

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-204

P14-96-204

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

---

\*Аргоннская национальная лаборатория, Аргонн, Иллинойс, США

## 1. Введение

В соединениях редкоземельных металлов (РЗМ) взаимодействие  $4f$ -электронной оболочки с кристаллическим полем (КП) в значительной мере обуславливает магнитные, транспортные, термодинамические и другие свойства этих соединений. Поэтому знание и понимание характеристик этого взаимодействия является одним из ключевых в исследованиях по физике соединений РЗМ.

В металлических соединениях можно выделить две основные компоненты, определяющие величину потенциала КП: вклад ионных оставов (лигандов) и вклад электронов проводимости. В настоящее время невозможно оценить эти вклады исходя из микроскопической модели КП и, по существу, единственным способом анализа свойств соединений, содержащих РЗМ, является феноменологическая модель КП. В рамках этой модели параметры потенциала КП определяются из сравнения рассчитанных и экспериментально определенных свойств исследуемых соединений РЗМ. Несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению КП, пока не удалось достаточно надежно установить закономерности в формировании потенциала КП в металлических соединениях РЗМ [1]. Одной из возможных причин этого является отсутствие оценок величин отдельных компонент потенциала КП в металлических системах.

Другим актуальным обстоятельством в изучении эффектов КП в металлических соединениях РЗМ является роль этих эффектов в физике систем с аномальным ( $s-f$ )-взаимодействием (системы с тяжелыми фермионами, переменной валентностью и т.д.): Так, существуют теоретические оценки того, что ( $s-f$ )-гибридизация, которая, собственно, и ответственна за аномальные свойства в соединениях с тяжелыми фермионами, дает доминирующий вклад в потенциал КП [2]. Экспериментальная проверка этого утверждения может быть сделана с помощью систематического исследования КП как в нормальных, так и в аномальных соединениях РЗМ.

Одним из наиболее интересных семейств изоструктурных интерметаллических соединений являются соединения типа  $RM_2X_2$  ( $R =$  РЗМ,  $M =$  переходной метал,  $X =$  Ge, Si) со структурой типа  $ThCr_2Si_2$  [3]. В рамках этого семейства соединений существует очень разнообразный набор типов основных состояний. Так,  $CeCu_2Si_2$  является сверхпроводящим соединением с

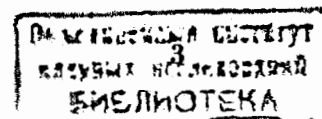
тяжелыми фермионами,  $CeM_2Si_2$  ( $M =$  Ni, Co, Fe) - системами с переменной валентностью, а  $CeCu_2Ge_2$  - система Кондо с антиферромагнитным порядком при низких температурах. Соединения типа  $RNi_2Si_2$  ( $R =$  Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm) имеют при низких температурах нетривиальные магнитные структуры, несоизмеримые с атомной структурой [3,4]. Таким образом, проводя исследования КП изоструктурных соединений  $RM_2X_2$ , можно попытаться установить корреляции между характеристиками КП и типом основного состояния. С этой целью мы начали систематические исследования эффектов КП в соединениях  $RM_2X_2$ . В данной работе сообщаются результаты изучения соединений  $RCu_2Si_2$  ( $R =$  Ce, Pr, Nd, Ho, Er). В работах [5-7] мы опубликовали некоторые результаты изучения соединений этой серии.

Среди различных методов изучения КП в металлических соединениях РЗМ выделенным является неупругое рассеяние тепловых нейтронов (НРТН). Измеряемый в экспериментах по НРТН закон рассеяния  $S(Q, \omega)$  наиболее непосредственно связан с параметрами расщепленного основного мультиплета иона РЗМ в исследуемой системе. Так, положения пиков в  $S(Q, \omega)$  соответствуют разнице энергий между уровнями расщепленного в КП основного мультиплета, а их интенсивность пропорциональна величинам коэффициентов смешивания волновых функций этих уровней. Поэтому НРТН, являясь прямым, спектроскопическим методом, дает наиболее надежную информацию о характеристиках КП. В данной работе НРТН использовалось для исследования КП в соединениях  $RCu_2Si_2$ .

## 2. Эксперимент

Образцы соединений  $RCu_2Si_2$  были приготовлены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду без потерь веса в процессе плавления. После отжига в вакууме при  $700^\circ\text{C}$  рентгеноструктурный анализ и эксперименты по дифракции нейтронов показали отсутствие других фаз за исключением образцов с Pr и Nd, где наблюдались слабые дифракционные пики, не принадлежащие основной фазе. Оценка количества посторонних фаз в этих образцах составила ~5%, что никак не может отразиться на результатах экспериментов по НРТН.

Эксперименты по НРТН проводились на двух спектрометрах: времяпролетном спектрометре прямой геометрии НЕТ на импульсном источнике ISIS (RAL, UK) и времяпролетном спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М



на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Россия). Использование этих двух инструментов с взаимодополняющими характеристиками позволило значительно повысить надежность получаемых результатов [5]. Так, широкий диапазон передач энергий и высокая светосила КДСОГ-М позволили надежно фиксировать полное расщепление основного мультиплета, что, в том числе, давало возможность оптимизировать эксперимент на НЕТ, производимый с более высоким разрешением и малой передачей импульса, а это в свою очередь позволяло уточнять параметры КП, проводя профильную подгонку спектров НРТН.

Эксперименты на НЕТ проводились при энергиях налетающих нейтронов 15 и 25 мэВ с разрешением 0.4 и 0.75 мэВ соответственно. Образец весом ~50 г в алюминиевом контейнере монтировался на рефрижиратор замкнутого цикла, позволяющий получать температуру от 10 до 300 К. Для измерений НРТН ниже 10 К использовался гелиевый наливной криостат (Orange cryostat). Используемые для анализа спектры были измерены на углах рассеяния от 10 до 30°, а затем просуммированы. Это соответствовало средней передаче импульса (Q) на упругой линии ~0.9 А при налетающей энергии 15 мэВ. Сравнение спектров для этого углового интервала со спектром на угле рассеяния 136° (Q=5 А) показало, что для всех исследуемых образцов фононный вклад пренебрежимо мал.

Эксперименты на спектрометре в обратной геометрии КДСОГ-М проводились с использованием большего образца, ~100 г, который в алюминиевой кассете помещался в наливной гелиевый криостат. Измерения НРТН проводились при температурах 10 и 77 К. Так как в экспериментах на КДСОГ-М передача импульса выше, чем в случае НЕТ, фононный вклад становится заметным и его необходимо учитывать в процессе обработки экспериментальных данных. Для этого проводились НРТН-эксперименты в тех же условиях с изоструктурным соединением LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, где отсутствует магнитное рассеяние. Оказалось, что магнитное рассеяние для всех исследованных образцов RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> располагается при передачах энергии меньше 15 мэВ. Как видно из рис. 1 (сплошная линия), в этом диапазоне передачи энергии фононный вклад относительно небольшой, поэтому возможные систематические ошибки, связанные с использованием спектра LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, скорректированного на разницу в

амплитудах рассеяния между La и другими РЗМ, в качестве оценки вклада фоонов, не должны иметь существенного влияния на результат определения параметров КП.

Все исследованные соединения RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при низких температурах (T<21 К) являются антиферромагнетиками. Возникновение антиферромагнитного упорядочения имеет значительное влияние на спектр магнитных возбуждений (рис. 1), и при их интерпретации необходимо наряду с КП учитывать взаимодействия между 4f-магнитными моментами ионов РЗМ. В данной работе мы будем обсуждать только результаты экспериментов по НРТН в парамагнитном состоянии. Анализ данных, включая результаты НРТН в антиферромагнитном состоянии и нейтрон-дифракционных исследований магнитной структуры соединений RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, будет опубликован в работе [8].

### 3. Анализ экспериментальных данных

В исследуемых соединениях ионы РЗМ занимают узлы с тетрагональной точечной симметрией. Гамильтониан КП для этой симметрии имеет вид

$$\hat{H}_{CF} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4, \quad (1)$$

где  $\hat{O}_l^m$  - эквивалентные операторы Стивенса [9], а  $B_l^m$  - феноменологические параметры КП, являющиеся предметом исследования. Их определение определяется перебором, в результате чего находится такой набор параметров КП, который при подстановке в закон рассеяния для неполяризованных нейтронов на парамагнитном ионе в КП, рассчитываемый в дипольном приближении [10], наилучшим образом воспроизводит бы экспериментальный спектр. Перебор осуществлялся в два этапа: на первом - организовывалось сканирование пространства параметров КП с помощью параметризации [11], окончательная подгонка производилась по методу наименьших квадратов. При этом предполагалось, что ширины всех энергетических переходов в КП одинаковые и имеют форму лоренциана, который описывал профиль переходов между уровнями КП значительно лучше гауссиана.



Таблица 1. Параметры кристаллического поля  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  и исследуемых соединений. Выражения  $A_i^0 < R^i >$  равны параметрам  $B_i^0$ , деленным на соответствующие факторы Стивенса, и являются параметрами КП, максимально освобожденными от особенностей редкой земли

| РЗ | $B_2^0, \text{мэВ}$         | $B_4^0, \text{мэВ}$              | $B_4^4, \text{мэВ}$                 | $B_6^0, \text{мэВ}$              | $B_6^4, \text{мэВ}$                 |
|----|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
|    | $A_2^0 < R^2 >, \text{мэВ}$ | $A_4^0 < R^4 >, \text{мэВ}$      | $A_4^4 < R^4 >, \text{мэВ}$         | $A_6^0 < R^4 >, \text{мэВ}$      | $A_6^4 < R^6 >, \text{мэВ}$         |
| Ce | $-1.29 \pm 0.01$            | $-(4.34 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$ | $\pm 0.453 \pm 0.003$               |                                  |                                     |
|    | 22.59                       | -0.68                            | $\pm 71.34$                         |                                  |                                     |
| Pr | $-0.063 \pm 0.005$          | $(1.48 \pm 10) \cdot 10^{-3}$    | $\mp (2.24 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$ | $(5.27 \pm 30) \cdot 10^{-5}$    | $\pm (3.80 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$ |
|    | 3.00                        | -2.01                            | $\pm 30.56$                         | 0.86                             | $\pm 6.23$                          |
| Nd | $-0.031 \pm 0.001$          | $(1.10 \pm 10) \cdot 10^{-3}$    | $\mp (1.33 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$ | $-(3.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$ | $\mp (6.62 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ |
|    | 4.82                        | -3.94                            | $\pm 4.77$                          | 0.87                             | $\pm 18.19$                         |
| Ho | $0.028 \pm 0.003$           | $(8.60 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$  | $\mp (1.33 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$ | $-(4.50 \pm 10) \cdot 10^{-7}$   | $\mp (1.62 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$ |
|    | -12.58                      | -2.58                            | $\pm 4.00$                          | 0.34                             | $\pm 12.43$                         |
| Er | $-0.16 \pm 0.002$           | $-(1.27 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$ | $\pm (3.00 \pm 15) \cdot 10^{-4}$   | $(6.00 \pm 40) \cdot 10^{-7}$    | $\pm (2.90 \pm 10) \cdot 10^{-5}$   |
|    | -6.20                       | -2.86                            | $\pm 6.30$                          | 0.30                             | $\pm 13.56$                         |

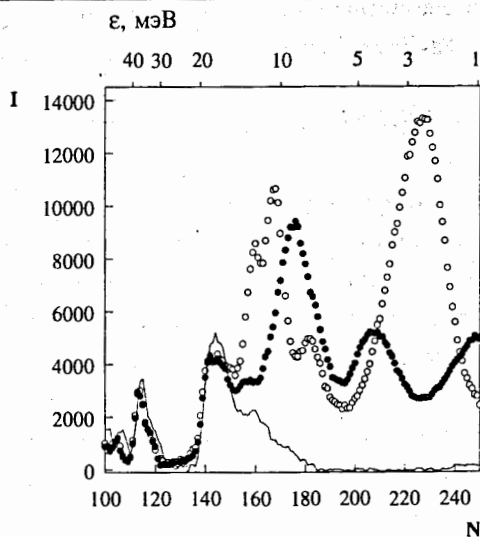


Рис.1. Спектры неупругого рассеяния нейтронов по времени пролета на  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ , полученные на спектрометре КДСОГ-М. По оси абсцисс - номер временного канала (вверху указаны соответствующие передачи энергии), по оси ординат - счет нейтронов. Линия -  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ ,  $T=80$  K; пустые кружки -  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ ,  $T=10$  K; черные кружки -  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ ,  $T=80$  K.

## 4. Экспериментальные результаты

### 4.1. $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$

Основной мультиплет  $^3\text{H}_4$  иона  $\text{Pr}^{+3}$  в КП тетрагональной симметрии расщепляется на семь уровней: два дублета и пять синглетов. Результаты экспериментов по НРТН приведены на рис.1,2,3. Используя описанную выше процедуру поиска параметров КП, был определен набор параметров КП, наилучшим образом описывающий экспериментально измеренные спектры. Их значения приведены в табл.1. Соответствующая схема уровней и их волновые функции приведены на рис.4. В целом, как видно на рис.2 и 3, имеется неплохое согласие между расчетными и экспериментальными спектрами. Более подробное обсуждение данных НРТН в  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  опубликовано в [7].

### 4.2. $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$

КП тетрагональной симметрии расщепляет основной  $^4\text{I}_{9/2}$  мультиплет иона  $\text{Nd}^{+3}$  на пять крамеровских дублетов. Соединение  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  было первым из семейства интерметаллических соединений  $\text{RM}_2\text{X}_2$ , где методом НРТН определены параметры КП. Основные результаты по исследованию этой системы на НЕТ опубликованы в [6]. На рис.5 представлены спектры НРТН, измеренные на КДСОГ-М при 77 K (точки). Так же как и в случае экспериментов на НЕТ [6], имеется хорошее согласие между расчетными (сплошная линия на рис. 5) и экспериментальными спектрами. Параметры КП для  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  приведены в табл.1, а соответствующая схема уровней показана на рис.6.

### 4.3. $\text{HoCu}_2\text{Si}_2$

Основной мультиплет иона  $\text{Ho}^{+3}$   $^5\text{I}_8$  в тетрагональном КП расщепляется на 4 дублета и 9 синглетов с большим числом возможных переходов как с основного, так и с возбужденных уровней. На рис.7 представлен спектр  $\text{HoCu}_2\text{Si}_2$ , измеренный на НЕТ при  $E_0 = 15$  мэВ в парамагнитном ( $T_N=10$  K) состоянии при  $T=15$  K. Измерения на НЕТ с меньшей начальной энергией и, соответственно, с лучшим энергетическим разрешением, не позволили разрешить отдельные переходы между уровнями КП. Это, главным образом, связано с большим количеством переходов с возбужденных уровней, расположенных при энергиях меньше 2 мэВ и имеющих значительную заселенность при  $T = 15$  K. Тем не менее нам удалось надежно установить набор параметров КП, который удовлетворительно описывает экспериментальные спектры как НЕТ при 15 K

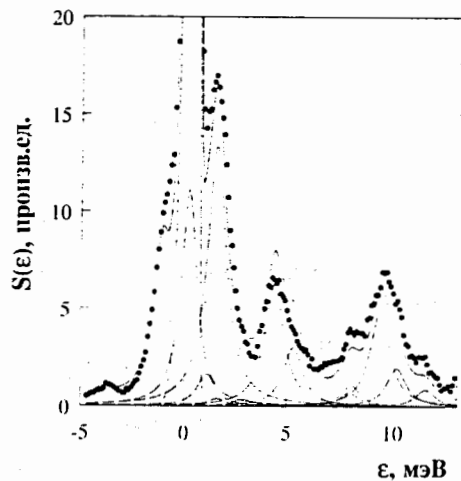


Рис.2. Закон рассеяния  $PrCu_2Si_2$ , полученный на спектрометре НЕТ при  $T=25$  К. Черные кружки - экспериментальный спектр; сплошная линия - расчетный спектр; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты

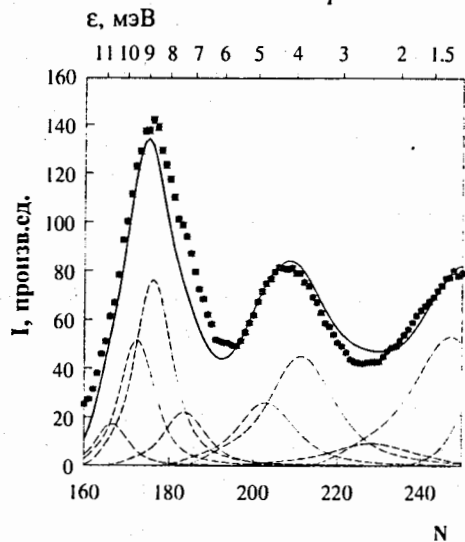


Рис.3. Спектр неупругого магнитного рассеяния нейтронов по времени пролета на  $PrCu_2Si_2$ , полученный на спектрометре КДСОГ-М при  $T=80$  К. По оси абсцисс - номер временного канала (вверху указаны соответствующие передачи энергии). Черные кружки - экспериментальный спектр; сплошная линия - расчетный спектр; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты

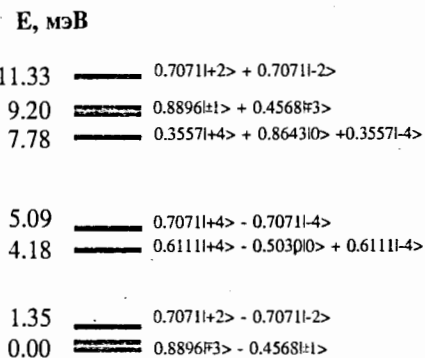


Рис.4. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета  $Pr$  в кристаллическом поле  $PrCu_2Si_2$ . Вертикальные линии обозначают наблюдаемые в эксперименте дипольные переходы

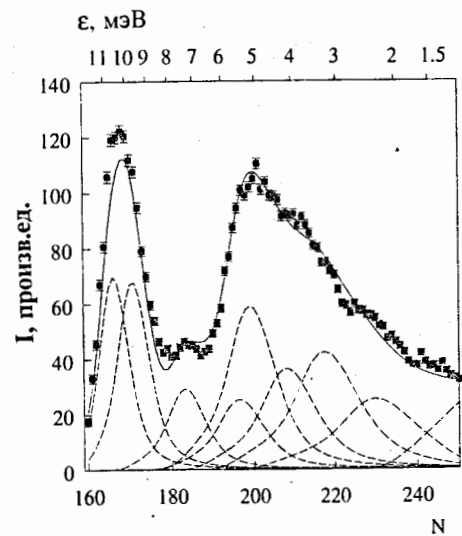


Рис.5. Спектр неупругого магнитного рассеяния нейтронов по времени пролета на  $NdCu_2Si_2$ , полученный на спектрометре КДСОГ-М при  $T=80$  К. По оси абсцисс - номер временного канала (вверху указаны соответствующие передачи энергии). Черные кружки - экспериментальный спектр; сплошная линия - расчетный спектр; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты

(рис. 7), так и КДСОГ-М при  $T = 77$  К (рис. 8). Их значения приведены в таблице 1. Схема уровней и волновые функции приведены на рис. 9.

#### 4.4. $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$

Основной мультиплет  $4I_{15/2}$  крамеровского иона  $\text{Er}^{+3}$  в поле тетрагональной симметрии расщепляется на 8 дублетов. Благодаря низкой температуре Нееля ( $T_N < 2$  К) можно было провести эксперименты по НРТН в парамагнитной фазе при низких температурах. На рис. 10 и 11 представлены спектры НРТН, измеренные на НЕТ при  $E_0 = 15$  мэВ,  $T = 4.5, 30$  К и на КДСОГ-М при  $T = 10, 77$  К. Анализ данных НРТН с использованием описанной выше процедуры позволил определить набор параметров КП, который хорошо описал как спектры НЕТ, так и спектры КДСОГ-М (сплошные линии на рис. 10 и 11). Параметры гамильтониана КП для  $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$  приведены в таблице 1, а соответствующая схема уровней и волновые функции - на рис. 12.

#### 5. Обсуждение результатов

В данном параграфе представлен сравнительный анализ результатов по определению параметров КП. При этом особое внимание будет уделено двум системам:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ .

$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  - сверхпроводящее соединение с тяжелыми фермионами. В работе [5] анализ параметров КП для этого соединения в рамках суперпозиционной модели кристаллического поля (СМКП) показал, что гибридизация  $4f$ -электронных состояний с  $p$ -орбиталями Si является доминирующей компонентой КП и, по-видимому, отвечает за аномальные электронные свойства этого соединения.

$\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  - антиферромагнетик ( $T_N = 21$  К) с аномально высокой по сравнению с  $\text{GdCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_N = 13.5$  К) температурой Нееля. В работах [12-14] по измерениям различных макроскопических свойств это соединение классифицируется как система с тяжелыми фермионами.

В таблице 1 наряду с параметрами  $B_i^n$  приведены параметры  $A_i^n < r' >$ , не содержащие множителя Стивенса и поэтому допускающие сравнение параметров КП для различных ионов РЗМ. При проведении анализа параметров КП для соединений с тетрагональной точечной симметрией иона РЗМ следует иметь в виду, что из экспериментов по НРТН невозможно однозначно определить знаки параметров гамильтониана КП ( $B_4^4$  и  $B_6^4$ ).

$E, \text{ мэВ}$

$$11.46 \quad \equiv \quad 0.5524i\langle 9/2 \rangle + 0.8236i\langle 1/2 \rangle + 0.1285i\langle 7/2 \rangle$$

$$5.84 \quad \equiv \quad -0.5052i\langle 5/2 \rangle + 0.8630i\langle 3/2 \rangle$$

$$3.88 \quad \equiv \quad -0.2834i\langle 9/2 \rangle + 0.0406i\langle 1/2 \rangle + 0.9587i\langle 7/2 \rangle$$

$$1.19 \quad \equiv \quad 0.7839i\langle 9/2 \rangle - 0.5657i\langle 1/2 \rangle + 0.2559i\langle 7/2 \rangle$$

$$0.0 \quad \equiv \quad 0.8630i\langle 5/2 \rangle + 0.5052i\langle 3/2 \rangle$$

Рис.6. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета Nd в кристаллическом поле  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$ . Вертикальные линии обозначают наблюдаемые в эксперименте дипольные переходы.

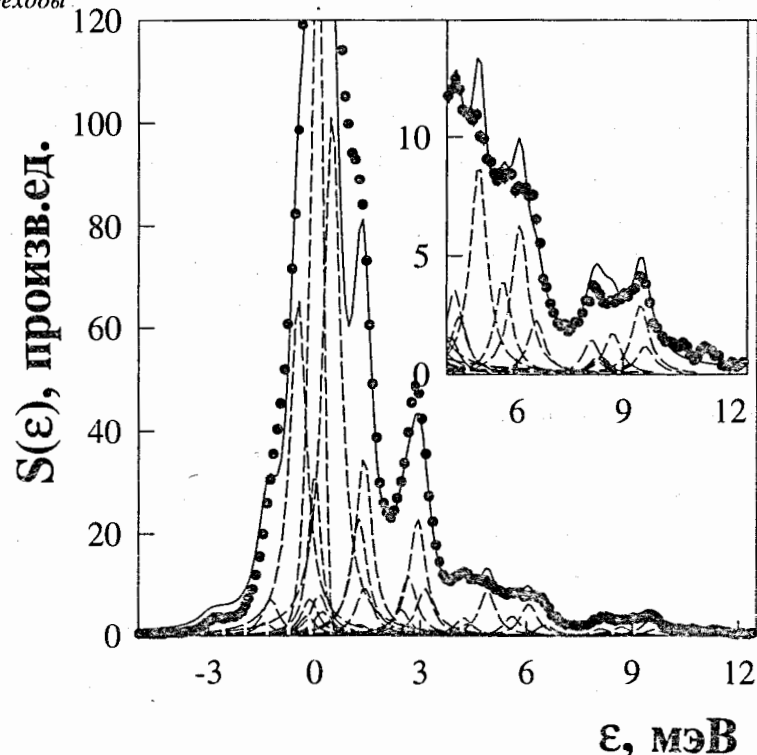


Рис.7. Закон рассеяния  $\text{HoCu}_2\text{Si}_2$ , полученный на спектрометре НЕТ при  $T=15$  К. Черные кружки - экспериментальный спектр; сплошная линия - расчетный спектр; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты. На вставке представлена относительно малоинтенсивная часть спектра, соответствующая области передач энергии выше 4 мэВ

Как видно из таблицы 1, значения  $A_i^m < r^l >$  для  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  значительно отличаются от соответствующих величин  $A_i^m < r^l >$  для других соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$ . Так, например,  $A_4^4 < r^4 >$  отличается в ~14 раз от значений для соединений с Nd, Ho и Er. Такая разница сама по себе указывает на аномальный характер потенциала КП в  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Однако в случае соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  имеется интересная особенность их кристаллической структуры, которая позволяет использовать СМКП [5] для количественной оценки вкладов различных лигандов в потенциал КП и, соответственно, выделить ту компоненту КП, которая и делает его аномальным. Эта особенность состоит в том, что ион РЗМ окружен двумя почти эквидистантными координационными сферами из восьми атомов кремния и восьми атомов меди. СМКП [15] предполагает, что КП может быть представлено как суперпозиция потенциалов отдельных координационных сфер. При этом вклад каждой координационной сферы в значение параметра КП с точки зрения СМКП может быть представлен в виде произведения геометрического координационного фактора  $\bar{K}_{lm}$ , зависящего от расположения ионов на сфере, и параметра  $\bar{A}_i(R_j)$ , который и будет определять величину вклада ионов данной координационной сферы в КП:

$$B_i^m = \Theta_i \sum_j \bar{A}_i(R_j) \cdot K_{lm}(\theta_i, \phi_i). \quad (2)$$

Здесь  $\Theta_i$  - множитель Стивенса,  $R_j$ ,  $\theta_i$ ,  $\phi_i$  - координаты иона  $i$  на  $j$  координационной сфере.

В работе [15] обсуждалась возможность пренебрежения вкладами в (2) со стороны удаленных координационных сфер и был сделан вывод о том, что в случае КП 4-го и 6-го порядков важным является вклад только ближайших координационных сфер. Для параметров 2-го порядка это оказалось не так. По-видимому, это объясняется тем, что дальнедействующее электростатическое взаимодействие без учета экранировки в случае 4-го и 6-го порядков пропорционально соответственно  $R^{-5}$  и  $R^{-7}$ , а в случае 2-го порядка -  $R^{-3}$  ( $R$  - расстояние от РЗМ до иона).

След за авторами СМКП мы также предположили, что КП 4-го и 6-го порядков в исследуемой серии образцов определяется ионами двух ближайших координационных сфер: Si и Cu.

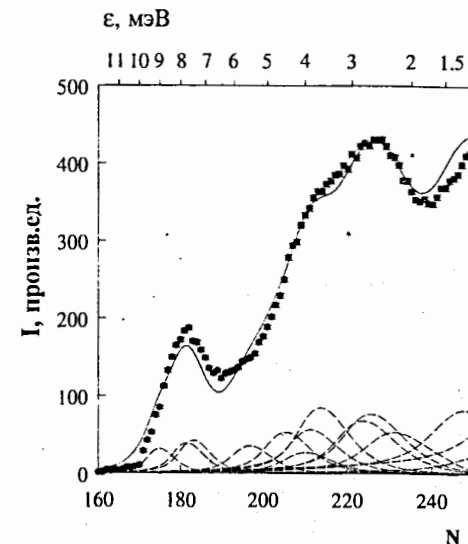


Рис.8. Спектр неупругого магнитного рассеяния нейтронов по времени пролета на  $\text{HoCu}_2\text{Si}_2$ , полученный на спектрометре КДСОГ-М при  $T=80$  К. По оси абсцисс - номер временного канала (вверху указаны соответствующие передачи энергии). Черные кружки - экспериментальный спектр; сплошная линия - расчетный спектр; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты

| E, мэВ |   |
|--------|---|
| 10.56  | $0.6652(1-8>+8>) + 0.2379(1-4>+4>) - 0.0426(10>)$   |
| 10.57  | $-0.6666(1-8>+8>) - 0.2360(1-4>+4>)$                |
| 9.70   | $0.8459(7> + 0.4957(8>) - 0.1930(1>) - 0.0379(5>)$  |
| 8.54   | $-0.4450(1-6>+6>) - 0.5495(1-2>+2>)$                |
| 6.63   | $0.6184(1-6>+6>) + 0.3429(1-2>+2>)$                 |
| 5.73   | $0.3097(7> - 0.1716(8>) + 0.8327(1>) + 0.4258(5>)$  |
| 5.13   | $0.0725(1-8>+8>) - 0.1147(1-4>+4>) + 0.9814(10>)$   |
| 2.793  | $0.5495(1-6>+6>) - 0.4450(1-2>+2>)$                 |
| 2.792  | $-0.1924(7> + 0.2691(8>) - 0.3258(1>) + 0.8857(5>)$ |
| 1.66   | $0.2360(1-8>+8>) - 0.6666(1-4>+4>)$                 |
| 1.54   | $-0.2286(1-8>+8>) + 0.6559(1-4>+4>) - 0.1872(10>)$  |
| 0.44   | $-0.3893(7> + 0.8077(8>) + 0.4040(1>) - 0.1814(5>)$ |
| 0.00   | $-0.3429(1-6>+6>) + 0.6184(1-2>+2>)$                |

Рис.9. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета Ho в кристаллическом поле  $\text{HoCu}_2\text{Si}_2$

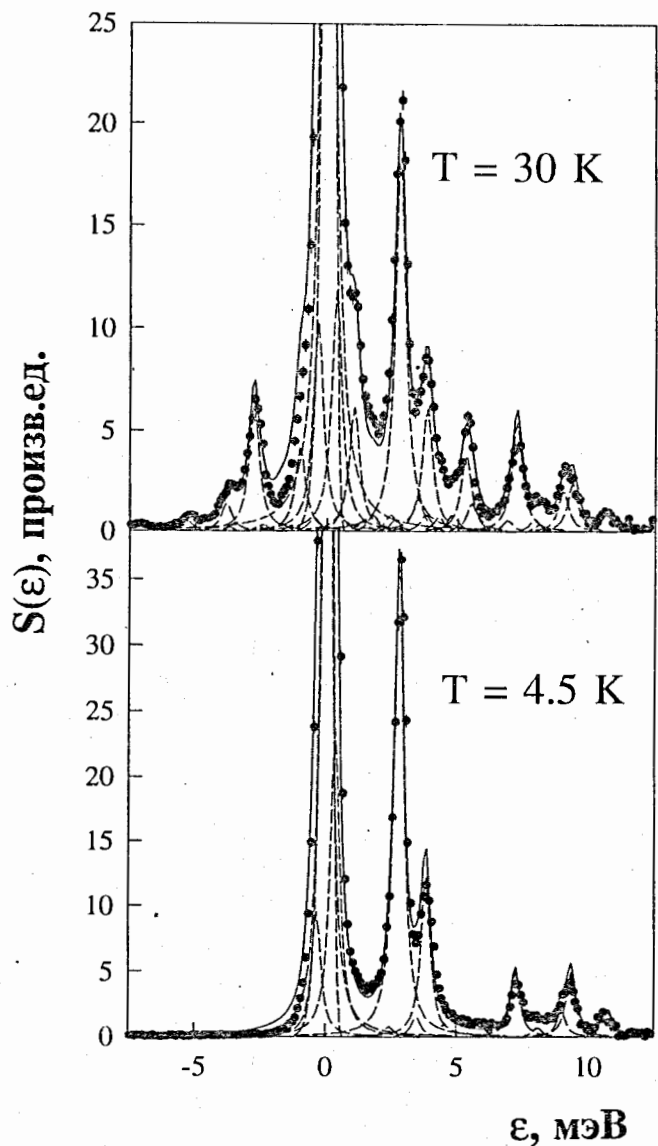


Рис.10. Закон рассеяния  $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$ , полученный на спектрометре НЕТ при различных температурах. Черные кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - расчетные спектры; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты

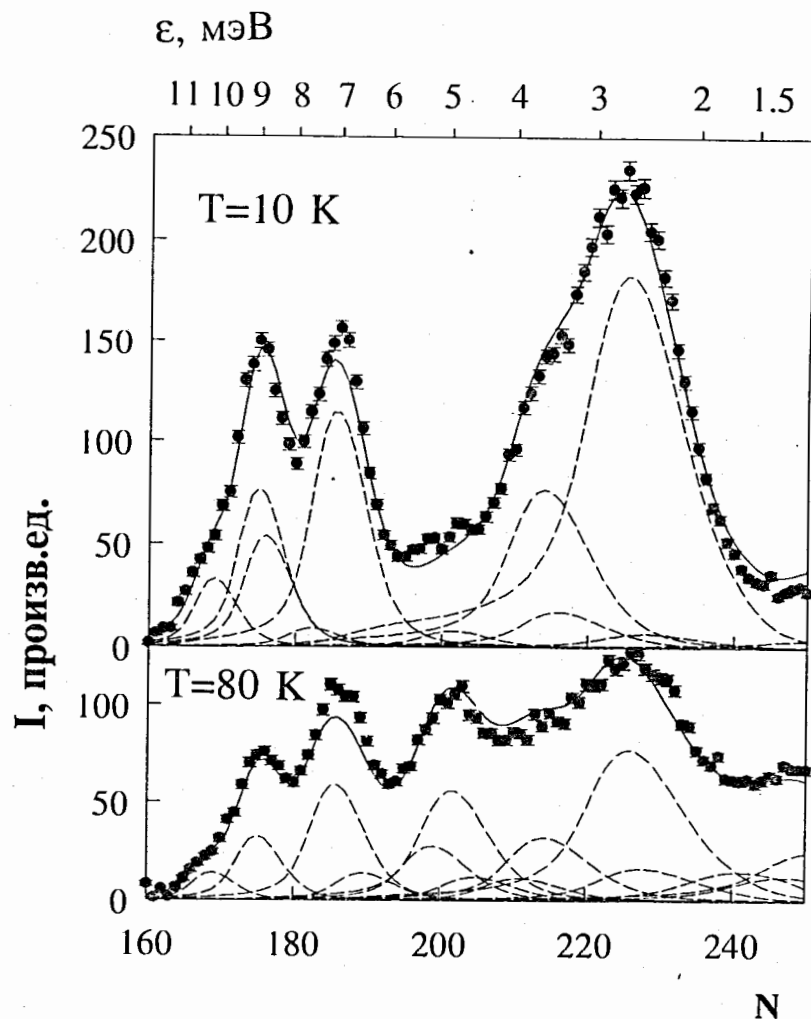


Рис.11. Спектры неупругого магнитного рассеяния нейтронов по времени пролета на  $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$ , полученные на спектрометре КДСОГ-М при различных температурах. По оси абсцисс - номер временного канала (вверху указаны соответствующие передачи энергии). Черные кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - расчетные спектры; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты



Для случая соединений  $RCu_2Si_2$  уравнения СМКП для КП 4-го и 6-го порядков с учетом двух координационных сфер могут быть представлены следующим образом:

$$\begin{aligned}
 B_l^0 &= \Theta_l(\bar{K}_{l0}(Si) \cdot \bar{A}_l(Si) + \bar{K}_{l0}(Cu) \cdot \bar{A}_l(Cu)), \\
 B_l^4 &= \Theta_l(\bar{K}_{l4}(Si) \cdot \bar{A}_l(Si) + \bar{K}_{l4}(Cu) \cdot \bar{A}_l(Cu)), \\
 l &= 4, 6.
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

Решая систему уравнений (3), можно оценить вклад в КП 4-го и 6-го порядков обоих лигандов: кремния и меди. В таблице 2 приведены значения координационных факторов  $\bar{K}_{lm}$ , рассчитанные с использованием структурных данных из [16]. Результаты определения параметров  $\bar{A}_l(Si)$  и  $\bar{A}_l(Cu)$  приведены в таблице 3, где даны решения системы уравнений (3) для обоих вариантов знаков  $B_l^m$ . Вариант  $A_4^4 > 0$  и  $A_6^4 > 0$  обозначен в табл.3 как (++), противоположный вариант - как (--). Как отмечалось выше, исходя только из данных нейтронной спектроскопии в парамагнитном состоянии, невозможно однозначное определение комбинации знаков параметров  $A_4^4$  и  $A_6^4$ . В работах [5,6] мы привели качественные аргументы в пользу того, что выбор знаков  $A_4^4 > 0$  и  $A_6^4 > 0$  является предпочтительным. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать именно эту комбинацию знаков параметров  $A_4^4$  и  $A_6^4$ .

Е, мэВ

|       |   |  |
|-------|---|--|
| 10.54 | — | $-0.3349\pi^{1/2} - 0.4831\pi^{3/2} + 0.0.6841\pi^{5/2} + 0.4316\pi^{7/2}$ |
| 9.25  | — | $0.4296\pi^{1/2} + 0.8690\pi^{3/2} - 0.2207\pi^{5/2} - 0.1073\pi^{7/2}$    |
| 7.91  | — | $0.7179\pi^{1/2} + 0.4126\pi^{3/2} + 0.3869\pi^{5/2} + 0.4057\pi^{7/2}$    |
| 7.54  | — | $0.0856\pi^{1/2} + 0.1320\pi^{3/2} + 0.2179\pi^{5/2} + 0.9632\pi^{7/2}$    |
| 3.78  | — | $0.2315\pi^{1/2} + 0.1028\pi^{3/2} + 0.9399\pi^{5/2} - 0.2457\pi^{7/2}$    |
| 2.77  | — | $-0.5724\pi^{1/2} + 0.6414\pi^{3/2} - 0.1376\pi^{5/2} + 0.4919\pi^{7/2}$   |
| 0.18  | — | $0.8732\pi^{1/2} - 0.4657\pi^{3/2} - 0.1427\pi^{5/2} + 0.0185\pi^{7/2}$    |
| 0.00  | ≡ | $0.2114\pi^{1/2} - 0.4300\pi^{3/2} - 0.6028\pi^{5/2} + 0.6380\pi^{7/2}$    |

Рис.12. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета  $E_g$  в кристаллическом поле  $ErCu_2Si_2$

Таблица 2. Радиусы и координационные факторы сфер лигандов Si и Cu для различных РЗ

| Сфера | Радиус/ $\bar{K}_{lm}$ | Ce     | Pr     | Nd     | Ho     | Er     |
|-------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si    | R [Å]                  | 3.136  | 3.130  | 3.115  | 3.040  | 3.024  |
|       | $\bar{K}_{40}$         | -0.622 | -0.662 | -0.691 | -0.818 | -0.765 |
|       | $\bar{K}_{44}$         | -25.56 | -25.44 | -25.35 | -24.96 | -25.13 |
|       | $\bar{K}_{60}$         | 2.159  | 2.187  | 2.206  | 2.289  | 2.255  |
|       | $\bar{K}_{64}$         | -13.79 | -14.23 | -14.54 | -15.96 | -15.37 |
| Cu    | R [Å]                  | 3.218  | 3.216  | 3.208  | 3.181  | 3.178  |
|       | $\bar{K}_{40}$         | -2.467 | -2.446 | -2.413 | -2.221 | -2.194 |
|       | $\bar{K}_{44}$         | 5.761  | 5.708  | 5.630  | 5.206  | 5.150  |
|       | $\bar{K}_{60}$         | -2.683 | -2.706 | -2.739 | -2.910 | -2.930 |
|       | $\bar{K}_{64}$         | 28.71  | 28.55  | 28.32  | 26.98  | 26.79  |

В принципе, можно ожидать, что параметры СМКП  $\bar{A}_l$  будут очень слабо зависеть от иона РЗМ для изоструктурных соединений  $RCu_2Si_2$ , так как  $\bar{A}_l$  будут определяться в основном окружением иона РЗМ в решетке. Однако, как видно в таблице 3, имеется сильная зависимость параметра  $\bar{A}_4(Si)$  от иона РЗМ при переходе от группы соединений Nd, Ho, Er к соединениям с Ce и Pr, в то же время  $\bar{A}_4(Cu)$  слабо меняется вдоль всего ряда от Er к Ce. Причем для Nd, Ho и Er доминирующей компонентой  $A_4^4 < r^4 >$  является вклад меди ( $\bar{A}_4(Cu) \gg \bar{A}_4(Si)$ ). Однако для соединения  $CeCu_2Si_2$  вклад кремния значительно, в 2.7 раза, превосходит  $\bar{A}_4(Cu)$ , имея при этом отрицательный знак. В случае  $PrCu_2Si_2$  ситуация промежуточная между соединениями с Ce и с Nd, Ho, Er. Так, абсолютное значение  $\bar{A}_4(Si)$  того же порядка величины, что и  $\bar{A}_4(Cu)$ , но противоположного знака. Для параметров шестого порядка  $\bar{A}_6(Si)$  и  $\bar{A}_6(Cu)$  зависимость от иона РЗМ для Nd, Ho и Er практически отсутствует, и лишь при переходе к Pr их величины уменьшаются в два раза, также указывая на

Таблица 3. Параметры СМКП для различных РЗ. Вариант выбора знаков  $A_4^4 > 0$  и  $A_6^4 > 0$  обозначен как ++, противоположный - как —.

| Параметр        | Вариант | Ce    | Pr     | Nd    | Ho    | Er    |
|-----------------|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| $A_4(Si)$ [мэВ] | ++      | -2.58 | -0.96  | 0.16  | 0.08  | 0.00  |
|                 | —       | 2.69  | 1.30   | 0.50  | 0.38  | 0.50  |
| $A_4(Cu)$ [мэВ] | ++      | 0.94  | 1.10   | 1.52  | 1.13  | 1.30  |
|                 | —       | -0.42 | 0.46   | 1.42  | 1.03  | 1.13  |
| $A_6(Si)$ [мэВ] | ++      |       | 1.81   | 3.12  | 2.97  | 3.17  |
|                 | —       |       | 0.33   | -1.05 | -1.76 | -2.16 |
| $A_6(Cu)$ [мэВ] | ++      |       | 1.14   | 2.19  | 2.22  | 2.34  |
|                 | —       |       | -0.005 | -1.15 | -1.50 | -1.76 |

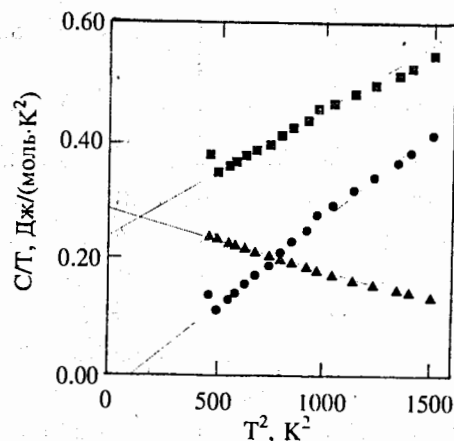


Рис.13. Зависимость теплоемкости, деленной на  $T$ , от  $T^2$  для  $PrCu_2Si_2$  в парамагнитной фазе. Квадратами представлены данные [12], треугольниками - рассчитанный на основании определенных в настоящей работе параметров кристаллического поля вклад в теплоемкость аномалий Шоттки; результат вычитания второго из первого представлен кружками. Линии представляют линейные экстраполяции трех наборов точек

значительное отклонение параметров СМКП от их ожидаемой зависимости, которой удовлетворяют  $\bar{A}_6$  соединений с Nd, Ho и Er. Таким образом, приведенные выше сравнения указывают на то, что величины параметров СМКП для двух соединений  $CeCu_2Si_2$  и  $PrCu_2Si_2$  значительно отличаются от соответствующих величин для соединений с Nd, Ho и Er, причем при переходе от трех последних к соединениям с Pr и Ce вклад кремния становится доминирующим по сравнению с вкладом меди. Выделенность потенциала КП для этих двух соединений коррелирует с их аномальными электронными свойствами.

В случае  $CeCu_2Si_2$ , где гибридизация локализованных  $4f$ -электронов с электронами проводимости ответственна за аномальные (тяжелофермионные) свойства этого соединения, наиболее естественным объяснением отличий параметров КП от соединений, где таких аномалий нет (Nd, Ho и Er), является предположение о значительно более сильной гибридизации  $f$ -электронов с  $p$ -электронами кремния. Такая интерпретация была предложена при анализе параметров КП  $CeCu_2Si_2$  и  $NdCu_2Si_2$  в двух наших предыдущих работах [5,6]. Результаты настоящей работы, включающие данные о КП для большего числа исследованных соединений  $RCu_2Si_2$ , дают дальнейшее подтверждение того, что именно  $(f-p)$ -гибридизация ответственна за аномальные свойства системы с тяжелыми фермионами  $CeCu_2Si_2$ . Следует отметить, что в работе [17] анализ зависимости типа основного состояния соединений  $CeM_2X_2$  от расстояний между Ce - M и Ce - X также показал, что главным образом  $((Ce)f-(X)p)$ -гибридизация определяет их электронные свойства.

В ряде работ [12-14], исходя из результатов измерений макроскопических свойств  $PrCu_2Si_2$ , были сделаны выводы о том, что это соединение является системой с тяжелыми фермионами, а причиной этому является квадрупольное рассеяние электронов проводимости на  $4f$ -электронах (квадрупольный кондо-эффект). Основными экспериментальными фактами, свидетельствующими в пользу такой интерпретации, явились

- а) высокое значение электронного вклада в удельную теплоемкость  $\gamma = 225$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>);
- б) отсутствие аномалий в температурной зависимости параметров решетки, что рассматривалось как результат компенсации квадрупольного момента  $4f$ -электронной оболочки;
- в) аномально высокая температура Нееля  $T_N = 21$  К.

Знание параметров КП и, соответственно, схемы уровней позволяет показать, что пункты а) и б) могут быть интерпретированы как эффекты кристаллического поля. Так, высокое значение электронного вклада в удельную теплоемкость количественно объясняется аномалией Шоттки, а отсутствие аномалий в температурной зависимости параметров решетки связано со слабой температурной зависимостью квадрупольного момента иона  $\text{Pr}^{3+}$  в данном соединении. Подробно эти пункты обсуждались в работе [7]. На рис. 13 представлена зависимость удельной теплоемкости  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  выше температуры Нееля в координатах  $C/T$  в зависимости от  $T^2$  (квадраты) и аппроксимация экспериментальных точек прямой линией, дающей величину постоянной Зоммерфельда  $\gamma = 225$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>). На том же рисунке показан вклад аномалии Шоттки (треугольники) в удельную теплоемкость  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ , рассчитанный с найденным нами набором параметров КП. Как видно, аномалия Шоттки в этих координатах может быть с хорошей точностью аппроксимирована прямой линией, дающей на пересечении оси  $C/T$  величину  $\gamma = 285$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>), что не сильно отличается от величины постоянной Зоммерфельда. Если же вычесть вклад Шоттки из экспериментальных точек, то остаток также может быть с хорошей точностью описан прямой линией с небольшой отрицательной величиной  $\gamma$ , что в рамках точности экстраполяции от столь высоких температур находится в разумном согласии с величиной постоянной Зоммерфельда  $\gamma = 4$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) для изоструктурного немагнитного аналога  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ . Таким образом, высокое значение  $\gamma$  в  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  является эффектом КП (аномалия Шоттки) и не связано с проявлением аномальных электронных свойств.

Несмотря на возможность КП-интерпретации пункта б) его трактовка представляется не столь однозначной. Так как аномалия КП 4-го порядка соединения  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  весьма близка к аномалии, демонстрируемой соединением с тяжелыми фермионами  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , то логично было бы предположить, что природа этой аномалии одна и та же: значительный ( $f-p$ )-гибризационный вклад в эффективный потенциал КП. Таким образом, объяснив низкий квадрупольный момент иона  $\text{Pr}^{3+}$  эффектом КП, нужно еще ответить на вопрос, связан или не связан этот эффект с аномальным характером кристаллического поля.

Аномально высокое значение температуры Нееля могло бы являться сильным аргументом в пользу правильности интерпретации аномалии КП

соединения  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  как следствия ( $f-p$ )-гибридизации. В работе [13] убедительно показано, что здесь реализуется общий для всего этого ряда соединений РККУ-обменный механизм, но с аномально высокой константой обменного взаимодействия между 4f-магнитными моментами, что можно было бы объяснить высоким значением обменного интеграла Кондо. Неясным моментом при этом остается ситуация с соединением  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$ . Оценка ( $f-f$ )-обменного интеграла в приближении молекулярного поля для соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$ , где  $R = \text{Pr}, \text{Nd}$  и  $\text{Gd}$ , дает величины 0.33, 0.20 и 0.22 мэВ соответственно. Согласно правилу де Жена ожидаемая величина для  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  должна быть порядка 0.01 мэВ. В то же время следует отметить, что и обменный интеграл (температура Нееля) для  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_N = 10$  К) также не подчиняется правилу де Жена и является аномально большим. Однако в случае  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  не наблюдается какого-либо аномального поведения параметров СКП.

## 6. Заключение

Методом НРТН проведено систематическое исследование кристаллического поля в семействе изоструктурных соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$ . Эксперименты, проведенные на двух типах спектрометров при различных температурах, позволили однозначно определить параметры феноменологического гамильтониана КП. Анализ этих параметров в рамках суперпозиционной модели позволил сделать заключение о доминирующем вкладе гибридизации  $p$ -электронов кремния с локализованными  $f$ -электронами церия в потенциал КП в системе с тяжелыми фермионами  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Это наблюдение находится в качественном согласии с теоретическими оценками, приведенными в работе [2]. Определение параметров КП для  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  позволило показать, что макроскопические свойства данного соединения в основном могут быть количественно интерпретированы как результат расщепления в КП основного мультиплета иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Хотя вопрос о причине аномально высокой температуры Нееля в  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  по-прежнему не вполне ясен.

## Литература:

1. P.Fulde, M.Loewenhaupt Adv. Phys., v.34, 539 (1985)
2. P.M.Levy and S.Zhang, Phys.Rev.Lett. v62, 78(1989)
3. A.Szytula and J.Leciejewicz, Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths v12, ed K.A.Gschneidner Jr and L.Eyring(Amsterdam: North-Holland) 1989
4. J.A.Blanco, D.Schimitt, J.C.Gomez Sal, J.Magn.Magn.Matter v.116, 128 (1992)
- J.A.Blanco, D.Gignoux, and D.Schimitt, Z.Phys.B v.89, 343 (1992)

5. E.A.Goremychkin and R.Osborn, Phys.Rev.B, v.47, 14280 (1993)
6. E.A.Goremychkin, A.Yu.Muzychka, and R.Osborn Physica B, v.179, 184(1992)
7. E.A.Goremychkin, R.Osborn, and A.Yu.Muzychka Phys.Rev.B, v.50, 13863 (1994)
8. E.A.Goremychkin, R.Osborn, A.Yu.Muzychka, J.B.Forsyth, and E.Lidstrom to be published
9. K.W.H.Stevens, Proc.Phys.Soc.A v.65, 209(1952)
10. E.Holland-Moritz and D.Wohlleben, Phys.Rev.B, v.25, 7482(1982)
11. U.Walter, J.Phys.Chem.Solids v.45, 401(1984)
12. E.V.Sampathkumaran, I.Das, R.Vijaraghavan, K.Hirota, and M.Ishikawa, Sol.St.Comm. v.78, 971(1991)
13. E.V.Sampathkumaran and I.Das, J.Phys.Cond.Matt. v.4, L475(1992)
14. E.V.Sampathkumaran, K.Hirota, I.Das, and M.Ishikawa, Z.Phys.B v.90, 195(1993)
15. D.J.Newman and B.Ng, Rep.Prog.Phys. v.52, 699(1989)
16. W.Schlabit, J.Baumann, G.Neumann, D.Plumacher, and K.Regentin, Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism ed P.Guertin, W.Suski, Z.Zolnierek (New York: Plenum Press) 1982, p289
17. J.G.Sereni and O.Trovarelli, JMM, vv. 140-144, 885-886 (1995)

Горемычкин Е.А., Музычка А.Ю., Осборн Р.

P14-96-204

Эффекты кристаллического поля  
в соединениях  $RCu_2Si_2$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Ho, Er$ ):  
исследования методом неупругого рассеяния нейтронов

Методом неупругого магнитного рассеяния нейтронов определены параметры кристаллического поля (КП) в семействе изоструктурных соединений  $RCu_2Si_2$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Ho, Er$ ). Сравнительный анализ параметров КП в рамках суперпозиционной модели кристаллического поля показал, что гибридизация f-электронов церия и p-электронов кремния является доминирующей компонентой КП в соединении с тяжелыми фермионами  $CeCu_2Si_2$  и является причиной его аномальных электронных свойств. Обнаружено, что кристаллическое поле соединения  $PrCu_2Si_2$  имеет вклад, аналогичный гибридизационному вкладу в соединении Ce.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1996

Перевод авторов

Goremychkin E.A., Muzychka A.Yu., Osborn R.

P14-96-204

Crystal Field Effects in  $RCu_2Si_2$  Compounds ( $R = Ce, Pr, Nd, Ho, Er$ ):  
Inelastic Neutron Scattering Investigation

The crystal field parameters in isostructural compounds family  $RCu_2Si_2$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Ho, Er$ ) have been determined by means of inelastic neutron scattering. Comparative analysis has shown that heavy fermion compound  $CeCu_2Si_2$  crystal field's dominant component arose from mixing between f-electrons of Ce and p-electrons of Si. Obviously, this mixing was the main cause of anomalous electronic properties taking place in  $CeCu_2Si_2$ . It was found that crystal field of  $PrCu_2Si_2$  compound had component similar to hybridizational one in Ce-system.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1996