

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-205

P14-96-205

А.Ю.Музыка, Е.А.Горемычкин, Р.Осборн\*

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В СОЕДИНЕНИЯХ  
 $RE-TR_2Si_2$  (RE = Pr, Nd; TR = Cu, Ni, Fe)

---

\*Аргоннская национальная лаборатория, Аргонн, Иллинойс, США.

1996

## 1. Введение

В работе [1] были опубликованы результаты систематического исследования кристаллического поля (КП) в серии изоструктурных соединений  $RECu_2Si_2$  (RE-редкая земля). Наборы параметров КП антиферромагнитных членов ряда сравнивались с определенными ранее [2] параметрами КП для системы с тяжелыми фермионами (СТФ)  $CeCu_2Si_2$ . Анализ проводился на основе суперпозиционной модели Ньюмана [3]. В результате был обнаружен аномально большой вклад координационной сферы лигандов Si в КП  $CeCu_2Si_2$ , который мы определили как гибридационный вклад в КП, т.е. вклад, возникающий из-за гибридизации *f*-электронов Ce и *p*-электронов Si.

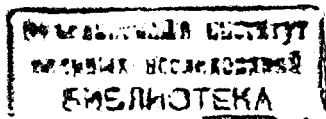
Вторым важным выводом [1] был вывод о наличии аналогичного, хотя и меньшего по абсолютной величине, гибридационного вклада в КП  $PrCu_2Si_2$ . Остальные исследованные в [1] члены ряда  $RECu_2Si_2$ , включая и  $NdCu_2Si_2$ , гибридационного вклада в КП, по нашему мнению, не имели. В настоящей работе представлены результаты исследования КП в соединениях  $RE-TR_2Si_2$ , содержащих ближайших соседей Ce по ряду редкоземельных элементов (Pr, Nd) и различные переходные металлы. Это следующий шаг в систематическом экспериментальном исследовании КП данных изоструктурных соединений.

Определение параметров КП является многопараметрической задачей (в данном случае ищутся 5 параметров) и, естественно, нет никаких гарантий, что полученный результат абсолютно верен. Набор параметров каждого нового изоструктурного соединения может корректировать уже найденные наборы предшественников. Вопросам, возникающим в результате сравнения КП соединений с различными переходными металлами, и посвящена данная работа.

## 2. Эксперимент

Образцы соединений  $PrNi_2Si_2$ ,  $NdNi_2Si_2$ ,  $PrFe_2Si_2$ ,  $NdFe_2Si_2$  были приготовлены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду без потерь веса в процессе плавления. После отжига в вакууме при  $700^\circ C$  рентгеноструктурный анализ и эксперименты по дифракции нейтронов показали отсутствие посторонних фаз.

Эксперименты по неупругому рассеянию тепловых нейтронов (НРТН) проводились на времяпролетном спектрометре прямой геометрии HET, стоящем на импульсном источнике ISIS (Rutherford-Appleton Laboratory, UK). Диапазон



переданных энергий, необходимых для перекрытия полного расщепления КП, менялся от образца к образцу. Поэтому разные соединения измерялись с различными налетающими энергиями нейтронов:

$\text{NdNi}_2\text{Si}_2$  -  $E_0 = 15$  мэВ с разрешением 0.4 мэВ на упругой линии;

$\text{PrNi}_2\text{Si}_2$  -  $E_0 = 35$  мэВ с разрешением 1.5 мэВ на упругой линии;

$\text{NdFe}_2\text{Si}_2$  -  $E_0 = 35$  мэВ;

$\text{PrFe}_2\text{Si}_2$  -  $E_0 = 15$  мэВ и  $E_0 = 60$  мэВ с разрешением 3.0 мэВ на упругой линии.

Образцы весом около 50 г помещались в алюминиевый контейнер, а затем в рефрижератор замкнутого цикла для измерения при  $T=12$  К и выше.

Спектры снимались при углах рассеяния 5, 136, 11, 16, 21 и 26°. Спектры, снятые при последних 4-х углах, суммировались, и на основании полученного суммарного спектра определялись параметры КП.

### 3. Методика обработки экспериментальных данных

Определение параметров КП проводилось по стандартной методике, полностью изложенной в [1]. Здесь мы повторим основные моменты.

Экспериментальный спектр описывается с помощью формулы закона рассеяния изолированного магнитного момента, помещенного в КП (см, например, [4]). Матричные элементы, необходимые для его вычисления, находятся с помощью диагонализации гамильтониана кристаллического поля  $\hat{H}_{CF}$ . В случае тетрагональной точечной симметрии (такова симметрия узла редкой земли (РЗ) в наших соединениях)

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

где  $\hat{O}_l^m$  - эквивалентные операторы Стивенса, действующие в пространстве проекций полного магнитного момента РЗ. Выражения  $\hat{O}_l^m$  через операторы полного магнитного момента и его проекций приведены, например, в [5]. Таким образом, закон рассеяния является функцией параметров  $\{B_l^m\}$ , которые сами по себе содержат информацию о ближайшем окружении иона РЗ, и их определение представляет собой цель исследования.

Поиск параметров КП осуществляется в два этапа. Сначала с помощью параметризации Вальтера [6] с определенным шагом сканируется все пространство  $\{B_l^m\}$  для поиска точек, соответствующих набору дискретных

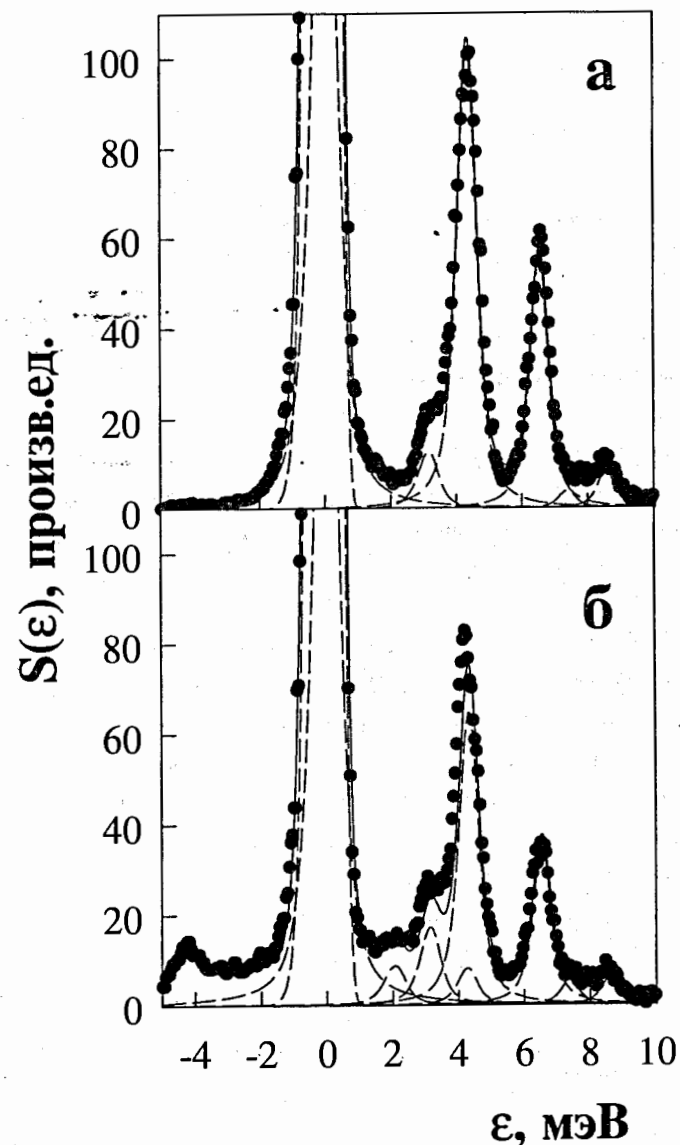


Рис.1. Закон рассеяния соединения  $\text{NdNi}_2\text{Si}_2$  при различных температурах: кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - спектры, рассчитанные на основе найденного набора параметров КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты.

а)  $T=12$  К,

б)  $T=35$  К

параметров, характеризующих спектр, т.е. положением особенностей и их амплитудам. Затем найденные точки служат стартовыми точками процедуры подгонки расчетного спектра к экспериментальному закону рассеяния методом наименьших квадратов (МНК). При подгонке параметры  $\{B_i^m\}$  свободно варьируются, кроме того, варьируется ширина неупругой линии (общая для всех пиков) и учитывается влияние функции разрешения спектрометра. В качестве спектральной формы линии мы, как и в случае  $RECu_2Si_2$ , использовали лоренциан.

#### 4. Экспериментальные результаты

##### 4.1. $NdNi_2Si_2$

Энергия налетающих нейтронов  $E_0 = 15$  мэВ перекрывала полное расщепление КП (8.5 мэВ). При этом значении  $E_0$  преобладание магнитного рассеяния в спектре за счет Q-зависимости формфактора закона рассеяния является подавляющим и вопрос разделения магнитного и фоновое рассеяния даже не встает.

На рис.1(а,б) представлены экспериментальные и расчетные спектры соединения при T соответственно 12 и 35 К. Видно хорошее согласование расчетных спектров, соответствующих различным температурам, т.е. при T=12 К эффекты, связанные с обменным взаимодействием, несущественны по сравнению с потенциалом КП. Найденные параметры  $\{B_i^m\}$  помещены в табл.1, а схема уровней расщепленного мультиплетта  $^4I_{9/2}$  и структура волновых функций собственных состояний  $\hat{H}_{CF}$  представлены на рис.2.

Существенным критерием выбора точек при сеточном поиске, кроме положений и интенсивностей пиков, было приписывание особенности около 3 мэВ переходу с возбужденного уровня (на это указывает температурная зависимость интенсивности пика). Это резко уменьшило количество подходящих точек и позволило локализовать их в узкой области пространства параметров.

##### 4.2. $PrNi_2Si_2$

На рис. 3(а,б) представлены экспериментальные и расчетные спектры магнитного отклика этого соединения при T = 25 и 50 К соответственно. Выбор минимальной температуры определялся требованием превышения  $T_N = 18$  К [7].

**Таблица 1.**

Сводная таблица значений параметров КП в соединениях Pr,Nd-Cu,Ni,Fe. Данные по соединениям с Ni,Fe получены в данной работе, данные по Pr,Nd-Cu взяты из [1]

P3-ПМ	$B_2^0$ (мэВ)	$B_4^0$ (мэВ)	$B_6^0$ (мэВ)	$B_4^4$ (мэВ)	$B_6^4$ (мэВ)
	$A_2^0 <R^2>$ (мэВ)	$A_4^0 <R^4>$ (мэВ)	$A_6^0 <R^6>$ (мэВ)	$A_4^4 <R^4>$ (мэВ)	$A_6^4 <R^6>$ (мэВ)
Pr-Cu	-0.085±0.005	(1.60±10)·10 <sup>-3</sup>	(4.30±30)·10 <sup>-5</sup>	±(2.05±0.05)·10 <sup>-2</sup>	±(4.55±0.05)·10 <sup>-4</sup>
	4.05	-2.18	0.70	±27.89	±7.46
Nd-Cu	-0.031±0.001	(1.10±10)·10 <sup>-3</sup>	-(3.17±0.4)·10 <sup>-5</sup>	±(1.33±0.4)·10 <sup>-3</sup>	±(6.62±0.2)·10 <sup>-4</sup>
	4.82	-3.94	0.87	±4.77	±18.19
Pr-Ni	-0.32±0.03	(8.78±0.5)·10 <sup>-4</sup>	-(6.90±10)·10 <sup>-5</sup>	±(2.48±0.5)·10 <sup>-2</sup>	±(9.05±0.4)·10 <sup>-4</sup>
	15.00	-1.19	1.13	±33.77	±14.79
Nd-Ni	-0.072±0.002	(1.90±0.8)·10 <sup>-4</sup>	-(3.94±10)·10 <sup>-5</sup>	±(8.42±10)·10 <sup>-3</sup>	±(1.85±10)·10 <sup>-4</sup>
	11.69	-0.68	1.08	±30.18	±5.09
Pr-Fe	-0.960±0.03	-(1.06±0.5)·10 <sup>-3</sup>	(2.12±0.05)·10 <sup>-4</sup>	±(1.27±0.4)·10 <sup>-2</sup>	±(2.1±0.08)·10 <sup>-3</sup>
	45.68	1.44	3.47	±17.29	±34.33
Nd-Fe	-0.277±0.008	(2.72±0.8)·10 <sup>-5</sup>	-(9.20±2.5)·10 <sup>-5</sup>	±(5.00±10)·10 <sup>-3</sup>	±(9.83±2.5)·10 <sup>-4</sup>
	45.15	-0.10	2.54	±17.98	±27.01

#### E, мэВ

$$8.48 \equiv 0.0173|9/2\rangle + 0.8978|1/2\rangle - 0.4400|7/2\rangle$$

$$6.46 \equiv -0.5944|5/2\rangle + 0.8038|3/2\rangle$$

$$4.27 \equiv 0.0202|9/2\rangle + 0.4395|1/2\rangle + 0.8979|7/2\rangle$$

$$1.18 \equiv 0.9995|9/2\rangle - 0.0243|1/2\rangle - 0.0106|7/2\rangle$$

$$0.0 \equiv 0.8041|5/2\rangle + 0.5945|3/2\rangle$$

Рис.2. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплетта Nd в кристаллическом поле  $NdNi_2Si_2$

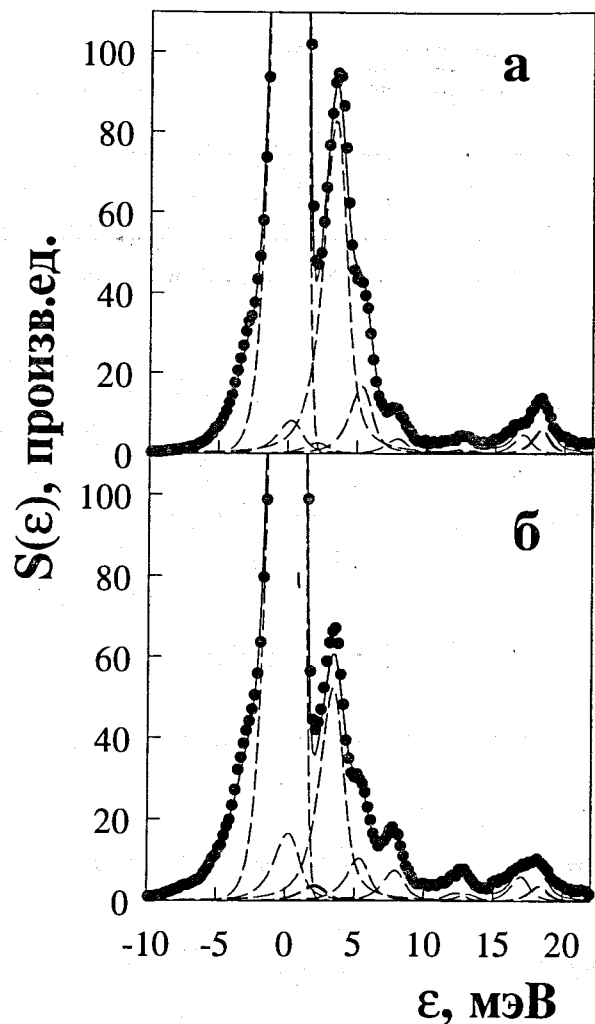


Рис.3. Закон рассеяния соединения  $PrNi_2Si_2$  при различных температурах: кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - спектры, рассчитанные на основе найденного набора параметров КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты.

а)  $T=25$  K,

б)  $T=50$  K

Так как видимые особенности экспериментального спектра перекрывали диапазон передач энергии в более чем 20 мэВ, то мы вынуждены были проводить эксперименты при  $E_0 = 35$  мэВ, что обусловило существенное присутствие фононной составляющей в спектре.

Разделение фононной и магнитной составляющих рассеяния производилось с использованием спектра  $LaNi_2Si_2$ , измеренного при  $T = 12$  K и той же энергии налетающих нейтронов и скорректированного в соответствии с заменой сечения рассеяния и массы La на аналогичные величины Pr [8]. Закон рассеяния  $LaNi_2Si_2$  в области малых передач энергии (до 2.2 мэВ), попадающий под упругую линию спектрометра, моделировался законом рассеяния, который соответствовал дебаевской плотности фононных состояний. Модельный закон сшивался с экспериментальным спектром La в области спектра, свободной от влияния упругой линии (5.8 мэВ). Сконструированный таким образом фононный закон рассеяния, нормированный на массу образца и время измерения, умножался на соответствующие факторы температурной заселенности и вычитался из экспериментального спектра рассеяния.

Получившиеся в результате спектры магнитного отклика не содержали особенностей, которые мы не смогли бы описать с помощью найденных параметров КП, что говорит о достаточной корректности процедуры разделения магнитной и фононной составляющих рассеяния.

При сеточном поиске параметров КП было найдено несколько областей, удовлетворяющих положениям и интенсивностям особенностей спектров магнитного рассеяния, но область параметров, которая локализовалась вблизи точки, соответствующей КП, найденному для  $NdCu_2Si_2$ , дала наилучшие результаты при МНК-подгонке. Характерной особенностью этой области был "невидимый" переход с основного на верхний возбужденный уровень мультиплетта  $^3H_4$ , расщепленного в КП. Схема энергетических уровней и структура собственных волновых функций представлена на рис.4, параметры КП приведены в табл.1.

#### 4.3. $NdFe_2Si_2$

На рис.5 представлены экспериментальные законы рассеяния соединения при 4-х температурах: 20, 40, 70 и 100 K. Необходимость проследить температурную динамику спектра была вызвана наличием в нем 5-ти четко

<b>E, мэВ</b>	
19.78	— $-0.2882 +4\rangle + 0.9131 0\rangle - 0.2882 -4\rangle$
17.92	=== $0.9590 +1\rangle - 0.2860 +3\rangle$
17.03	=== $0.7071 +2\rangle - 0.7071 -2\rangle$
12.68	— $0.7071 +2\rangle + 0.7071 -2\rangle$
5.06	=== $0.9590 +3\rangle + 0.2860 +1\rangle$
3.16	— $0.7071 +4\rangle - 0.7071 -4\rangle$
0.00	— $0.6457 +4\rangle + 0.4075 0\rangle + 0.6457 -4\rangle$

Рис.4. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета Pr в кристаллическом поле PrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

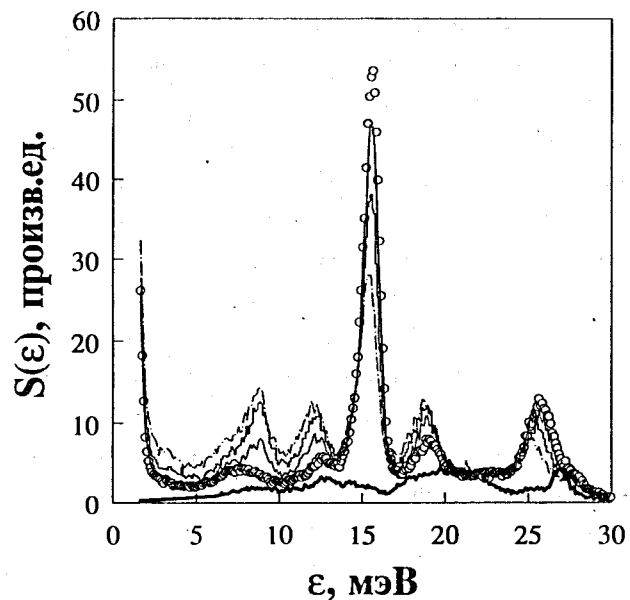


Рис.5. Экспериментальный закон рассеяния LaFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и NdFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при различных температурах:

- La, T=12K - сплошная толстая линия;
- Nd, T=20 K - кружки;
- T=40 K - сплошная тонкая линия;
- T=70 K - гистограмма;
- T=100 K - пунктирная линия

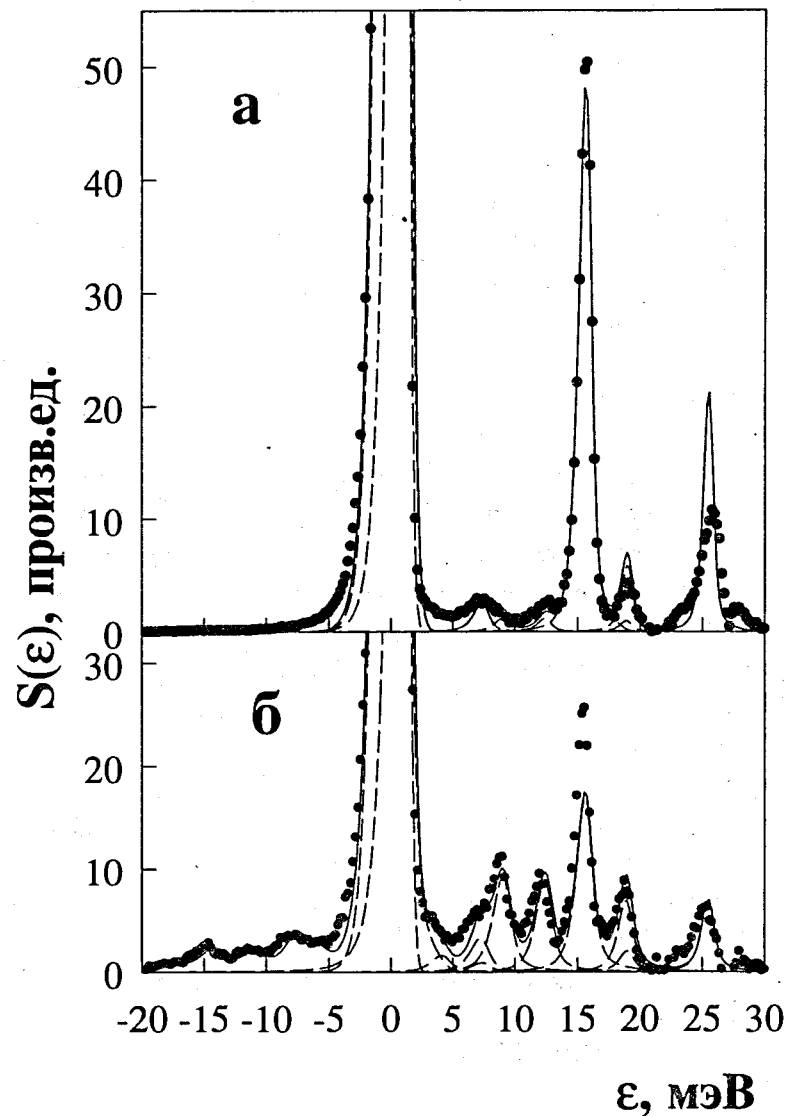


Рис.6. Закон рассеяния NdFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при различных температурах: кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - спектры, рассчитанные на основе найденного набора параметров КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты.

- а) T=20 K,
- б) T=100 K

выраженных магнитных особенностей с различной температурной зависимостью интенсивностей.

Минимальная температура измерения была выше  $T_N = 15.6$  К [9].

Разделение магнитной и фонной компонент спектра производилось точно так же, как и в случае  $\text{PrNi}_2\text{Si}_2$ . Основой для построения фонного закона рассеяния послужил спектр  $\text{LaFe}_2\text{Si}_2$ , снятый при  $T = 12$  К и энергии налетающих нейтронов 35 мэВ (представлен на рис.5). Закон рассеяния Дебая сшивался с экспериментальным при передаче энергии  $\epsilon = 6.35$  мэВ.

Тщательный анализ температурной зависимости интенсивностей магнитных пиков привел к выводу о том, что из пяти магнитных особенностей две - при передачах энергии  $\epsilon = 15$  мэВ и  $\epsilon = 25$  мэВ - соответствуют переходам с основного уровня КП, две - при  $\epsilon = 8.5$  мэВ и  $\epsilon = 12$  мэВ - переходам с первого возбужденного уровня, а одна - при  $\epsilon = 18.5$  мэВ - представляет собой суперпозицию переходов с основного и с первого возбужденного уровней. Сеточный поиск при этом условии привел к единственной узлокализованной области пространства параметров КП, давшей сравнительно неплохие результаты подгонки МНК.

Выделенный магнитный закон рассеяния и результаты расчетов представлены на рис.6(а,б) для  $T=20$  и  $100$  К соответственно. Видно, что есть неплохое соответствие между спектрами в широком интервале температур (непредставленные спектры  $40$  и  $70$  К описываются не хуже). Разница экспериментального и расчетного спектров, по нашему мнению, возникает, во-первых, в результате процедуры разделения магнитной и фонной составляющих рассеяния и, во-вторых, из-за приписывания всем переходам КП одной и той же ширины линии.

Схема энергетических уровней расщепления в КП и структура собственных волновых функций гамильтониана КП представлена на рис.7; параметры  $\{B_i^m\}$  приведены в табл.1

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

Как оказалось, полное расщепление КП в данном соединении превышает  $45$  мэВ и, для того чтобы заведомо перекрыть его, измерения проводились при налетающей энергии нейтронов  $60$  мэВ. Но при этом разрешение в области малых передач энергии было недостаточным, чтобы отделить

**E, мэВ**

$$25.24 \equiv 0.24871 \pm 9/2 > + 0.96791 \pm 1/2 > + 0.00951 \pm 7/2 >$$

$$18.60 \equiv -0.55771 \pm 5/2 > + 0.82761 \pm 3/2 >$$

$$15.18 \equiv 0.00701 \pm 9/2 > - 0.01211 \pm 1/2 > - 0.99971 \pm 7/2 >$$

$$6.75 \equiv 0.82971 \pm 5/2 > + 0.55771 \pm 3/2 >$$

$$0.0 \equiv 0.96711 \pm 9/2 > - 0.24821 \pm 1/2 > - 0.00901 \pm 7/2 >$$

Рис.7. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплетта Nd в кристаллическом поле  $\text{NdFe}_2\text{Si}_2$ .

низкоэнергетический переход КП от упругой линии. Для хорошего разрешения этого возбуждения был проведен эксперимент с  $E_0 = 15$  мэВ. Так как  $T_N$  соединения неизвестна, то измерения проводились в широком интервале температур:  $12$ ,  $50$  и  $100$  К. Оказалось, что магнитные возбуждения в области передач энергии более  $10$  мэВ уже при  $12$  К не несут следов магнитного упорядочения и их описание на основании только гамильтониана КП хорошо согласуется с описанием спектра при  $100$  К. Низкоэнергетическое возбуждение, соответствующее  $\epsilon = 2.25$  мэВ, имеет при  $T = 12$  К очень сильную угловую дисперсию, которая значительно уменьшается при  $T = 50$  К (см. рис.8(а,б)), что, по-видимому, указывает на близость  $T = 12$  К к температуре фазового перехода.

Как уже говорилось ранее, спектры, снятые с  $E_0 = 15$  мэВ, содержат только магнитную составляющую рассеяния. Разделение магнитной и фонной составляющих в спектрах при  $E_0 = 60$  мэВ производилось так же, как и в ранее описанных случаях. Для этого использовался спектр  $\text{LaFe}_2\text{Si}_2$ , снятый при  $E_0 = 60$  мэВ и  $T = 11$  К. Сшивка расчетного дебаевского закона рассеяния и экспериментального спектра производилась при  $\epsilon = 10.8$  мэВ.

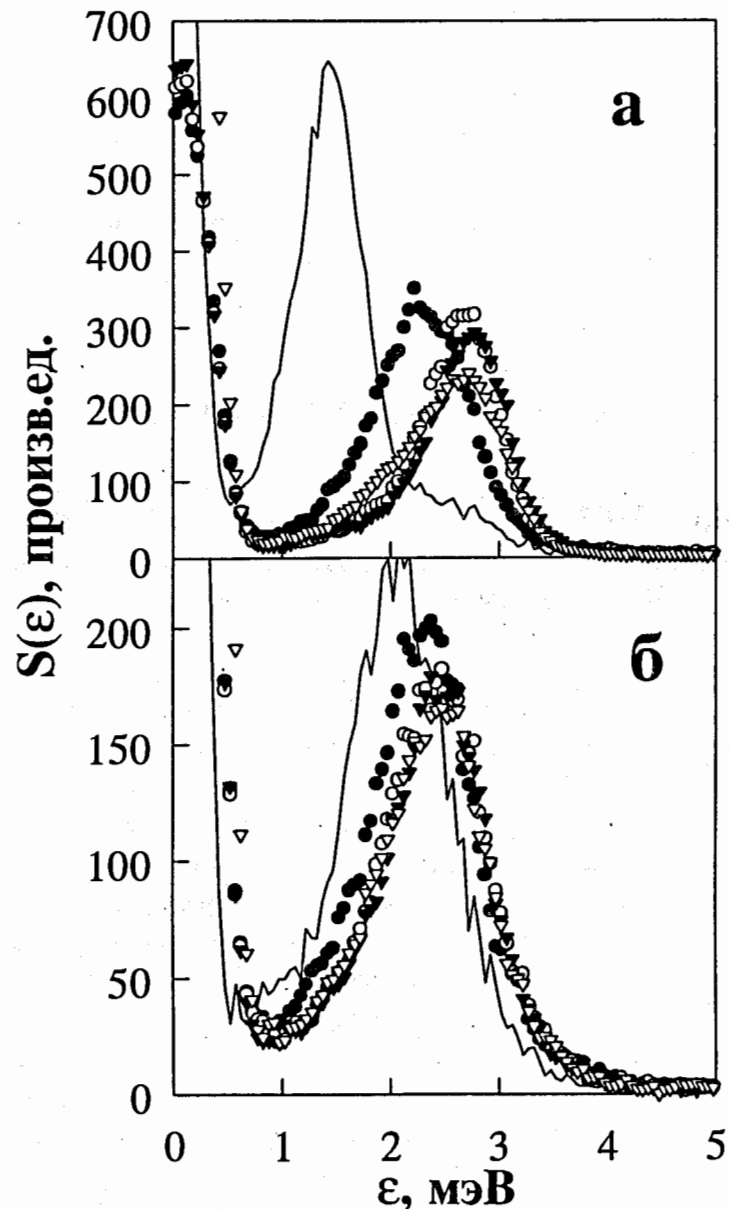


Рис.8. Низкоэнергетическая часть закона рассеяния  $PrFe_2Si_2$  при различных температурах и различных углах рассеяния  $\phi$ : сплошная линия -  $\phi=5^\circ$ ; черные кружки -  $\phi=11^\circ$ ; пустые кружки -  $\phi=16^\circ$ ; черные треугольники -  $\phi=21^\circ$ ; пустые треугольники -  $\phi=26^\circ$ ;

а)  $T=20$  K,  
б)  $T=50$  K

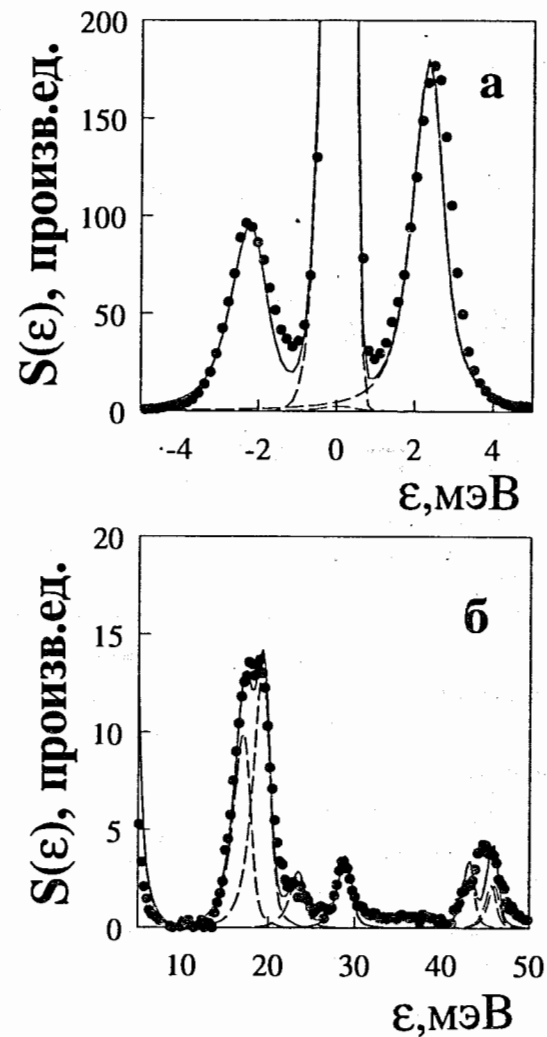


Рис.9. Закон рассеяния  $PrFe_2Si_2$  при различных температурах и энергиях налетающих нейтронов  $E_0$ : кружки - экспериментальные спектры; сплошная линия - спектры, рассчитанные на основе найденного набора параметров КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты.

а)  $E_0=15$  мэВ,  $T=50$  K,  
б)  $E_0=60$  мэВ,  $T=100$  K



E, мэВ

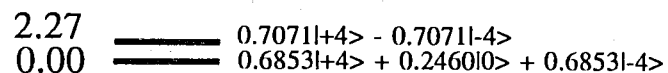
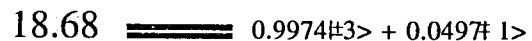
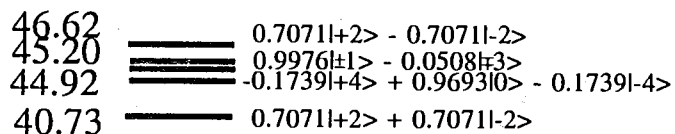


Рис.10. Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплетта Pr в кристаллическом поле  $PrFe_2Si_2$

Выделенный экспериментальный магнитный отклик вместе с результатами расчета представлен на рис.9(а,б). Расхождения эксперимента и расчета можно объяснить так же, как и в случае  $NdFe_2Si_2$ .

Сеточный поиск для этого соединения не проводился, т.к. пересчет результатов, найденных для  $NdFe_2Si_2$ , на случай Pr точно указал полное расщепление КП и приблизительно - положения отдельных пиков и соотношения их интенсивностей. Таким образом, Nd-точка была взята за стартовую при МНК-подгонке, которая при этом быстро сошлась. Пик при  $\epsilon = 2.25$  мэВ,  $T = 50$  К,  $E_0 = 15$  мэВ подгонялся согласованно с возбуждениями при  $\epsilon > 10$  мэВ,  $T = 100$  К,  $E_0 = 60$  мэВ.

Найденные параметры КП приведены в табл.1, а схема уровней и структура волновых функций - на рис.10.

### 5. Обсуждение результатов

К сожалению, нейтронные данные не позволяют однозначно определить набор параметров КП, т.к. в случае тетрагональной точечной симметрии они не чувствительны к одновременной смене знака параметров  $B_4^4$  и  $B_6^4$ . Разрешение этой неоднозначности возможно только с привлечением дополнительной

информации, например, с помощью сравнительного анализа наборов параметров для различных изоструктурных соединений.

В табл.1 приведены максимально освобожденные от особенностей редкой земли параметры КП  $A_i^m < r^i >$  (т.е. параметры  $B_i^m$ , деленные на факторы Стивенса), объединенные по переходным металлам. Сравнение между собой параметров Pr и Nd для соединений с Ni и Fe позволяет заметить, что разные PЗ при одном и том же переходном металле дают очень близкие наборы параметров КП. Сравнение этих наборов с соответствующими наборами для соединений с Cu позволяет отметить два момента: 1) знаки параметров  $B_4^4$  и  $B_6^4$  в случае Ni, Fe - разные, а в случае Cu - одинаковые; 2) соотношение параметров 4-го порядка, т.е.  $B_4^0$  и  $B_4^4$  для обеих PЗ в случае Fe, Ni, очень сходно с аналогичным соотношением для соединений  $PrCu_2Si_2$ : малая абсолютная величина  $B_4^0$  и большая -  $B_4^4$ ; характерно, что Ni - сосед Cu по таблице Менделеева - имеет здесь почти полное сходство как по абсолютным величинам, так и по знакам параметров.

Напомним, что подобное соотношение параметров  $B_4^0$  и  $B_4^4$  оказалось связанным с наличием в соединении  $PrCu_2Si_2$  аномально большого, по сравнению с остальными более тяжелыми PЗ, вклада в КП со стороны лигандов Si [1]. Так как этот вклад по знаку и по порядку величины совпадал с аналогичным вкладом в систему с тяжелыми фермионами (СТФ)  $CeCu_2Si_2$ , то он был приписан гибридационным эффектам в  $PrCu_2Si_2$ . При этом решалась проблема знаковой неопределенности для серии  $RECu_2Si_2$ : более предпочтительным оказывался вариант  $A_4^4 < r^4 > > 0$ . Исходя из вышеизложенного, было бы естественным осуществить такой же выбор знака параметра  $B_4^4$  и в соединении с Ni и Fe как для Pr, так и для Nd.

Подведем краткий итог сравнительного анализа:

- сходство параметров КП вновь исследуемых соединений заставляет осуществлять выбор знаков параметров  $B_4^4$  и  $B_6^4$  для соединений с разными PЗ и с одним и тем же переходным металлом одинаково;
- сходство параметров 4-го порядка в случае Cu, с одной стороны, и Fe, Ni, с другой - позволяет выбрать знак параметра  $B_4^4$  во втором случае так же, как и в первом, т.е.  $A_4^4 < r^4 > > 0$ ;

- разное соотношение знаков параметров КП  $B_4^4$  и  $B_6^4$  для Cu и Fe, Ni не позволяют говорить о сходстве параметров 6-го порядка у соединений с Cu и соединений с Fe, Ni.

Дальнейший анализ, ход которого подробно описан в [1], проводился на основе суперпозиционной модели (СМ) [3].

Здесь мы приводим системы уравнений, связывающие внутренние параметры  $A_l$  [3] координационных сфер лигандов Si и TR с параметрами КП  $A_l^m < r^l >$  через координационные факторы СМ  $K_{lm}$  [3] (обоснование уравнений см. в [1]):

$$\begin{aligned} A_l^0 < r^l > &= K_{l0}(Si) \cdot A_l(Si) + K_{l0}(TR) \cdot A_l(TR), \\ A_l^4 < r^l > &= K_{l4}(Si) \cdot A_l(Si) + K_{l4}(TR) \cdot A_l(TR), \\ l &= 4, 6. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как координационные факторы СМ в изоструктурных соединениях с различными переходными металлами меняются слабо, то сходство внутренних параметров координационных сфер 4-го порядка будет определяться сходством параметров  $A_4^m < r^4 >$ .

В табл.2 сведены необходимые координационные факторы  $K_{lm}$ ; в табл.3 - внутренние параметры 4-го и 6-го порядков координационных сфер лигандов Si и переходного металла, полученные в результате решения систем (2). Значения параметров СМ для соединений с Cu взяты из [1] и получены на основании параметров КП, опубликованных в [1,10,11]. Вариант выбора знаков, обозначенный (+-) в случае Fe, Ni и (++) в случае Cu, является предпочтительным и означает  $A_4^4 < r^4 > > 0$ ; при этом для Fe, Ni  $A_6^4 < r^6 > < 0$ , для Cu  $A_6^4 < r^6 > > 0$ .

На рис.11 в графическом виде представлена информация из табл.3, касающаяся внутренних параметров СМ 4-го порядка при предпочтительном варианте выбора знаков. Оттуда видно, что  $A_4(TR)$  дрейфует относительно значений  $A_4(Cu)$  с удалением переходного металла от Cu: в случае более удаленного Fe в соединении с Pr даже сменился знак этого внутреннего параметра.

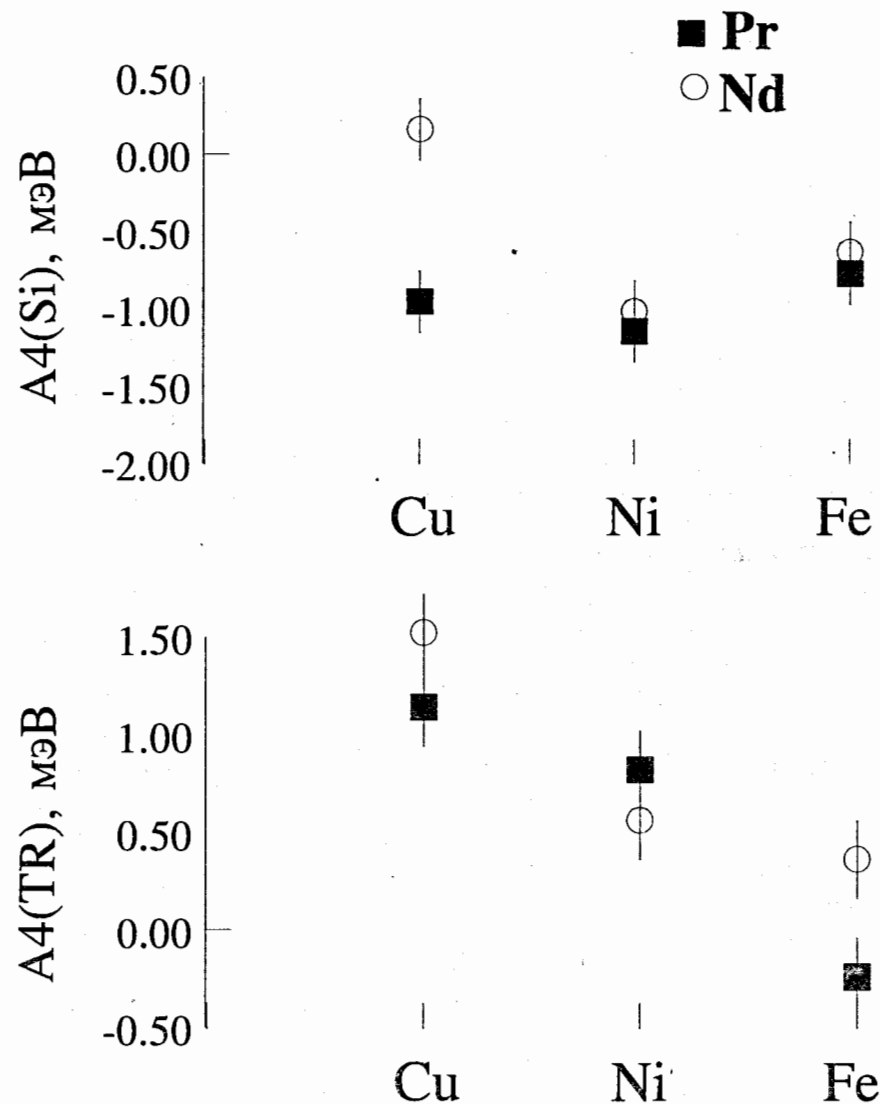


Рис.11. Поведение параметров СМ  $A_4(Si)$  и  $A_4(TR)$  в различных соединениях  $RE-TR_2-Si_2$ . Данные по соединениям Pr,Nd-Ni,Fe получены в настоящей работе, данные по Pr,Nd-Cu получены ранее

**Таблица 2.**

Координационные факторы сфер лигандов в случаях различных переходных металлов для различных PЗ

PЗ-ПМ	Сфера Si				Сфера ПМ			
	$\bar{K}_{40}$	$\bar{K}_{44}$	$\bar{K}_{60}$	$\bar{K}_{64}$	$\bar{K}_{40}$	$\bar{K}_{44}$	$\bar{K}_{60}$	$\bar{K}_{64}$
Pr-Cu	-0.622	-25.44	2.187	-14.23	-2.446	5.708	-2.706	28.55
Nd-Cu	-0.691	-25.35	2.206	-14.54	-2.413	5.630	-2.739	28.32
Pr-Ni	-0.810	-24.99	2.284	-15.86	-2.590	6.077	-2.542	29.62
Nd-Ni	-0.823	-24.95	2.292	-16.01	-2.576	6.039	-2.560	29.52
Pr-Fe	-1.115	-24.03	2.454	-19.16	-2.248	5.262	-2.888	27.16
Nd-Fe	-1.126	-24.00	2.458	-19.26	-2.237	5.240	-2.897	27.09

**Таблица 3.**

Параметры CM для различных исследованных соединений  $RTR_2Si_2$

Вариант ++:  $A_{44} > 0$ ;  $A_{64} > 0$ .

Вариант --:  $A_{44} < 0$ ;  $A_{64} < 0$ .

Вариант +-:  $A_{44} > 0$ ;  $A_{64} < 0$ .

Вариант + -:  $A_{44} < 0$ ;  $A_{64} > 0$ .

PЗ-ПМ	Вариант	$A_4(Si)[\text{мэВ}]$	$A_4(TR)[\text{мэВ}]$	$A_6(Si)[\text{мэВ}]$	$A_6(TR)[\text{мэВ}]$
Pr-Cu	++	-0.85	1.12	1.68	1.10
	--	1.22	0.60	-0.002	-0.26
Nd-Cu	++	0.16	1.52	3.16	2.24
	--	0.50	1.42	-1.07	-1.16
Pr-Ni	+-	-1.15	0.82	-0.125	-0.58
	+ -	1.36	0.04	2.6	1.89
Nd-Ni	+-	-1.02	0.56	0.68	0.20
	+ -	1.13	-0.1	1.61	1.03
Pr-Fe	+-	-0.78	-0.24	-0.44	-1.57
	+ -	0.52	-0.90	17.12	13.34
Nd-Fe	+-	-0.64	0.36	-0.86	-1.56
	+ -	0.65	-0.29	13.03	10.22

$A_4(Si)$  наоборот демонстрирует стабильность относительно значения, которое этот параметр имел в соединении Pr-Cu. Примечательно, что он совпадает не только у соединений, содержащих Pr, но и у Nd-Fe, Ni его значение близко к тому, что было в случае Pr-Cu. Из [1] следует, что  $A_4(Si)$  в последнем соединении является аномальным, т.к. его знак и величина гораздо ближе к тому, что имеется в СТФ Ce-Cu, чем к остальным антиферромагнетикам ряда RE-Cu, исследованных нами. На основании этого в [1] был сделан вывод, что КП 4-го порядка соединения Pr-Cu содержит значительный гибридационный вклад со стороны сферы лигандов Si. Совпадение значения  $A_4(Si)$  Pr-Cu со значениями его в соединениях Pr-Fe, Ni и Nd-Fe, Ni, с точки зрения нашего анализа, означает наличие такого вклада и в КП последних соединений.

То обстоятельство, что в случае Fe, Ni гибридационный вклад присутствует и в КП Nd, заставляет с осторожностью отнести к ранее опубликованным данным по КП соединения  $NdCu_2Si_2$ , т.к. это единственное из исследованных соединений RE- $TR_2Si_2$ , содержащих легкие PЗ, в КП которого не найден гибридационный вклад.

### 6. Заключение

Методом НРТН проведено систематическое исследование кристаллического поля в семействе изоструктурных соединений RE- $TR_2Si_2$ . Вариация лигандов переходного металла по сравнению с соединениями RE-Cu расширила поле экспериментального материала, на основе которого можно сделать более обоснованные выводы о КП последних. Анализ параметров КП в рамках суперпозиционной модели позволил сделать заключение о существовании вклада, связанного с гибридизацией  $f$ -электронов и  $p$ -электронов Si, в эффективном потенциале КП 4-го порядка всех вновь исследованных соединений.

### Литература

1. Е.А.Горемычкин, А.Ю.Музыка и Р.Осборн, публикуется в ЖЭТФ N9 (1996)
2. E.A.Goremychkin and R.Osborn, Phys.Rev.B, 47, 14280 (1993)
3. D.J.Newman and B.Ng, Rep.Prog.Phys. 52 (1989) pp699-763

4. E.Holland-Moritz , D.Wohlleben and M.Loewenhaupt, Phys.Rev.B **25**, 7482 (1982)
5. M.T.Hutchings. Sol.St.Phys. **16**, 227 (1964)
6. U.Walter, J.Phys.Chem.Solids **45**, 401 (1984)
7. A.Szytula and J.Leciejewicz "Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallic", CRC Press, (1994)
8. J.M.Lawrence and S.M.Shapiro, Phys.Rev.B **22**, 4379 (1980)
9. H.Dinto and H.Shaked, Phys.Rev.B **7**, 3261 (1973)
- 10.E.A.Goremychkin, A.Yu.Muzychka and R.Osborn, Physica B **179**, 184 (1992)
- 11.E.A.Goremychkin, R.Osborn and A.Yu.Muzychka, Phys.Rev.B, v.50, 13863 (1994)

Рукопись поступила в издательский отдел  
11 июня 1996 года.

Музычка А.Ю., Горемычкин Е.А., Осборн Р. P14-96-205  
Кристаллическое поле в соединениях RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>  
(RE = Pr,Nd; TR = Cu,Ni,Fe)

Сравнение ранее опубликованных результатов по исследованию кристаллического поля (КП) в серии RECu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> с параметрами КП в изоструктурных соединениях RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (RE = Pr,Nd; TR = Ni,Fe) позволило выделить в КП последних гибридационный вклад, связанный со смешиванием f-электронов редкой земли с p-электронами Si.

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

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1996

Перевод авторов

Muzychka A.Yu., Goremychkin E.A., Osborn R. P14-96-205  
Crystal Field in RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Compounds  
(RE = Pr,Nd; TR = Cu,Ni,Fe)

A comparison of crystal field (CF) investigation data in RECu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> series published before with new parameters in RE-TR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compounds (RE = Pr,Nd; TR = Ni,Fe) has allowed to extract the hybridizational part of effective CF potential in the last compounds. This CF component arises from mixing between f-electrons of Ce and p-electrons of Si.

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

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