е. по два параметра КП 4-го и 6-го порядков) и две координационных сферы лигандов: Si и переходного металла позволяют от феноменологических параметров КП  $B_l^m$  перейти к анализу внутренних параметров координационных сфер лигандов  $A4(\text{Cu})$ ,  $A4(\text{Si})$ ,  $A6(\text{Cu})$ ,  $A6(\text{Si})$ , связанных с первыми простыми системами уравнений.

4-й порядок КП:

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -0.7 \bar{A}_4(Si) - 2.3 \bar{A}_4(Cu)$$

$$A_4^4 \langle r^4 \rangle = -25.3 \bar{A}_4(Si) + 5.5 \bar{A}_4(Cu)$$

и 6-й порядок:

$$A_6^0 \langle r^6 \rangle = 2.2 \bar{A}_6(Si) - 2.8 \bar{A}_6(Cu)$$

$$A_6^4 \langle r^6 \rangle = -14.8 \bar{A}_6(Si) + 27.9 \bar{A}_6(Cu)$$

Здесь  $A_l^m \langle r^l \rangle = B_l^m / \alpha_l$  ( $\alpha_l$  - табулированные факторы Стевенса). Коэффициенты при внутренних параметрах определяются из углового расположения лигандов на своих координационных сферах и вычисляются на основании структурных данных. Значения коэффициентов каждого конкретного соединения ряда отличались от приведенных здесь лишь незначительно.

На первой стадии исследования были определены параметры КП 4-х антиферромагнетиков: PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, NdCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, HoCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, ErCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Сочетание этих

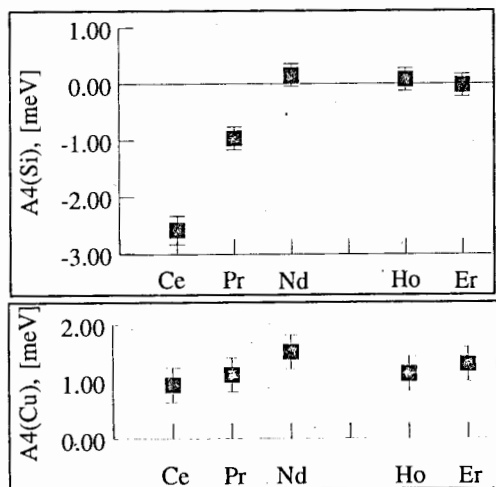


РИС.1 Значения внутренних параметров СМ 4-го порядка сфер лигандов Si и Cu.

данных с данными КП системы с тяжелыми фермионами (СТФ) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, определенного в [4], позволило получить картину эволюции внутренних параметров 4-го порядка, представленную на рис.1

Явная аномалия параметра  $A4(Si)$  соединения Ce-Cu позволила сделать вывод о наличии в КП этого соединения гибридного вклада. Точно такой же вывод был сделан в отношении антиферромагнетика Pr-Cu. Этот экспериментальный факт хорошо коррелировал с аномальным поведением

соединения, о котором говорилось ранее. Аномальное поведение только сферы Si говорит о том, что  $f$ -электроны легких РЗ в этой серии соединений вступают в гибридное взаимодействие в основном с  $p$ -электронами Si. Впрочем, 6-й порядок КП, который, в отличие от Ce, воздействует на Pr, в соединении Pr-Cu также имеет заметную аномалию: внутренние параметры 6-го порядка обеих сфер ~ в 2 раза меньше чем у Nd, Ho, Er.

На рис.2 представлены результаты расчетов температурной зависимости квадрупольного момента

$$\langle O_2^0 \rangle = \sum_i \rho_i \langle i | 3J_z^2 - J(J+1) | i \rangle$$

на основе наших данных КП для соединения Pr-Cu. Здесь  $\rho_i$  - фактор тепловой заселенности состояния  $|i\rangle$  РЗ в КП,  $J$ -полный момент РЗ, а  $J_z$  - его проекция на ось с. Верхняя кривая на рис. 2а (пустые кружки) - результат расчета  $\langle O_2^0 \rangle$  для PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, исходя из полного гамильтониана КП. Нижняя кривая - то же самое при  $B_2^0=0$ . Видно, что кривые похожи друг на друга, если не считать небольшого параллельного сдвига вдоль оси ординат. Степень их похожести и масштаб величины сдвига легко оценить, если сравнить рис.2а с рис.б, на котором

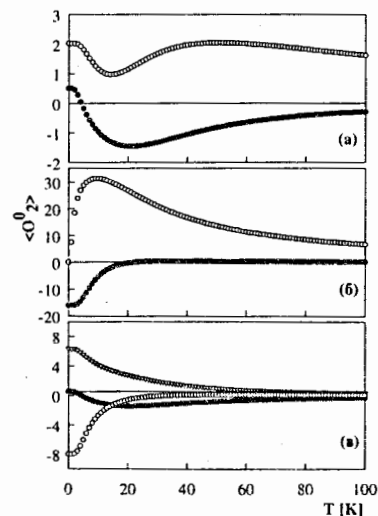


Рис.2 Температурная зависимость квадрупольного момента

а) Pr в КП PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>;

пустые кружки - учет всего КП, черные кружки - учет мультиполей порядков выше 2.

б) Er в КП ErCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>;

пустые кружки - учет всего КП, черные кружки - учет мультиполей порядков выше 2.

в) Результат подстановки в КП Pr параметров СМ 4-го и 6-го порядков полученных для Nd (треугольники) и Ho-Er (пустые кружки) при  $B_2^0=0$  в сравнении с "родным" КП PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (черные кружки).

изображены аналогичные кривые для Er. Рис.2а показывает относительную величину слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  в полном гамильтониане КП в случае Pr, если использовать найденный набор  $\{B_i^m\}$ . Доля слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  в соединении Pr-Cu не превышает 7% от полного гамильтониана КП. В  $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$ , например, аналогичная величина составляет 25%. Поэтому здесь неучет слагаемого 2-го порядка приносит драматические изменения в кривую температурной зависимости квадрупольного момента, что совсем не так в случае Pr. Отсюда следует, что квадрупольный момент Pr определяется, в основном, слагаемыми гамильтониана КП 4-го и 6-го порядков, и мы имеем возможность анализировать квадрупольный момент Pr, анализируя найденные внутренние параметры координационных сфер Si и Cu. Таким образом, заменив аномальные внутренние параметры Pr на внутренние параметры какого-либо нормального члена ряда при расчете КП в  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ , мы получим корректную оценку "нормального" квадрупольного момента Pr.

Результаты такого расчета при  $B_2^0=0$  представлены на рис.2в. Кривая, почти попадающая в начало координат (черные кружки) - расчет на основе внутренних параметров Pr (та же кривая, что и на рис.2а), верхняя кривая (треугольники) - расчет на основе параметров Nd, а нижняя (пустые кружки) - расчет на основе Ho и Er. В последних двух случаях (нормальный квадрупольный момент) два нижних энергетических уровня представляют собой синглеты с матричными элементами  $\langle i | \hat{O}_2^0 | i \rangle$  большой абсолютной величины и разных знаков. Параметры Nd дают в основном состоянии положительный квадрупольный момент, а параметры Ho-Er - отрицательный. Таким образом, нормальный квадрупольный момент, если бы он был у Pr, имел бы большое абсолютное значение при низких температурах. В противовес этому, КП  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ , определенное в эксперименте, в качестве основного состояния дает дублет, каждое из двукратно вырожденных состояний которого имеет близкий к нулю матричный элемент  $\langle i | \hat{O}_2^0 | i \rangle$ , что является основным фактором, формирующим низкое абсолютное значение квадрупольного момента Pr. Это обстоятельство однозначно связано с наличием в КП  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  гибридационного вклада. Анализ показывает, что для "обнуления" квадрупольного момента одинаково важна как яркая аномалия внутреннего параметра сферы Si  $\bar{A}_4(\text{Si})$ , которую мы относим на счет  $f-p$  гибридизации, так и

менее ярко выраженная аномалия внутренних параметров 6-го порядка  $\bar{A}_6(\text{Si})$  и  $\bar{A}_6(\text{Cu})$ . Таким образом, в соединении Pr-Cu мы имеем в основном состоянии сильную редукцию квадрупольного момента вследствие гибридационного взаимодействия и можем говорить о квадрупольном Кондо-эффекте.

Второй этап исследования внес ясность в ситуацию с соединением Nd-Cu: по данным измерения КП оно было нормальным, а по данным измерения макроскопических свойств (высокое значение  $T_N$ , невыраженность антиферромагнитного перехода) - аномальным. С целью прояснения ситуации были проведены эксперименты на изоструктурных соединениях RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, где TR - переходный металл, а RE - Pr или Nd. Исследовались четыре соединения: PrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, NdNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, PrFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и NdFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. На рис.3 представлены результаты определения внутренних параметров 4-го порядка этих соединений в сочетании с данными соединений Pr,Nd-Cu.

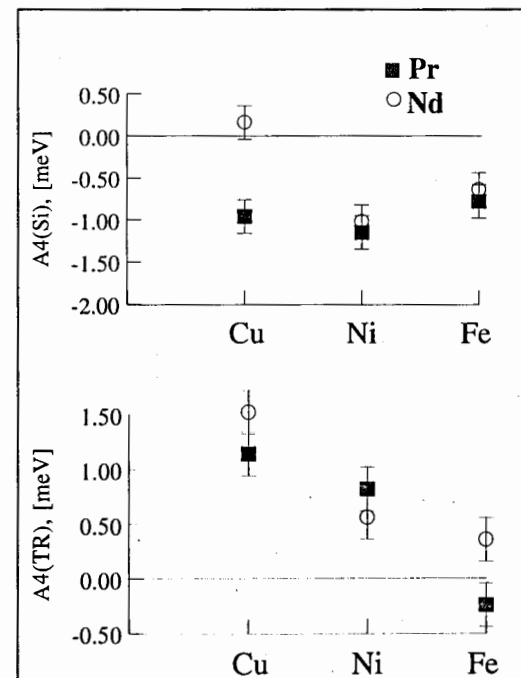


Рис.3 Поведение параметров СМ  $\bar{A}_4(\text{Si})$  и  $\bar{A}_4(\text{TR})$  в различных соединениях RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Из рисунка видно, что  $A4(TR)$  дрейфует относительно значений  $A4(Cu)$  с удалением переходного металла от  $Cu$ : в случае более удаленного  $Fe$  в соединении с  $Pt$  даже сменился знак этого внутреннего параметра.  $A4(Si)$ , наоборот, демонстрирует стабильность относительно значения, которое этот параметр имел в соединении  $Pt-Cu$ . Примечательно, что он совпадает не только у соединений, содержащих  $Pt$ , но и у  $Nd-Fe, Ni$  его значение близко к тому, что было в случае  $Pt-Cu$ . То обстоятельство, что в случае  $Fe, Ni$  гибридационный вклад присутствует и в КП  $Nd$ , заставило нас проверить данные по  $NdCu_2Si_2$ . В результате, кроме ранее пайденого набора параметров КП был выявлен еще один, дающий, практически, тот же самый магнитный отклик во всем температурном диапазоне парамагнитной фазы, но демонстрирующий гибридационный вклад в КП 4-го порядка (6-й порядок полностью совпадал с первым вариантом). Кроме этого, оба варианта имели малые по абсолютному значению параметры  $B_2^0$ , но разного знака. Ситуацию прояснило исследование спектра НРТН антиферромагнитной фазы соединения  $Nd-Cu$ .

На рис.4 представлены спектры по времени пролета НМРТН соединения  $Nd-Cu$  при  $T=7K$ . Как показали результаты исследования магнитной дифракции [5], эта температура лежит ниже точки антиферромагнитного упорядочения. Магнитный отклик описывался с помощью модели КП и модели молекулярного магнитного поля (ММП). Подгонка методом наименьших квадратов (МНК) во время которой варьировались параметры КП и константа ММП показала, что наилучшим образом (рис.4б) спектр НМРТН описывается если параметр КП второго порядка  $B_2^0$  берется из нового набора параметров КП, а параметры старших порядков берутся из старого набора.

На рис.5а,б изображена температурная зависимость квадрупольного момента  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  иона  $Nd^{3+}$  в соединении  $NdCu_2Si_2$  в случае старого (пустые кружки) и нового (черные кружки) вариантов КП.  $\langle \rangle$  означает и термодинамическое, и квантовомеханическое усреднение по состояниям КП. Рис.5а представляет расчет на основании полного гамильтониана КП. Рис.5б - расчет при  $B_2^0=0$ . Три важных обстоятельства обращают на себя внимание при анализе этого рисунка:

1) кривые зависимостей  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle(T)$  рис.5а довольно близки к соответствующим кривым рис.5б;

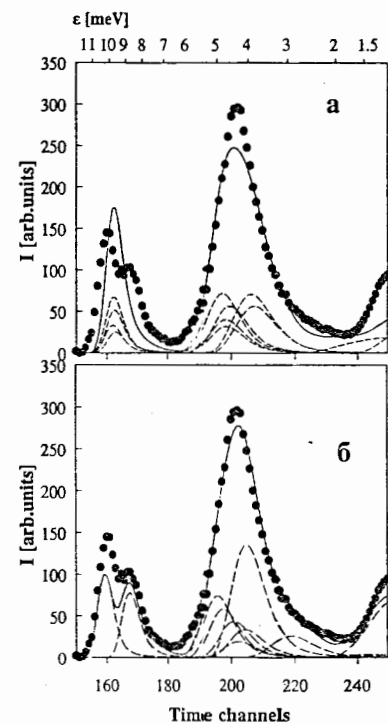
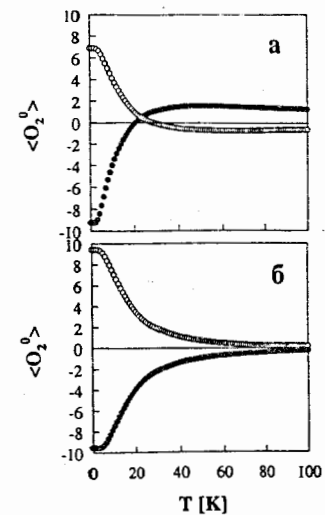


Рис.4 Спектры по времени пролета НРТН  $NdCu_2Si_2$  при  $T=7K$ : кружки - экспериментальный спектр, полученный на спектрометре КДСОГ; сплошная линия - результат расчета на основе различных вариантов КП и МНК-подгонки, во время которой варьировался параметр молекулярного поля и квадрупольный параметр КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты расчетных спектров.

а) В случае нового варианта КП.  
б) В случае первого варианта КП.

Рис.5 Температурная зависимость квадрупольного момента  $Nd^{3+}$  в КП  $NdCu_2Si_2$  различных вариантов: пустые кружки - новый вариант КП; черные кружки - первый вариант КП;

а) при расчете использовался полный набор параметров КП  
б) расчет при  $B_2^0=0$ .



2) основное отличие кривых рис.5а от кривых рис.б - это то, что первые не являются знакоопределенными;

3) зависимости, представленные на рис.5б, соответствующие двум различным вариантам КП, с большой степенью точности равны друг другу по абсолютной величине и противоположны по знаку.

1) и 2) имеют общую причину: относительно малую величину квадрупольного слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  в общем гамильтониане КП вследствие малости параметра  $B_2^0$ . Та же самая ситуация была в соединении Pr-Cu. В первом варианте КП квадрупольный член составляет 9%, в новом варианте КП - 5% от общей величины  $\hat{H}_{CF}$ . И в том и в другом случае зависимость  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle(T)$  в значительной мере определяется членами гамильтониана КП порядков выше 2-го. При понижении температуры их влияние становится подавляющим. В обоих вариантах знак  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ , определяемый ими, противоположен знаку, который имел бы квадрупольный момент только за счет квадрупольного члена  $B_2^0$ . Поэтому при переходе от высоких температур, где  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  в большей степени определяется квадрупольным слагаемым КП к низким температурам, происходит смена знака  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ . Смена знака квадрупольного момента приводит к смене знака его энергии взаимодействия с градиентом кристаллического электрического поля  $B_2^0$  при неизменном знаке  $B_2^0$ :  $E_{int} = \langle \hat{O}_2^0 \rangle \cdot B_2^0$ . И в старом, и в новом вариантах КП при высоких температурах  $E_{int} < 0$ , при низких температурах  $E_{int} > 0$ . Т.е. и в том, и в другом варианте при кристаллическом поле, независимом от температуры, при низких T возникает неустойчивость, которую система тем или другим способом "постарается" снять.

По мнению автора, в системе реализуется "способ" снятия неустойчивости, не связанный с сильной структурной перестройкой, а именно, изменение параметров КП старших порядков. При высоких температурах  $Nd^{3+}$ , действительно, находится в КП, определяемом новым набором параметров. При этом 4-й порядок КП имеет заметный гибридационный вклад и, тем самым, отличен от нормального КП, характерного для соединений  $HoCu_2Si_2$  и  $ErCu_2Si_2$ , и сходен с КП соединений, включающих другие переходные металлы. Напомним, что старый набор параметров КП, напротив, был сходен с нормальным, и не имел гибридационного вклада. Из рис.5б видно, каким образом присутствие или отсутствие гибридационного вклада влияет на квадрупольный момент  $Nd^{3+}$ :

его исчезновение, практически, эквивалентно умножению  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  на (-1). Тот факт, что динамические восприимчивости, соответствующие старому и новому вариантам КП совпадают, отражает идентичность энергетического состояния иона  $Nd^{3+}$  в обоих вариантах КП и возможность перестройки волновых функций при переходе от одного варианта к другому без значительных энергетических потерь. Таким образом, мы предполагаем, что при понижении температуры имеет место переход от КП 4-го порядка, имеющего гибридационный вклад (новый набор) к КП 4-го порядка без гибридационного вклада (старый набор). При этом изменяется знак  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  и энергия взаимодействия  $E_{int}$  остается отрицательной. Т.е. мы наблюдаем подавление гибридазации 4-f электронов и р-электронов Si за счет взаимодействия квадрупольного момента 4-f оболочки с градиентом электрического поля.

Окончательная картина поведения параметра  $A4(Si)$  представлена на рис.6

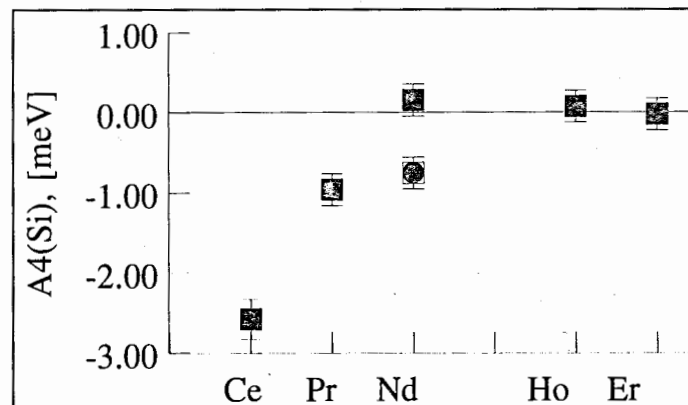


РИС.6 Значения внутренних параметров СМ 4-го порядка сферы лигандов Si для различных соединений RE-Cu после ревизии данных по соединению Nd-Cu.

Для Nd представлены низкотемпературное (сплошной черный квадрат) и высокотемпературное значения параметра.

Последний, третий, этап исследования касался СПВ  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ . Как оказалось, его магнитный отклик можно было разделить на две части: во-первых, рассеяние, аналогичное квазиупругому рассеянию, и, во-вторых, неупругое рассеяние, связанное с переходами в КП.

Характерной чертой выделенного неупругого магнитного отклика, чьи времяпролетные спектры представлены на рис.7, является монотонное уменьшение ширины спектральных линий с ростом температуры.

Полный магнитный отклик при низких температурах представлен на рис.8 (сплошная толстая линия). Тонкой линией здесь представлен аналог квазиупругой компоненты. Как оказалось, его невозможно описать в релаксационном приближении, зато он очень хорошо описывается с помощью аналитического выражения для неупругого Кондо-рассеяния, предложенного в [6] и выводимого на основании ПНД. Положение максимума этой компоненты рассеяния совпадает с энергией Кондо  $\epsilon_K = kT_K$ . Отсюда было определено характерное значение температуры Кондо для этой системы:  $T_K = 26.5\text{K}$ . Предположение о том, что эффективная редукция магнитного момента Yb, характерная для СПВ, сказывается только на интенсивности "квазиупругого" рассеяния и не затрагивает неупругой части, привело к правильной оценке валентности Yb, равной 2.8, что совпадает со значением валентности, определенной по краю рентгеновского поглощения [7,8].

Независимый анализ неупругого магнитного отклика привел к области в пространстве параметров КП с малым разбросом по параметрам КП 4-го порядка. Для 6-го порядка метод обработки не позволял получить приемлемо малую неопределенность. Отсюда были найдены значения внутренних параметров  $A4(\text{Si})$  и  $A4(\text{Cu})$ , чье место в ряду других соединений серии демонстрирует рис.9. Рисунок позволяет сделать вывод о выделенности КП соединения Yb-Cu, т.е. о наличии очень сильного гибридационного вклада в КП этого соединения. Кроме этого, видно, что в отличие от соединения Ce-Cu средоточие аномалии теперь является координационная сфера лигандов Cu. Отсюда следует, что в данном случае вместо  $f$ - $p$  гибридизации имеет место гибридизация  $f$ -дырки Yb с электронами Cu. Косвенным подтверждением этого факта может служить также и то обстоятельство, что, в отличие от Ce, Yb находится в состоянии с нестабильной  $f$ -оболочкой как в соединениях  $\text{RT}_2\text{X}_2$ , где

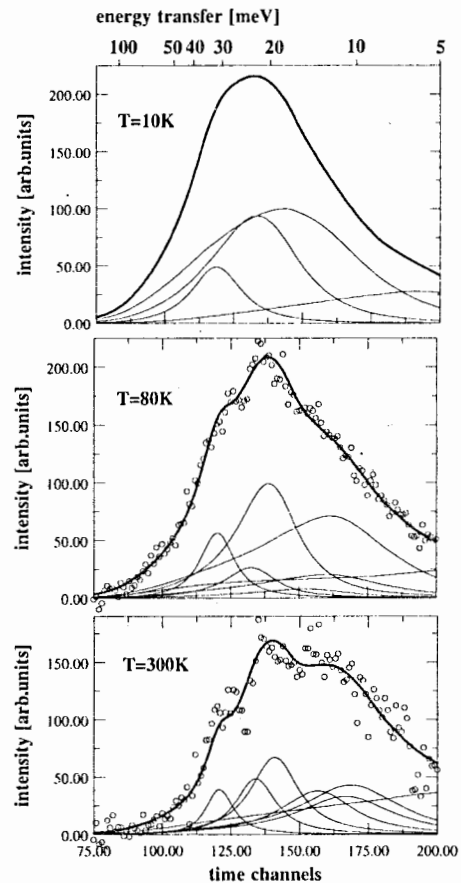
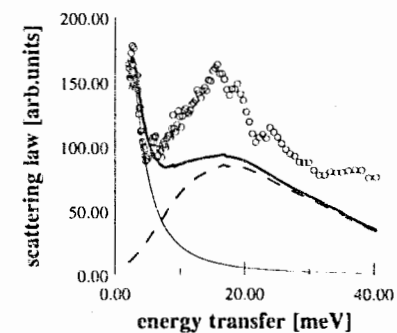


РИС.7 Спектры по времени пролета магнитного НРТН при различных температурах, кружки - магнитный спектр, выделенный из полного экспериментального спектра НРТН

толстая линия - результат расчета на основании найденного набора параметров КП  
тонкая линия - отдельные спектральные компоненты расчетного спектра.

РИС.8 Сравнение интенсивности Кондо-компоненты и неупругого рассеяния; тонкая линия - Кондо-компонента  $T_K = 26.5\text{K}$  пунктирная линия - неупругий отклик при  $T = 10\text{K}$  толстая линия - их сумма кружки - экспериментальный закон рассеяния  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ , полученный на КДСОГ-М при  $T = 10\text{K}$ .





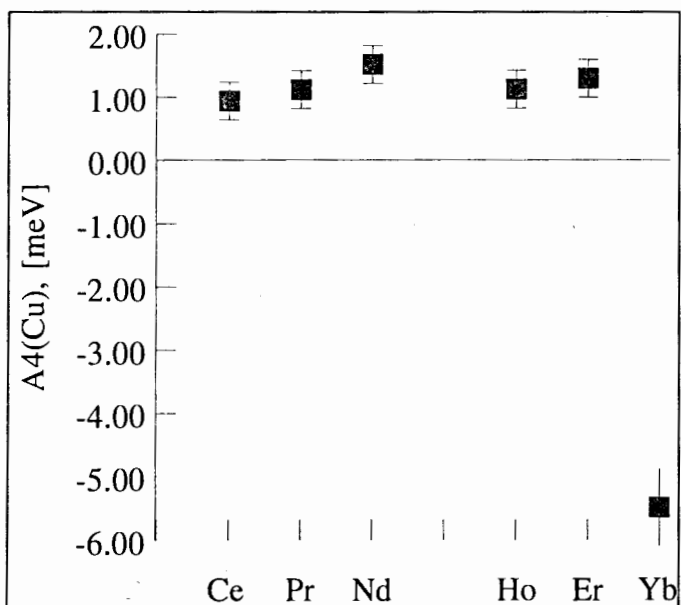
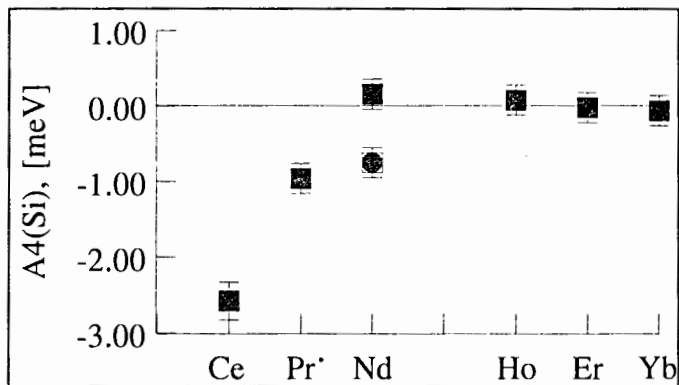


РИС.9 Значения параметров СМ координационных сфер лигандов для различных членов ряда  $RCu_2Si_2$ .

$X=Si$ , так и в соединениях с Ge [9], т.е. его аномальные свойства не столь чувствительны к координационной сфере лигандов X. Наоборот, замена Cu на другие переходные металлы, например на Fe, приводит к возникновению антиферромагнитного упорядочения ([9]).

Сравнение результатов расчетов статической магнитной восприимчивости, сделанное на основании найденного КП, с экспериментальными данными [10] заставило сделать предположение об анизотопии  $T_K$  соединения Yb-Cu: в направлении кристаллографической оси "с" ее значение равно 26.5K, в перпендикулярном направлении - 67K.

В заключении четвертой главы делается вывод о применимости модели КП к системам с сильной  $k-f$  корреляцией и о специфичности КП этих систем в сравнении с изоструктурными нормальными соединениями.

#### Основные результаты работы

1) Определены параметры кристаллического поля тетрагональной симметрии у девяти изоструктурных соединений  $RT_2Si_2$ . Исследованные соединения включали в себя как антиферромагнетики, так и СПВ ( $R=Yb$ ,  $T=Cu$ ). Данные независимых по каждому соединению поисков параметров КП, к которым было добавлено КП СТФ Ce-Cu, определенное ранее, при сведении воедино составили целостную картину динамики КП вдоль ряда РЗ. Это обстоятельство позволяет быть уверенным в истинности всех найденных наборов параметров КП.

2) Определение КП у широкого по физическим свойствам спектра соединений позволило сделать вывод о приложимости одночастичной модели КП к соединениям РЗ с различной степенью  $k-f$  гибридизации вплоть до СПВ.

3) Примененная в работе методика сравнения КП различных соединений, основанная на суперпозиционной модели, в том числе, сравнения КП заведомо аномальных соединений ( $R=Ce$ ,  $Yb$ ) с КП антиферромагнетиков позволила получить представление о нормальном КП ряда и выделить аномалии КП Кондо-систем. Характерной чертой нормального КП исследуемого ряда соединений является слабый вклад в 4-й порядок эффективного потенциала со стороны сферы лигандов Si.

4) Выделение аномалии КП СТФ  $CeCu_2Si_2$  и СПВ  $YbCu_2Si_2$  позволило сделать вывод о наличии специфического, гибридационного вклада в КП этих соединений.

5) Анализ этого вклада говорит о том, что в случае аномалии в начале ряда РЗ, т.е. в случае Ce, у которого на 4f-оболочке находится один f-электрон, гибридизация происходит между ним и p-электронами Si. Ситуация в конце ряда РЗ меняется: в случае Yb, у которого на 4f-оболочке находится одна f-дырка, гибридизация происходит, прежде всего, между ней и электронами Cu.

6) Впервые наблюдалось отклонение от релаксационного приближения в описании формы квазиупругой спектральной линии в случае, когда энергия Кондо гораздо меньше расщепления в КП. Экспериментально установлено характерное значение температуры Кондо для СПВ Yb-Cu, равное 26.5K, и сделан вывод об анизотропии  $T_K$  в этом соединении. Экспериментально установленное соотношение интенсивностей квазиупругой и неупругой компонент рассеяния позволяет сделать предположение, что уменьшение магнитной восприимчивости, связанное с гибридационной компенсацией магнитного момента сказывается, прежде всего, на интенсивности квазиупругой компоненты.

7) Наличие существенного гибридационного вклада (хотя и существенно меньшего, чем в случае вышеупомянутых Кондо-систем) установлено в КП антиферромагнитных соединений, содержащих легкие РЗ: Pr и Nd для всех исследованных переходных металлов (Cu, Ni, Fe). Гибридационное взаимодействие f-электронов и электронов проводимости является причиной аномально сильного непрямого обменного взаимодействия RKKY-типа между ионами РЗ, чем объясняется аномально высокие значения температур Нееля во всех 6-ти соединениях.

8) Гибридационное взаимодействие в соединении  $PrCu_2Si_2$  проявляется в форме квадрупольного Кондо-эффекта, выражающегося в сильной редукции квадрупольного момента  $Pr^{3+}$ , имеющей место в этом соединении.

9) Благодаря взаимодействию квадрупольного момента  $Nd^{3+}$  с градиентом кристаллического электрического поля, при понижении температуры происходит подавление гибридизации f и p-электронов в соединении  $NdCu_2Si_2$  и, таким образом, в зависимости от температуры в данном соединении реализуется два варианта КП: при высоких температурах КП, имеющее существенный гибридационный вклад в 4-й порядок; и нормальное КП, лишенное этого

вклада, при низких температурах. Существенное подавление гибридизации происходит при температуре ниже температуры фазового перехода, и величина  $T_N$  отражает наличие гибридизации. С другой стороны, подавление гибридизации ниже  $T_N$  приводит к ослаблению обменного взаимодействия между ионами Nd и к сложному поведению системы в этой области температур, отмеченной в других исследованиях [5].

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. A.Yu.Muzychka, E.A.Goremychkin and R.Osborn, "Crystal Field in  $Re-Cu_2Si_2$  ( $Re=Ce,Pr,Nd,Tb,Ho$ )", 1-st French-Soviet Seminar on Strongly Correlated Electronic Systems. Campus Thompson - Jouy-en-Josas. December 9-11, 1991, Program and Abstracts.
2. E.A.Goremychkin, A.Yu.Muzychka and R.Osborn, "Crystal field potential of  $NdCu_2Si_2$ . A comparison with  $CeCu_2Si_2$ .", Physica B, v.179, pp.184-190, 1992
3. E.A.Goremychkin, R.Osborn and A.Yu.Muzychka "Crystal-field effects in  $PrCu_2Si_2$ : An evaluation of evidence for heavy-fermion behaviour", Phys.Rev.B, v.50, pp.13863-13866, 1994
4. Е.А.Горемычкин, А.Ю.Музычка и Р.Осборн, "Гибридационный вклад в кристаллическое поле в соединениях  $ReCu_2Si_2$ " XXX совещание по физике низких температур 6-8 сентября 1994, тезисы докладов, часть 2, стр.224
5. E.A.Goremychkin, A.Yu.Muzychka and R.Osborn, "Contribution of mixing interaction to crystal field in RE  $TR_2Si_2$  compounds (RE - rare earths and TR - transition metals)", French-Russian seminar, Col de Porte, Grenoble, March 23-28, 1995, Program and abstracts.
6. Е.А.Горемычкин, А.Ю.Музычка, Р.Осборн "Гибридационный вклад в кристаллическое поле в изоструктурных соединениях  $RE-TR_2Si_2$ ", XIII-ое совещание по использованию нейтронов в физике твердого тела, Зеленогорск, 20-22 июня 1995г. Программа и тезисы докладов, стр.56
7. Е.А.Горемычкин, А.Ю.Музычка, Р.Осборн "Эффекты кристаллического поля в соединениях  $RCu_2Si_2$  ( $R=Ce,Pr,Nd,Ho,Er$ ): исследования методом неупругого рассеяния нейтронов", препринт ОИЯИ p14-96-204, принято к печати в ЖЭТФ
8. А.Ю.Музычка, Е.А.Горемычкин, Р.Осборн "Кристаллическое поле в соединениях  $RE-TR_2Si_2$  ( $RE = Pr, Nd$ ;  $TR = Cu, Ni, Fe$ )", сообщения ОИЯИ p14-96-205

Цитируемая литература

1. D.J.Newman and B.Ng "The superposition model of crystal fields", Rep.Prog.Phys., v.52, pp.699-763, 1989
2. E.Cattaneo and D.Wohlleben, "Magnetic Disorder Resistivity of  $RECu_2Si_2$  Compounds", JMMM, v.24, pp.197-201, 1981
3. W.Schlabit, J.Baumann, G.Neumann, D.Plümaher and K.Reggentin, "Quadrupole Effects in the Lattice Parameters and Magnetic Ordering Temperatures of  $RECu_2Si_2$ , (RE=Rare Earth)", in "Crystalline Electric Field Effects in *f*-Electron Magnetism", ed.by R.P.Guertin, W.Suski and Z.Zolnierok, Plenum Press, New York, 1982, pp.289-299
4. E.A.Goremychkin and R.Osborn "Crystal Field Excitations in  $CeCu_2Si_2$ " Phys.Rev.B, v.47, pp.14280-14290, 1993
5. E.Lidström, "Static and Dynamic Properties of Rare Earth Compounds", doctoral thesis at Uppsala University, 1995
6. Y.Kuramoto and E.Müller-Hartman, "Analytic Results on Dynamics of the Degenerate Anderson Model", JMMM, v.52, pp.122-128, 1985
7. М.Н.Грошев, М.Д.Комерлин, Е.М.Левин, Р.В.Луциев, Н.М.Мифтахов, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, А.В.Тюнис, В.А.Шабуров, Р.И.Ясницкий, С.М.Кузьмина, В.И.Петрова, В.А.Тюкавин "Состояние промежуточной валентности церия и иттербия в интерметаллических соединениях  $RM_2X_2$  (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu и X=Si, Ge)", ФТТ, т.28, стр.2711-2716 (1987)
8. J.Röhler, "X-ray absorption and emission spectra" in the "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth" ed. by K.A.Gschneidner Jr., and L.Eyring, Elsevier Science Publ., 1988, v.10, pp.453-546
9. A.Szytula and J.Leciejewicz "Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallic", CRC Press, 1994
10. T.Shimizu, H.Yasuoka, Z.Fisk and J.L.Smith, " $^{63}Cu$  NMR and Susceptibility Studies of  $YbCu_2Si_2$  Single Crystal", J.Phys.Soc.Jpn.,v.56, pp.4113-4125, 1987

Рукопись поступила в издательский отдел  
2 июля 1996 года.