

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В СОЕДИНЕНИИ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ YbCu_2Si_2

А. Ю. Музыка*

Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 24 июля 1997 г.

Методом неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследовалась система с промежуточной валентностью YbCu_2Si_2 . Анализ магнитного рассеяния в двух неперекрывающихся областях передачи энергии $2 < \epsilon < 5$ мэВ и $5 < \epsilon < 100$ мэВ проведен в предположении их слабого взаимного влияния. В результате найдены два набора феноменологических параметров кристаллического поля, разница между которыми представляет экспериментальную погрешность их определения. Сравнение кристаллического поля 4-го порядка с другими соединениями ряда RCu_2Si_2 (R — редкоземельный элемент) позволяет сделать вывод о том, что в данном соединении гибридизация имеет место между f -электронами и электронами Cu в отличие от системы с тяжелыми фермионами CeCu_2Si_2 , где ранее был установлен факт гибридизации f -электронов с p -электронами Si.

1. ВВЕДЕНИЕ И КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Соединение YbCu_2Si_2 является соединением с промежуточной валентностью. На это указывают данные по краю поглощения рентгеновского излучения и данные по электронной теплоемкости. Константа Зоммерфельда γ имеет значение 135 мДж/($\text{K}^2 \cdot \text{моль}$) [1], что гораздо больше, чем величины, характерные для нормальных металлов (~ 1), и меньше, чем значения γ в системах с тяжелыми фермионами. В системе с тяжелыми фермионами CeCu_2Si_2 , например, $\gamma = 1000$ мДж/($\text{K}^2 \cdot \text{моль}$). Валентность иона Yb в исследуемом соединении, определенная по краю поглощения рентгеновского излучения, равна 2.9 [2, 3].

Вопрос о применимости модели кристаллического поля к системам с промежуточной валентностью до сих пор не имеет окончательного ответа, и это не удивительно в силу того, что многочастичная природа состояний в системах с промежуточной валентностью наиболее ярко выражена, и попытки описать их с помощью одночастичной модели неизбежно должны столкнуться со значительными трудностями. Тем более важным представляется убедительное доказательство возможности такого описания. В работе [4] впервые экспериментально была доказана адекватность модели кристаллического поля для систем с тяжелыми фермионами на примере CeCu_2Si_2 . Если бы удалось найти кристаллические поля и для систем с промежуточной валентностью, то можно было бы обоснованно говорить о специфической форме, в которой предстает многочастичная природа всех редкоземельных соединений с сильным гибридизационным взаимодействием, и в рамках этой специфичности провести ее корректный анализ.

*E-mail: muzyk@nf.jinr.dubna.su

Для нас определение кристаллического поля именно в этом соединении является актуальным еще и потому, что продолжает исследование кристаллических полей в серии RCu_2Si_2 (R — редкоземельный элемент (PЗ)) [5–8], проводимое с целью выделения аномалий кристаллического поля, связанных с гибридизацией. Основным выводом упомянутых работ является то, что в ряду изоструктурных соединений RCu_2Si_2 наблюдается закономерное изменение кристаллического поля: от аномального в системе Се через промежуточное в соединениях Pг и Nd (при высоких температурах) к нормальному в низкотемпературном Nd, а также в соединениях Ho, Er. Можно достаточно уверенно говорить о том, что нормальный, т. е. свободный от влияния гибридизации мультиполь кристаллического поля 4-го порядка сформирован в основном лигандами Cu, а сфера Si в норме практически не дает вклада в этот порядок кристаллического поля. Представление о том, как выглядит нормальное кристаллическое поле ряда, дает точку опоры в поисках кристаллического поля системы с промежуточной валентностью $YbCu_2Si_2$.

Ион Yb в исследуемом соединении находится в окружении с тетрагональной точечной симметрией, т. е. симметрия узла относительно низка. Для определения кристаллического поля нужно найти пять независимых параметров, и достоверно это сделать можно только при прямом измерении кристаллического поля в эксперименте по неупругому рассеянию тепловых нейтронов. Причем определение кристаллического поля в системе с промежуточной валентностью заведомо является сложной задачей из-за очень больших ширин неупругих пиков и трудностей, связанных с отделением магнитного рассеяния, несущего информацию о кристаллическом поле, от фононного рассеяния. Собственно чистый магнитный отклик в нейтронном эксперименте на $YbCu_2Si_2$ во всем диапазоне переданных энергий не получал никто, а при интерпретации каким-то образом выделенного чисто магнитного спектра под вопросом находится возможность отделения неупругого рассеяния от квазиупругого или неупругого кондовского рассеяния. Поэтому при определении кристаллического поля необходимо опираться на всю имеющуюся информацию, в том числе и на результаты макроскопических исследований этого соединения.

По опубликованным данным неупругое рассеяние тепловых нейтронов измерялось на $YbCu_2Si_2$ трижды. Из них дважды одним и тем же коллективом авторов [9, 10]. Один из основных выводов, к которому они пришли, явился вывод о том, что магнитный отклик нельзя описать одним квазиупругим лоренцианом. Совокупность их данных непротиворечиво описывалась только в предположении присутствия нескольких неупругих линий в магнитном отклике. Отсюда они сделали вывод о наличии в неупругом рассеянии тепловых нейтронов неупругих переходов, связанных с кристаллическим полем. Положение на шкале переданных энергий одного из них (≈ 30 мэВ) было определено с высокой степенью достоверности. К сожалению, наборы параметров кристаллического поля, найденные в [10], не очень сильно коррелируют с результатами по измерению статической магнитной восприимчивости на монокристалле $YbCu_2Si_2$ [11]. Расчетная величина анизотропии χ , полученная на основании первого варианта кристаллического поля [10], гораздо меньше экспериментальной. Другой набор дает анизотропию χ , инверсную по отношению к измеренной.

В последнем из вышеупомянутых экспериментов, третьем, неупругое рассеяние тепловых нейтронов измерялось на монокристалле $YbCu_2Si_2$ [12]. Исследовался интервал переданных энергий от 8 до 50 мэВ. Было обнаружено, что во всех направлениях рассеяния магнитный отклик при $T = 4.3$ К содержал как минимум две широкие неупругие компоненты. Максимум первой приходился примерно на 12–16 мэВ, максимум вто-

рой — на 30 мэВ. Поиск параметров кристаллического поля авторами этой работы не предпринимался.

На основании данных по измерению $\chi(T)$ из [11] в работе [13] было сделано предположение о том, что подавляющий вклад в кристаллическое поле соединения YbCu_2Si_2 вносит квадрупольный член. Действительно, при $B_2^0 = -0.56$ мэВ и чисто аксиальной симметрии кристаллического поля расчетная восприимчивость близка к измеренной во всем диапазоне температур. Еще лучшее совпадение можно достичь, введя отрицательную парамагнитную температуру Кюри Θ , наличие которой характерно для систем с промежуточной валентностью. Наилучшее совпадение возникает при $\Theta \simeq -30$ К. Кроме того, в [13] с использованием кристаллического поля, определенного выше, был сделан расчет температурно-зависимой компоненты квадрупольного момента $Q(T)$ методом, основанным на приближении непересекающихся диаграмм (см., например, [14–17]). Расчетная зависимость подгонялась к экспериментальным данным измерения квадрупольного момента иона Yb в соединении YbCu_2Si_2 методом мессбауэровской спектроскопии [18]. При подгонке варьировалась температура Кондо T_K и эффективная ширина Γ резонансного слоя электронов проводимости на поверхности Ферми. Отсюда были определены $T_K = 200$ К и $\Gamma \simeq 50$ мэВ. Наиболее чувствительным параметром при подгонке явилась величина T_K .

Расчеты [13] $Q(T)$ и $\chi(T)$, внешне столь убедительные, тем не менее вызывают ряд недоуменных вопросов. Во-первых, почему при таком большом значении T_K температурная зависимость статической магнитной восприимчивости определяется кристаллическим полем вплоть до температуры 50–30 К, тогда как при $T \sim T_K$ и ниже она должна приобретать характер независимой от температуры восприимчивости Паули? Во-вторых, отрицательная парамагнитная температура Θ по порядку величины должна совпадать с T_K , тогда как она отличается примерно в 7 раз. Расчеты, проведенные автором настоящей статьи при $T_K = 30$ К по методу, предложенному в [13], показали, что ни при каких значениях Γ даже отдаленного подобия расчетных кривых $Q(T)$ экспериментальным достичь невозможно.

Кроме того, кристаллическое поле, определенное в [13], противоречит результатам нейтронного эксперимента на монокристалле [12]. В отсутствие спиновых и зарядовых флуктуаций оно при низких температурах дает только один переход между уровнями кристаллического поля с ненулевым матричным элементом. Энергия перехода составляет $\simeq 10$ мэВ. В [19] был вычислен магнитный отклик с учетом кристаллического поля, определенного в [13], и наличия сильных спиновых и зарядовых флуктуаций. Учет анизотропии флуктуаций приводил к разным энергетическим позициям для неупругого пика в динамической магнитной восприимчивости в направлениях вдоль оси c и перпендикулярно ей. Таким образом, для всех остальных направлений магнитный отклик должен иметь два максимума, а вдоль оси c и перпендикулярно ей — только один. Но по данным [12] как минимум две широкие компоненты присутствуют в магнитном отклике вдоль всех направлений.

Подводя итог краткому обзору литературы, приведенному здесь, можно сделать вывод, что проблема определения кристаллического поля в системе с промежуточной валентностью YbCu_2Si_2 остается пока открытой.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический образец соединения YbCu_2Si_2 был приготовлен методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду без потерь веса в процессе плавления. После отжига в вакууме при 700°C рентгеноструктурный анализ и эксперименты по дифракции нейтронов показали отсутствие посторонних фаз.

Эксперимент по неупругому рассеянию тепловых нейтронов проводился на временипролетном спектрометре в обратной геометрии КДСОГ-М, установленном на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Россия). Неупругое рассеяние тепловых нейтронов измерялось при трех температурах: 10 К, 80 К и 300 К. Исследуемый диапазон передач энергии простирался от 2 до 200 мэВ.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Качественный анализ спектров

Наибольшие трудности при анализе результатов измерения неупругого рассеяния тепловых нейтронов вызвала проблема разделения фононной и магнитной составляющих рассеяния. Тем не менее только качественный анализ спектров рассеяния уже позволяет сделать определенные выводы о характере магнитного рассеяния: оно сосредоточено в двух различных областях передач энергии ϵ . Легко предположить, что низкоэнергетическая особенность ($\epsilon \simeq 3\text{--}5$ мэВ), хорошо видная на спектрах и расположенная в явно дебаевском диапазоне фононного рассеяния, имеет чисто магнитную природу. Это предположение подтверждается измерениями Е. А. Горемычкина,

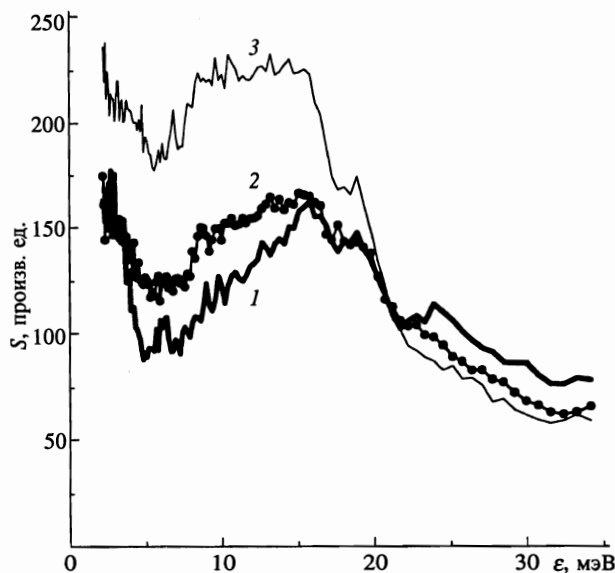


Рис. 1. Экспериментальный закон рассеяния в YbCu_2Si_2 , полученный на спектрометре КДСОГ-М: 1 — $T = 10$ К, 2 — $T = 80$ К, 3 — $T = 300$ К

сделанными на спектрометре по времени пролета в прямой геометрии НЕТ, установленном на импульсном источнике ISIS (RAL, UK). В отличие от КДСОГ спектрометр НЕТ позволяет получать значительную вариацию передачи импульса при фиксированных малых передачах энергии и за счет этого сильно изменять соотношение фонновой и магнитной компонент рассеяния (так называемое угловое подавление фонново-го рассеяния). На данных НЕТ упомянутая особенность просматривалась только при малых углах рассеяния [20]. Энергетическая ширина этой особенности почти совпадает с ее положением и позволяет думать, что ее возможный высокоэнергетический «хвост» не является существенным фактором формирования спектра в области передач энергии больше 10 мэВ. При этом температурная зависимость рассеяния в интервале $20 < \epsilon < 100$ мэВ, хорошо отслеживаемая на спектрах КДСОГ-М (рис. 1), имеет магнитный характер (увеличение интенсивности рассеяния с уменьшением температуры) и позволяет утверждать, что в этом диапазоне ϵ преобладающей является магнитная компонента. Интервал $7 < \epsilon < 20$ мэВ наиболее труден для анализа, так как здесь очень сильное фонновое рассеяние (благодаря ему интенсивность возрастает с ростом температуры) смешано с сильным магнитным рассеянием, «хвост» которого тянется вплоть до $\epsilon = 100$ мэВ.

3.2. «Первичное» выделение фонновой составляющей

КДСОГ-М как спектрометр обратной геометрии позволяет обозреть широкий диапазон передачи энергии, но при этом невозможна значительная вариация передачи импульса при фиксированной передаче энергии, и единственным методом отделения фонновой составляющей от магнитной является измерение магнитосодержащего соединения и его немагнитного аналога, в котором магнитоактивный ион заменен, например, на La. Спектр последнего после соответствующей коррекции принимается за фонновую составляющую первого.

На рис. 2 представлен спектр по времени пролета соединения LaCu_2Si_2 (рис. 2а, черные кружки) вместе со спектрами всех антиферромагнитных членов ряда, измеренных на КДСОГ-М при $T = 80$ К. Величина полного расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле для всех антиферромагнетиков совпадает с точностью до 0.5 мэВ и составляет ≈ 11 мэВ [7]. Ширины неупругих линий магнитного отклика не превышают 1 мэВ. Диапазон передач энергии на рис. 2 выбран так, чтобы показать участки спектров, свободные от магнитного рассеяния. Для всех представленных спектров проведена коррекция, связанная с самоэкранировкой образца, т. е. все они поделены на функцию $F(\epsilon)$, определяющую ослабление рассеянного пучка из-за конечной толщины образца. В геометрии спектрометра эта функция выглядит так:

$$F(\epsilon) = \frac{\exp\{-\mu(E_0)d/\sin(45^\circ + \theta)\} - \exp\{-\mu(E_0 + \epsilon)d/\sin 45^\circ\}}{\sin 45^\circ [\mu(E_0 + \epsilon)d/\sin 45^\circ - \mu(E_0)d/\sin(45^\circ + \theta)]}. \quad (1)$$

Здесь E_0 — конечная энергия нейтрона; ϵ — передача энергии; $\mu(E)$ — зависящий от энергии коэффициент линейного ослабления пучка, в котором учтены все механизмы рассеяния и поглощения нейтронов; θ — угол рассеяния; d — толщина образца.

Кроме того, все спектры нормированы так, чтобы совпали интенсивности фонновой особенности при $\epsilon = 20$ мэВ.

Из сравнения рис. 2а и 2б видно, что для области $\epsilon > 25$ мэВ фонновый спектр HoCu_2Si_2 (рис. 2б, жирная линия) сильно отличается от всех спектров, представленных

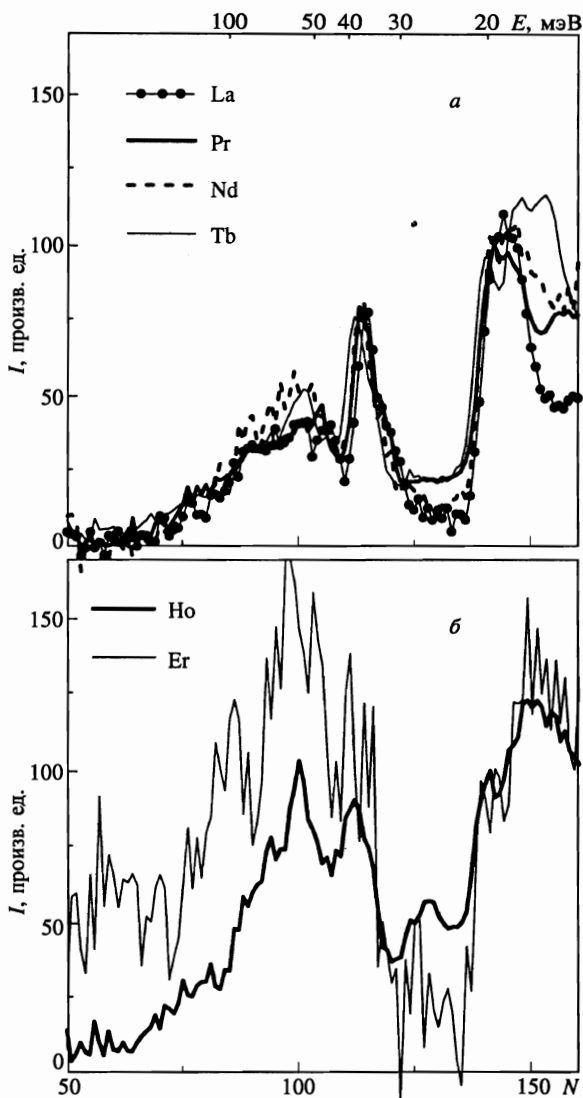


Рис. 2. Спектры по времени пролета неупруго рассеянных тепловых нейтронов антиферромагнитных соединений ряда RCu_2Si_2 , снятые на спектрометре КДСОГ-М. Представлен диапазон передач энергии, в котором магнитное рассеяние отсутствует

на рис. 2а. Нам неизвестна причина этого отличия, так как анализ табличных данных показывает, что ни один параметр рассеяния для Ho не является выделенным. В данный момент для нас более важным является вопрос, насколько правильно было бы использовать спектр $LaCu_2Si_2$ в качестве фоновой составляющей рассеяния $YbCu_2Si_2$. Иными словами, насколько особенности, которые приобретает фоновый спектр Ho по сравнению со спектрами, представленными на рис. 2а, сохраняются в фоновом спектре Yb?

Тонкой линией на рис. 2б представлен спектр $ErCu_2Si_2$. Очень плохая статистика

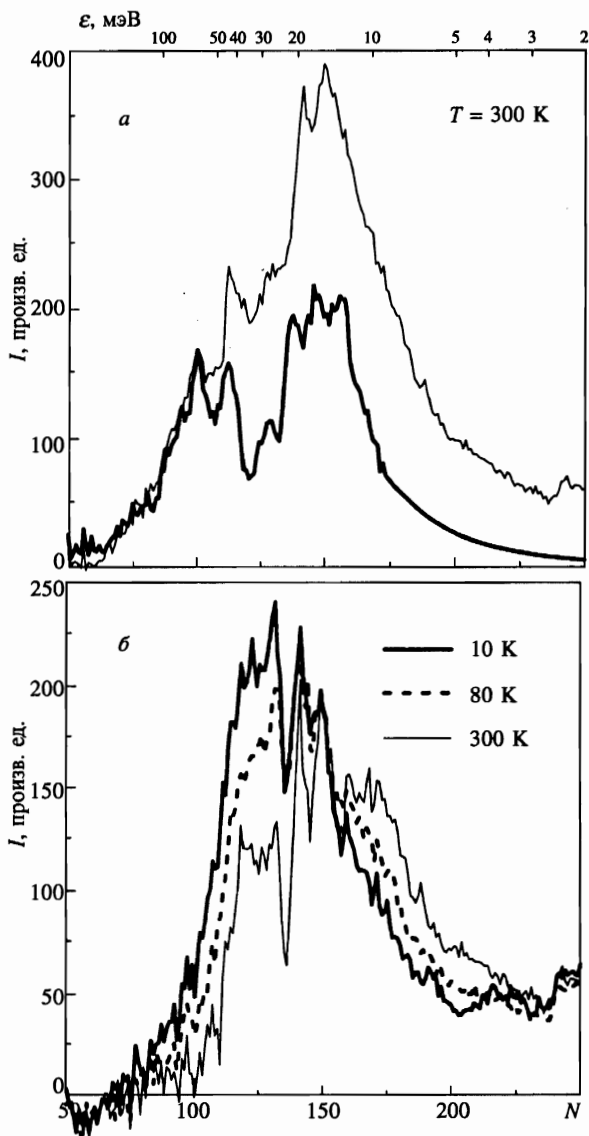


Рис. 3. *a* — Спектр по времени пролета неупруго рассеянных тепловых нейтронов YbCu_2Si_2 , полученный на спектрометре КДСОГ-М (тонкая линия) и модельный спектр, имитирующий фонную составляющую рассеяния, отнормированный так, как указано в тексте (жирная линия). *б* — Результаты вычитания модельных фонных спектров из спектров неупруго рассеянных тепловых нейтронов при различных температурах

спектра обусловлена большим сечением поглощения Er . То, что высокоэнергетическая часть спектра приподнята относительно низкоэнергетической, объясняется недостаточностью коррекции (1) на самоэкранировку. Тем не менее представляется очевидным,

что спектр Er гораздо ближе к спектру Ho , чем к спектрам более легких P3 -ионов. Это было достаточным аргументом, чтобы в качестве основы для имитации фоновнного спектра YbCu_2Si_2 брать не спектр La , а за неимением лучшего, спектр гораздо более близкого соседа по ряду P3 , снятый с приемлемой статистикой, — спектр HoCu_2Si_2 , вернее, его часть свободную от магнитного рассеяния. Часть фоновнного спектра, находящегося под магнитным рассеянием, имитировалась законом рассеяния Дебая с температурой Дебая равной 20 мЭВ. Эта часть сшивалась с остальной частью спектра около 160-го временного канала ($\epsilon = 12$ мЭВ).

Модельный фоновнный спектр, сконструированный описанным выше образом для $T = 80$ К, пересчитывался для других температур, $T = 10$ К и $T = 300$ К. Константа нормировки модельного фоновнного спектра выбиралась так, чтобы интенсивности особенностей около 100-го временного канала ($\epsilon = 55$ мЭВ) у модельного спектра и у спектра YbCu_2Si_2 совпадали при $T = 300$ К (см. рис. 3а: жирная линия — модельный спектр, тонкая линия — YbCu_2Si_2 , $T = 300$ К). Такой выбор нормировки легко объясним: чем выше температура, тем меньше доля магнитного рассеяния в области высоких энергий ϵ , тем ближе фоновнный спектр подходит (снизу) к полному спектру в этой области. При этом мы получаем минимальное из возможных значение константы нормировки фоновнной составляющей.

На рис. 3б представлены спектры по времени пролета магнитного отклика YbCu_2Si_2 для трех температур, полученные в результате вычитания модельных фоновнных спектров из экспериментальных спектров YbCu_2Si_2 . Резкие провалы в этих спектрах возникли из-за несовпадения положений фоновнных особенностей в спектрах Ho и Yb . Если их мысленно сгладить и обращать внимание только на общий абрис кривых, то температурная динамика магнитного отклика во временных каналах, меньших 200 ($\epsilon > 5$ мЭВ), представляется следующей: при $T = 10$ К — это широкая неструктурированная линия, покрывающая интервал передач энергии от 5 до 100 мЭВ, при $T = 300$ К мы имеем структуру, состоящую из трех менее широких компонент, при $T = 80$ К — промежуточный вариант между первыми двумя.

Полученные таким образом спектры магнитного отклика в дальнейшем изложении будут называться «предварительными».

3.3. Сеточный анализ «предварительных» спектров магнитного отклика

При разложении «предварительного» магнитного отклика на спектральные компоненты исходим из нескольких предположений:

- 1) уровни кристаллического поля не зависят от температуры;
- 2) при определенной температуре все неупругие линии спектра имеют одну и ту же ширину;
- 3) низкоэнергетическая особенность спектра при $T = 10$ К, имеющая магнитную природу, в данном соединении является аналогом квазиупругой компоненты в случае соединения с определенным значением полного магнитного момента (антиферромагнетик или система с тяжелыми фермионами);
- 4) ширина этой особенности примерно равна ее положению, т.е. ≈ 3 мЭВ; тогда «квазиупругая» компонента дает незначительный вклад в магнитное рассеяние при $5 < \epsilon < 100$ мЭВ, которое в подавляющей степени связано с неупругими переходами в кристаллическом поле;
- 5) спектральная функция, описывающая форму неупругой линии, является лоренцианом.

Наиболее «загадочной» частью магнитного отклика является «квазиупругая» компонента: ее ширина значительно меньше ширины неупругих линий; кроме того, как будет ясно из дальнейшего, ее форму вообще нельзя описать лоренцианом. Поэтому при анализе кристаллического поля внимание было сосредоточено на интервале передач энергии, в котором «квазиупругая» компонента по предположению играет малую роль: $5 < \varepsilon < 100$ мэВ, т.е. на временных каналах от 200 до 75.

При разложении «предварительных» спектров магнитного отклика на спектральные компоненты обстоятельством, очень усложняющим задачу, была, естественно, сильная недифференцированность спектров. Причем разрешающая способность спектрометра никакой роли здесь не играла. Причиной слабой разрешенности спектра являлась большая собственная ширина спектральных линий. С другой стороны, сильно упрощало задачу то, что при $T = 10$ К спектр неупругого рассеяния должен был содержать не больше трех линий, соответствующих переходам с основного дублета на три возбужденных (естественно рассматривать и принимать во внимание расщепление только основного мультиплета ${}^2F_{7/2}$, так как следующий мультиплет ${}^2F_{5/2}$ отделен от основного огромным энергетическим расстоянием 1251.5 мэВ), а при $T = 300$ К максимальное число линий равно шести.

Каждая компонента спектра соответствует переходу Δ_{ij} с i -го уровня кристаллического поля на j -й, т.е. одному из слагаемых в дипольном приближении закона рассеяния неполяризованных нейтронов на парамагнитном ионе, находящемся в кристаллическом поле [10]:

$$S(\varepsilon, T) \propto \frac{\varepsilon/kT}{1 - \exp(-\varepsilon/kT)} \sum_{ij} \rho_i \left| \langle j | \hat{J}_\perp | i \rangle \right|^2 \frac{1 - \exp(-\Delta_{ij}/kT)}{\Delta_{ij}/kT} P(\varepsilon - \Delta_{ij}). \quad (2)$$

Энергетическое положение компоненты Δ_{ij} соответствует максимуму спектральной функции P , а интенсивность перехода определяется тепловой заселенностью ρ_i i -го уровня и квадратом матричного элемента $\langle j | \hat{J}_\perp | i \rangle$ оператора компоненты полного углового момента парамагнитного иона, перпендикулярной вектору рассеяния. Этот матричный элемент в случае поликристаллического рассеивателя выражается через матричные элементы стандартных операторов углового момента:

$$\left| \langle j | \hat{J}_\perp | i \rangle \right|^2 = \frac{1}{3} \left| \langle j | \hat{J}_- | i \rangle \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \langle j | \hat{J}_+ | i \rangle \right|^2 + \frac{2}{3} \left| \langle j | \hat{J}_z | i \rangle \right|^2.$$

И положения, и интенсивности переходов однозначно определяются заданием оператора кристаллического поля, который для ионов РЗ в случае тетрагональной точечной симметрии имеет пять слагаемых:

$$\hat{H}_{CF} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^4 \hat{O}_6^4, \quad (3)$$

где \hat{O}_l^m — эквивалентные операторы Стивенса [21], а $\{B_l^m\}$ — искомый набор параметров кристаллического поля.

Поиск параметров кристаллического поля осуществлялся по стандартной методике: результаты разложения спектров дают набор дискретных данных (положения пиков и их интенсивности), являющийся критерием отбора при рассмотрении различных вариантов кристаллического поля. Неопределенности положений и интенсивностей играют роль «ширины ворот», в которые проходит либо не проходит проверяемый набор

параметров кристаллического поля. Из вышеизложенного ясно, что в данном случае «ворота» были достаточно широки.

Для организации перебора вариантов кристаллического поля удобно воспользоваться параметризацией Вальтера [22].

Удобство такой параметризации состоит в том, что область вариации каждого параметра Вальтера x_i ограничена: $|x_i| \leq 1$. Кроме того, варьируются не все пять параметров, а на один меньше. В качестве пятого параметра выступает масштабный фактор W , определяемый из соотношения энергетического положения ε какой-либо конкретной спектральной компоненты с определенным переходом между уровнями кристаллического поля как решение линейного уравнения $\varepsilon = W\Delta_{ij}$, где Δ_{ij} — переход с i -го уровня на j -й уровень гамильтониана кристаллического поля, взятого при $W = 1$. В нашем случае одна из спектральных компонент имела энергетическое положение $\varepsilon = 32$ мэВ. То обстоятельство, что в других нейтронных исследованиях (см. Введение) тоже была зафиксирована магнитная особенность с близкой энергией, позволяло относиться к ней с наибольшим доверием и использовать именно ее для определения масштабного фактора W .

При переборе вариантов кристаллического поля проводилось сканирование всего пространства параметров $\{x_i\}$ с постоянным шагом по x_i , равным 0.02. В каждом узле полученной сетки проводилось вычисление переходов кристаллического поля и сравнение с параметрами спектральных компонент «предварительных» спектров магнитного отклика. Неопределенность их положений и интенсивностей заведомо перекрывала погрешность вычисленных величин, вызванную конечным размером ячейки сетки. В результате сканирования было отобрано около двух десятков несвязанных друг с другом областей пространства $\{x_i\}$, каждая из которых соответствовала определенной области в пространстве параметров $\{B_l^m\}$.

3.4. Окончательное выделение неупругого магнитного отклика

Понятно, что «предварительные» магнитные спектры являются весьма грубым приближением магнитного отклика YbCu_2Si_2 . Кроме того, большое количество областей пространства параметров кристаллического поля, отобранное в результате сеточного поиска, требовало эффективного критерия отбора из уже отобранных точек. В качестве такого критерия использовались результаты подгонки методом наименьших квадратов (МНК) расчетного спектра неупругого ($\varepsilon > 5$ мэВ) магнитного отклика, содержащего и магнитную, и фононную компоненты, к экспериментальным спектрам при $T = 80$ К и 300 К. В процедуре подгонки спектры для обеих температур подгонялись одновременно. Роль фононной компоненты расчетного спектра при этом играла разность между полным экспериментальным и расчетным магнитным спектром при $T = 10$ К, пересчитанная на соответствующую температуру. При подгонке варьировались параметры $\{B_l^m\}$, фактор, на который умножался магнитный отклик как целое, и общие для всех неупругих переходов в кристаллическом поле при данной температуре ширины линий. Высокоэнергетический «хвост» низкоэнергетической особенности описывался как «хвост» нормальной квазиупругой компоненты, но ширина этой компоненты варьировалась независимо от ширины неупругих переходов.

Функция от передачи энергии

$$f(\varepsilon) = \frac{1 - \exp(-\varepsilon/kT_0)}{1 - \exp(-\varepsilon/kT_x)},$$

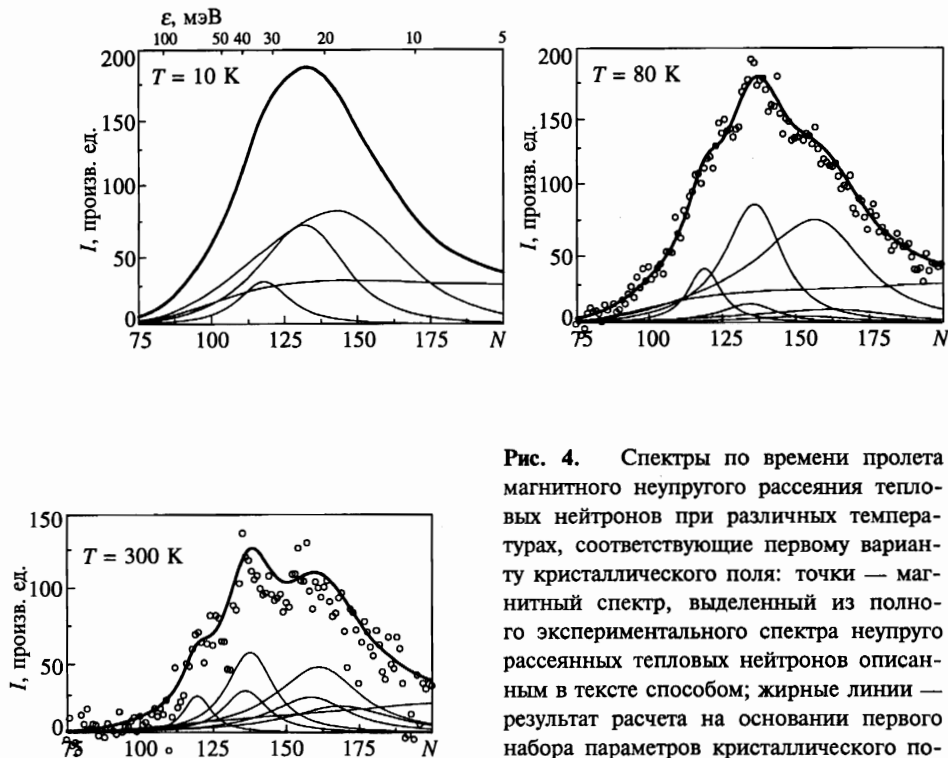


Рис. 4. Спектры по времени пролета магнитного неупругого рассеяния тепловых нейтронов при различных температурах, соответствующие первому варианту кристаллического поля: точки — магнитный спектр, выделенный из полного экспериментального спектра неупруго рассеянных тепловых нейтронов описанным в тексте способом; жирные линии — результат расчета на основании первого набора параметров кристаллического поля; тонкие линии — отдельные спектральные компоненты расчетного спектра

на которую нужно умножить фононный спектр при пересчете с $T_0 = 10$ K на T_x , увеличивается с увеличением температуры T_x . Это приводит к усилению «шумов», имеющих в разностном спектре при 10 K и к увеличению разброса точек в расчетных спектрах с ростом температуры, что может привести к трудностям в минимизации χ^2 . Тем не менее мы надеялись, что, если стартовая точка подгонки находится недалеко от истинного набора параметров кристаллического поля, процедура должна сойтись к этому набору.

Результаты МНК-подгонки при стартах описанной процедуры из разных отобранных областей оценивались по двум критериям: во-первых, по величине χ^2 , а во-вторых, по устойчивости процедуры по отношению к области, т. е. если область не случайна, а группируется вокруг истинной точки, то процедура должна сойтись внутри этой области.

Только одна область удовлетворила критерию устойчивости, и она же показала наиболее низкий уровень χ^2 в результате подгонки. Характерной чертой этой области, резко выделяющей ее на фоне остальных, явилась большая абсолютная величина параметра кристаллического поля B_4^0 . На рис. 4 представлены спектры по времени пролета — результат МНК-подгонки в этой области. Жирные линии — полный расчетный магнитный отклик, тонкие линии — отдельные спектральные компоненты, точки — результат вычитания фононной составляющей, полученной описанным выше способом, из полного экспериментального спектра. Численные результаты подгонки сведены в табл. 1.

Два знака перед параметрами кристаллического поля B_4^4 и B_6^4 отражают тот факт, что нейтронный эксперимент нечувствителен к одновременной смене знаков этих параметров.

Таблица 1

Параметры расчетного неупругого магнитного отклика при описании низкоэнергетической особенности спектра для $T = 10$ К квазиупругим лоренцианом (первый вариант набора параметров кристаллического поля)

| Варьируемые параметры | Конечный результат подгонки |
|---|------------------------------|
| B_2^0 | -0.21 мЭВ |
| B_4^0 | $-0.21 \cdot 10^{-1}$ мЭВ |
| B_6^0 | $-0.10 \cdot 10^{-4}$ мЭВ |
| B_4^4 | $\pm 0.46 \cdot 10^{-1}$ мЭВ |
| B_6^4 | $\pm 0.17 \cdot 10^{-2}$ мЭВ |
| Ширина квазиупругой линии при $T = 10$ К | 0.5 мЭВ |
| Ширина неупругой линии при $T = 10$ К | 9.54 мЭВ |
| Ширина квазиупругой линии при $T = 80$ К | 2.8 мЭВ |
| Ширина неупругой линии при $T = 80$ К | 5.65 мЭВ |
| Ширина квазиупругой линии при $T = 300$ К | 3.3 мЭВ |
| Ширина неупругой линии при $T = 300$ К | 4.50 мЭВ |

В дальнейшем изложении мы будем исходить из того, что полученный набор $\{B_l^m\}$ близок к истине.

3.5. Низкоэнергетическая особенность спектра магнитного отклика при $T = 10$ К

Напомним, что при разложении магнитного отклика на спектральные компоненты мы исходили из предположений, что низкоэнергетическая особенность спектра является аналогом квазиупругой компоненты в соединениях с определенным значением магнитного момента и что основная интенсивность «квазиупругого» рассеяния в YbCu_2Si_2 должна лежать в пределах $0 < \varepsilon < 10$ мЭВ. Последнее предположение базировалось на визуальной оценке ширины особенности. Из табл. 1 видно, что в отличие от спектров при 300 К и 80 К ширина квазиупругой компоненты спектра, снятого при $T = 10$ К, приблизительно в 20 раз меньше, чем ширина неупругих линий. Этот факт требует особого комментария.

Расчетная интенсивность упругой компоненты при $T = 10$ К в отклике, описываемом найденным набором параметров, относится к интенсивностям неупругих компонент как $1 : 0.75 : 0.53 : 0.19$. Единственной возможностью удержать очень большую интенсивность упругой линии спектра при $T = 10$ К (рис. 4) в пределах до 10 мЭВ был выбор узкой ширины лоренциана, описывающего эту линию. При увеличении ширины «расползание» интенсивности происходит из-за влияния фактора детального баланса $(\varepsilon/kT)/[1 - \exp(-\varepsilon/kT)]$ в законе рассеяния (2). Таким образом, неоправданно маленькая ширина «квазиупругой» компоненты явилась следствием попытки описания ее с помощью лоренциана и присваивания ей большой интенсивности.

На рис. 5 точками изображена низкоэнергетическая часть полного закона рассеяния YbCu_2Si_2 , измеренного на КДСОГ-М при $T = 10$ К. Тонкая линия 1 представляет лоренциан квазиупругой компоненты спектра, приведенного на рис. 4. Даже если

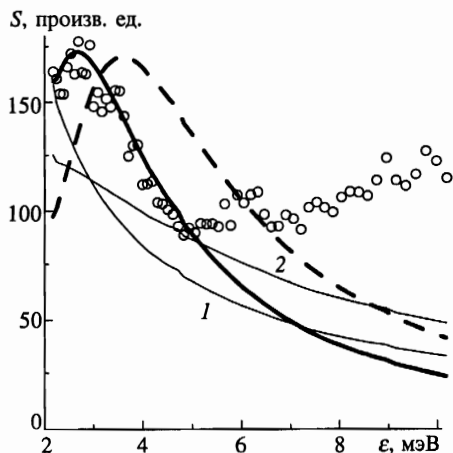


Рис. 5. Низкоэнергетическая часть закона рассеяния YbCu_2Si_2 при $T = 10$ К: точки — экспериментальный спектр, полученный на спектрометре КДСОГ-М; кривая 1 — квазиупругий лоренциан ширины 0.5 мэВ, соответствующий квазиупругой спектральной компоненте, изображенной на рис. 4; кривая 2 — квазиупругий лоренциан ширины 2.25 мэВ с интенсивностью равной 1/3 интенсивности, соответствующей кривой 1; жирная линия — расчет кондовского рассеяния по аналитической формуле из [27]: $T_K = 26.5$ К, заселенность f -уровня равна 0.85, вырождение основного состояния РЗ-иона равно 8; штриховая линия — то же самое при $T_K = 35$ К

предположить существование фононной подложки, сдвигающей кривую 1 вверх, то характерный максимум при $\varepsilon \simeq 3$ мэВ описать все равно не удастся. При увеличении ширины лоренциана степень его несовпадения с особенностью спектра будет увеличиваться и за счет формы, и за счет интенсивности, что демонстрирует кривая 2. Она представляет упругий лоренциан ширины 2.25 мэВ той же интенсивности, что и кривая 1, но уменьшенный в три раза.

Тот факт, что лоренцианом невозможно описать низкоэнергетическую часть спектра системы с промежуточной валентностью, не является удивительным, поскольку известно [14–17], что при низких температурах и малых передачах энергии рассеяние на РЗ-ионе с нестабильной $4f$ -оболочкой должно содержать неупругую кондо-компоненту, связанную с переходом из основного состояния многочастичной системы, состоящей из $4f$ -электронов и электронов проводимости, представляющего собой кондо-синглет, в возбужденные состояния, обладающие ненулевым магнитным моментом [23–26].

В [27] предложена аналитическая формула, описывающая низкоэнергетическую часть динамической магнитной восприимчивости примеси с промежуточной валентностью при $T = 0$:

$$\frac{\text{Im} \chi(\varepsilon)}{C} = \frac{\varepsilon}{(kT_K)^2} n \frac{\sin \alpha}{u^2(u^2 + 4 \sin^2 \alpha)} \times \left\{ \sin \alpha \ln [(1 - u^2)^2 + 4u^2 \sin^2 \alpha] + u \left[\frac{\pi}{2} - \text{arctg} \left(\frac{1 - u^2}{2u \sin \alpha} \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь $C = (g_J \mu_B)^2 J(J+1)/3$ — константа Кюри; T_K — температура Кондо; ε — передача энергии; $u = \varepsilon/(kT_K)$; n_f — заселенность f -оболочки, n — вырождение состояния РЗ-иона; $\alpha = \pi(n_f/n)$.

Формула (4) выведена на основе приближения непересекающихся диаграмм в предположении сферической-симметричного окружения РЗ-ионов, что совершенно не соответствует реальной физической ситуации. Тем не менее мы надеемся, что (4) правильно воспроизводит качественную зависимость рассеяния от переданной энергии при малых ε и T в случае, когда расщепление основного мультиплета в кристаллическом поле $\Delta_{CF} \geq kT_K$. При значении отношения $n_f/n \geq 0.25$ формула (4) допускает аппроксима-

цию суммой квазиупругого и неупругого лоренцианов. При использовании выражения (4) мы принимали $n_f = 0.85$, а $n = 8$ (вырождение основного мультиплета без кристаллического поля), сознательно уходя от этой возможности. При этом формула (4) использовалась как оценка снизу высокоэнергетического «хвоста» рассеяния, связанного с низкоэнергетической особенностью, так как при малых значениях отношения n_f/n из (4) следует очень быстрый спад интенсивности рассеяния при росте ϵ .

Нужно заметить, что, кроме того что от (4) можно ожидать только качественного описания спектра, ситуация с магнитным рассеянием при $\epsilon < 5$ мэВ является неопределенной еще и по причине, связанной с особенностями способа выделения магнитной компоненты рассеяния: здесь присутствует низкоэнергетический «хвост» неупругих переходов в кристаллическом поле и фононная подложка. И та, и другая составляющие спектра, как следует из описания процедуры обработки, определяются магнитным рассеянием, подгонявшимся в другом интервале переданных энергий ($\epsilon > 5$ мэВ). Единственное предположение, которым кажется разумным воспользоваться в такой ситуации, это то, что при низких температурах в диапазоне передач энергии $\epsilon < 5$ мэВ кондо-компонента (4) является главной компонентой рассеяния.

На рис. 5 представлен результат МНК-подгонки расчетного закона рассеяния (сплошная жирная линия) к экспериментальному, полученному на КДСОГ-М при $T = 10$ К (точки). Подгонка проводилась только в пределах $2 < \epsilon < 5$ мэВ. В качестве расчетного закона рассеяния бралась только кондо-компонента (4), умноженная на фактор $[1 - \exp(-\epsilon/kT)]^{-1}$. При подгонке варьировались температура Кондо и фактор умножения расчетного спектра как целого. В результате подгонки значение kT_K получилось равным 2.25 мэВ ($T_K = 26.5$ К). Надо надеяться, что неучет других компонент рассеяния в этом интервале ϵ не привел к сильной ошибке в определении температуры T_K , величина которой определяется, в основном, положением максимума низкоэнергетической особенности. Штриховая линия на рис. 5 представляет результат расчета по (4) при $T_K = 35$ К.

Результат процедуры подгонки неупругой части спектра, описанный в предыдущем разделе, зависит от формы хвоста «квазиупругой» компоненты. Приведенный в табл. 1 набор $\{B_i^m\}$ был получен в предположении, что она описывается с помощью лоренциана. Если предположить, что «квазиупругая» компонента описывается формулой (4), то результаты подгонки (см. табл. 2) изменятся, но останутся в пределах области пространства параметров кристаллического поля, определенной в процессе сеточного поиска. Разница между набором $\{B_i^m\}_1$ (табл. 1) и $\{B_i^m\}_2$ (табл. 2), по нашему мнению, характеризует точность определения параметров кристаллического поля в данной работе. Характерно, что параметры B_4^0 и B_4^4 в обоих вариантах практически совпадают.

Подчеркнем, что параметры кристаллического поля и параметры кондовского рассеяния (4) получались в результате двух различных МНК-подгонок в двух неперекрывающихся областях передачи энергии. Мы сознательно избегали вопроса «сшивания», вводя предположение о незначительном влиянии одного интервала на другой. Для подгонки магнитного спектра во всем диапазоне переданных энергий сразу не хватает, во-первых и в основном, теоретической информации о структуре «квазиупругой» компоненты, а во-вторых, точного знания фононного вклада в области малых передач энергии.

Тем не менее для качественного сравнения интенсивностей «квазиупругой» и неупругой компонент магнитного рассеяния была проведена подгонка интенсивности кондовской компоненты, представленной на рис. 5 (сплошная жирная линия) в при-

Таблица 2

Параметры расчетного неупругого магнитного отклика при описании низкоэнергетической особенности спектра для $T = 10$ К с помощью кондового рассеяния (второй вариант набора параметров кристаллического поля)

| Варьируемые параметры | Конечный результат подгонки |
|---|------------------------------|
| B_2^0 | -0.22 мэВ |
| B_4^0 | $-0.20 \cdot 10^{-1}$ мэВ |
| B_6^0 | $-0.21 \cdot 10^{-5}$ мэВ |
| B_4^4 | $\pm 0.45 \cdot 10^{-1}$ мэВ |
| B_6^4 | $\pm 0.48 \cdot 10^{-3}$ мэВ |
| Температура Кондо | 3.9 мэВ (45.3 К) |
| Ширина неупругой линии при $T = 10$ К | 9.71 мэВ |
| Ширина квазиупругой линии при $T = 80$ К | 1.5 мэВ |
| Ширина неупругой линии при $T = 80$ К | 6.0 мэВ |
| Ширина квазиупругой линии при $T = 300$ К | 3.3 мэВ |
| Ширина неупругой линии при $T = 300$ К | 4.50 мэВ |

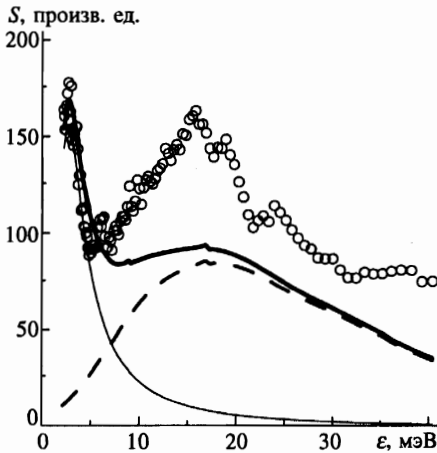


Рис. 6. Сравнение интенсивности кондо-компоненты и неупругого рассеяния: тонкая линия — кондо-компонента $T_K = 26.5$ К (рис. 5); штриховая линия — неупругий отклик, рассчитанный на основании второго варианта кристаллического поля при $T = 10$ К; жирная линия — их сумма; точки — экспериментальный закон рассеяния YbCu_2Si_2 , полученный на КДСОГ-М при $T = 10$ К

существовании неупругого магнитного отклика, соответствующего набору $\{B_l^m\}_2$, к экспериментальному закону рассеяния при $T = 10$ К на интервале $2 < \epsilon < 5$ мэВ. В процессе подгонки варьировался только общий фактор кондо-компоненты. Результаты подгонки представлены на рис. 6: точки — полный экспериментальный закон рассеяния, полученный на КДСОГ-М при $T = 10$ К; тонкая линия — кондо-компонента рассеяния, рассчитанная по формуле (4) при $T_K = 26.5$ К; штриховая линия — сумма трех неупругих линий, аналогичных представленным на рис. 4, $T = 10$ К; сплошная жирная линия — сумма расчетных кондо-компоненты и неупругих компонент.

Интенсивность каждой из них определялась с помощью формулы [10]

$$\chi_i(T) \propto \frac{\Delta_i}{1 - \exp(-\beta\Delta_i)} \sigma_{mag}^i(T) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{1 - \exp(-\beta\varepsilon)} P(\varepsilon - \Delta_i, T) d\varepsilon \right]^{-1}, \quad (5)$$

справедливой в случае большой ширины спектральных линий, по площади σ_{mag} под соответствующей кривой рис. 6 на интервале ε от 2 мэВ до 100 мэВ — наивысшей передачи энергии, при которой видны следы магнитного рассеяния. В формуле (5) χ — искомая интенсивность, $P(\varepsilon - \Delta, T)$ — спектральная функция, соответствующая особенности с энергетическим положением Δ .

Полученное отношение интенсивности кондо-компоненты к общей интенсивности неупругой компоненты составляет ≈ 0.5 . Отношение интенсивности упругой линии к суммарной интенсивности неупругих линий для $\{B_i^m\}_2$, на основе которого рассчитывалась неупругая компонента на рис. 6, равно 0.91. Если предположить, что компенсация момента отражается только на интенсивности «квазиупругого» рассеяния, которое полностью описывается полученной кондо-компонентой, то легко вычислить, что редукция квадрата полного момента равна 21%.

Квазиупругое рассеяние на спектрах более высоких температур описывалось только с помощью лоренциана, так как (4) можно использовать лишь при низких температурах.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемое соединение содержит РЗ-ионы с нестабильной валентностью как элемент матрицы кристалла и является кондо-решеткой. Но, как следует из вышеизложенного, все основные особенности магнитного рассеяния удалось описать, основываясь исключительно на некогерентном, примесном подходе. В дальнейшем анализ будет продолжен именно в этом русле.

4.1. Соотнесение с результатами измерений макроскопических характеристик

Из измерений статической магнитной восприимчивости систем с промежуточной валентностью следует, что при высоких температурах ее температурная зависимость подчиняется закону Кюри–Вейса:

$$\chi(T) = \frac{1}{3} N \mu_{eff}^2 \frac{1}{T + \Theta}, \quad (6)$$

где N — число магнитных ионов; μ_{eff} — эффективный магнитный момент одного иона; $\Theta < 0$ — отрицательная парамагнитная температура Кюри. Этот экспериментальный факт был теоретически описан в рамках приближения непересекающихся диаграмм при расчете статической магнитной восприимчивости примеси с нестабильной валентностью [15].

В [11] на основании измерения χ на монокристалле (экспериментальные зависимости $\chi^{-1}(T)$ показаны на рис. 7 черными и светлыми точками) были определены значения Θ для направлений вдоль кристаллографической оси c и в перпендикулярной плоскости: $\Theta_{\parallel} = -75$ К, $\Theta_{\perp} = -299$ К. На самом деле при определении Θ по высокотемпературной части зависимости $\chi^{-1}(T)$ всегда существует большой произвол в

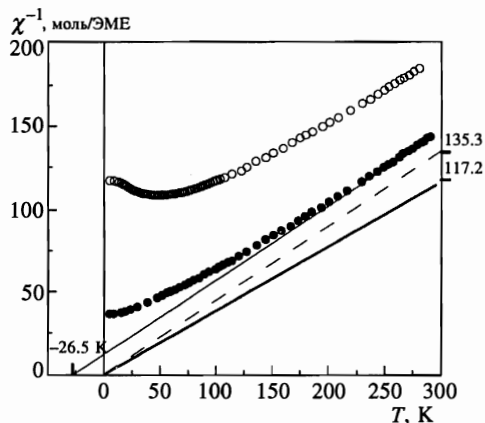


Рис. 7. Определение высокотемпературной валентности иона Yb в соединении YbCu₂Si₂: точки — экспериментальные данные температурной зависимости обратной статической магнитной восприимчивости соединения YbCu₂Si₂ [11] (черные — вдоль кристаллографической оси *c*; светлые — в перпендикулярном направлении); сплошная тонкая линия — закон Кюри-Вейса с $\Theta = -26.5$ К, соответствующий эффективному магнитному моменту Yb в YbCu₂Si₂; штриховая линия — закон Кюри, соответствующий тому же самому эффективному моменту Yb; сплошная жирная линия — закон Кюри, соответствующий магнитному моменту Yb³⁺

проведении прямой $\chi^{-1}(T) \propto (T + \Theta)$, связанный с «коридором» ошибок измерения и, самое главное, с правильностью выделения участка зависимости $\chi^{-1}(T)$, на котором уже выполняется линейный закон.

Следуя высказанному в [28] предположению о том, что абсолютная величина отрицательной парамагнитной температуры должна быть близка температуре Кондо, приравняем $-\Theta_{\parallel}$ значению T_K , полученному из анализа низкоэнергетической особенности спектра магнитного рассеяния (см. предыдущий раздел), т. е. $\Theta_{\parallel} = -26.5$ К. Необходимо отметить, что вышеупомянутое предположение [28] основано на феноменологической модели интерконфигурационных флуктуаций и до сих пор не получило строгого теоретического обоснования.

Тонкая сплошная линия на рис. 7 представляет закон Кюри-Вейса для направления вдоль оси *c*, который получен соединением точки $(-26.5, 0)$ с экстраполяцией экспериментальной зависимости $\chi_{\parallel}^{-1}(T)$ к $T = 300$ К. Штриховая линия — закон Кюри $\chi_{\parallel}^{-1}(T) \propto (\mu_{eff})^{-2}T$ с тем же эффективным моментом, что и закон Кюри-Вейса. Сплошная жирная линия — закон Кюри для иона Yb³⁺ ($\mu = 4.54\mu_B$). Отношение квадрата эффективного магнитного момента $(\mu_{eff})^2 = [\nu(T) - 2]\mu_{Yb^{3+}}^2$ к квадрату магнитного момента $\mu_{Yb^{3+}}^2$ иона Yb³⁺ равно обратному отношению тангенсов углов наклона штриховой и сплошной жирной прямых и равно $\nu(T) - 2$, где $\nu(T)$ — валентность Yb в данном соединении при $T = 300$ К. На рис. 7 видно, что определенная таким образом высокотемпературная валентность Yb равна $2 + (117.2/135.3) = 2.87$. Это очень близко к экспериментальному значению, определенному по краю рентгеновского поглощения [2,3] и равному 2.9. Таким образом, значение $\Theta_{\parallel} = -26.5$ К и предположение [28] о близости $-\Theta_{\parallel}$ к T_K , на основании которого оно было получено, не противоречат совокупности экспериментальных фактов. Заметим, что оценка редукции магнитного момента при низких температурах, сделанная в конце предыдущего раздела, приводит к низкотемпературной валентности Yb, равной 2.79, что является весьма правдоподобным результатом.

На рис. 8 представлены температурные зависимости $\chi^{-1}(T)$: экспериментальные из [11] ($\chi_{\parallel}^{-1}(T)$ — черные точки, $\chi_{\perp}^{-1}(T)$ — светлые) и расчетные (сплошная жирная линия — на основании первого набора параметров кристаллического поля, штриховая — на основании второго). Расчетные кривые скорректированы на полученное значение ва-

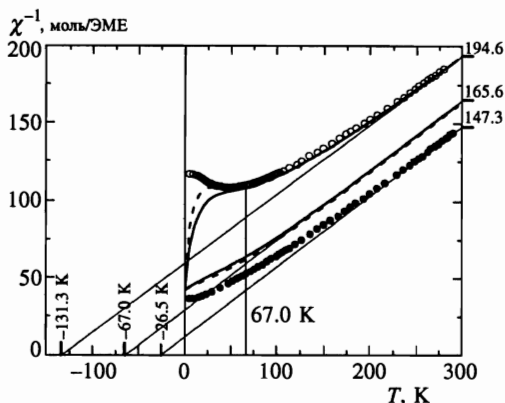


Рис. 8. Анизотропия Θ : точки — экспериментальные данные температурной зависимости обратной статической магнитной восприимчивости соединения YbCu_2Si_2 [11] (черные — вдоль кристаллографической оси c ; светлые — в перпендикулярном направлении); жирные линии — расчетные температурные зависимости обратной статической магнитной восприимчивости, полученные на основании первого варианта (сплошная) и второго варианта кристаллического поля (штриховая) и сдвинутые вверх по оси ординат так, чтобы расчетная кривая для направления перпендикулярного оси c совпала с экспериментальной

лентности и сдвинуты вверх так, чтобы расчетная и экспериментальная кривые $\chi_{\perp}^{-1}(T)$ совпали при $T = 300$ К.

Нам не удалось найти набора параметров $\{B_l^m\}$, при котором анизотропия χ определялась бы только кристаллическим полем, хотя попытки одновременной подгонки данных статической восприимчивости и нейтронного рассеяния при вариации кристаллического поля предпринимались. Поэтому предполагаем, что дополнительный вклад в анизотропию χ дает анизотропия отрицательной парамагнитной температуры Кюри. На рис. 8 видно, что $\Theta_{\perp} = -67$ К.

4.2. Сравнение кристаллических полей YbCu_2Si_2 и других соединений серии

Как уже говорилось во Введении, определение кристаллического поля в данном соединении являлось звеном в систематическом изучении кристаллических полей в серии соединений RCu_2Si_2 [4–8]. В теоретической работе [29] анизотропное гибридизационное взаимодействие между f -электронами РЗ-ионов и электронами проводимости было учтено в виде эффективного потенциала, дающего вклад в суммарное кристаллическое поле. Основной целью систематического изучения кристаллических полей в серии является экспериментальное определение этого вклада в кристаллическое поле аномальных соединений серии путем сравнения с нормальными соединениями, демонстрирующими антиферромагнитные свойства.

Сравнительный анализ проводился на основании суперпозиционной модели, предложенной в [30]. В рамках этой модели 4-й и 6-й порядки кристаллического поля (т. е. B_l^m при $l = 4, 6$) определяются только ближайшим окружением РЗ-ионов (лигандами). При этом потенциал кристаллического поля представляется в виде суперпозиции вкладов от различных координационных сфер, а вклад каждой сферы представляется в виде произведения геометрического координационного фактора K_{lm} , зависящего от расположения ионов лигандов на сфере, и так называемого внутреннего параметра данной сферы $A_l(R_j)$, который является показателем участия данной координационной сферы

в формировании соответствующего мультиполя кристаллического поля:

$$B_l^m = \Theta_l \sum_{ij} \bar{A}_l(R_j) K_{lm}(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_l \sum_j \bar{A}_l(R_j) \bar{K}_{lm}(R_j), \quad (7)$$

$$\bar{K}_{lm}(R_j) = \sum_i K_{lm}(\theta_i, \varphi_i).$$

Здесь Θ_l — множитель Стивенса; R_j, θ_i, φ_i — координаты иона i на j -ой координационной сфере.

Характерной особенностью структуры соединений данной серии является то, что ближайшее окружение РЗ-ионов составляют две координационные сферы с близкими, отличающимися менее чем на 0.1 Å, радиусами: сферы лигандов Si и Cu. Следующая координационная сфера отстоит от них уже на 0.5 Å. В результате для кристаллического поля 4-го порядка мы можем составить систему уравнений

$$B_4^0/\Theta_4 = \bar{K}_{40}(\text{Si})\bar{A}_4(\text{Si}) + \bar{K}_{40}(\text{Cu})\bar{A}_4(\text{Cu}), \quad (8)$$

$$B_4^4/\Theta_4 = \bar{K}_{44}(\text{Si})\bar{A}_4(\text{Si}) + \bar{K}_{44}(\text{Cu})\bar{A}_4(\text{Cu}).$$

В частном случае Yb система (8) примет вид

$$B_4^0/(-17.3 \cdot 10^{-4}) = -0.64\bar{A}_4(\text{Si}) - 2.17\bar{A}_4(\text{Cu}), \quad (9)$$

$$B_4^4/(-17.3 \cdot 10^{-4}) = -25.5\bar{A}_4(\text{Si}) + 5.10\bar{A}_4(\text{Cu}).$$

Значения \bar{K}_{lm} рассчитаны с использованием структурных данных из [31] по формулам из [30], стр. 707.

Подставляя определенные в эксперименте значения B_l^m в (9) и решая систему, можно получить значения внутренних параметров $\bar{A}_4(\text{Si})$ и $\bar{A}_4(\text{Cu})$. Как отмечалось в разд. 3, нейтронный эксперимент не позволяет однозначно определить знаки параметров B_4^4 и B_6^4 , так как нечувствителен к одновременной их смене.

При выборе знаков $B_4^4 > 0, B_6^4 > 0$ (++) система дает следующие значения внутренних параметров 4-го порядка:

для первого набора $\{B_l^m\}$: $\bar{A}_4(\text{Si}) = -0.061$ мэВ, $\bar{A}_4(\text{Cu}) = -5.49$ мэВ;

для второго набора $\{B_l^m\}$: $\bar{A}_4(\text{Si}) = -0.067$ мэВ, $\bar{A}_4(\text{Cu}) = -5.41$ мэВ.

При противоположном выборе знаков (--):

для первого набора $\{B_l^m\}$: $\bar{A}_4(\text{Si}) = -2.019$ мэВ, $\bar{A}_4(\text{Cu}) = -4.91$ мэВ;

для второго набора $\{B_l^m\}$: $\bar{A}_4(\text{Si}) = -1.980$ мэВ, $\bar{A}_4(\text{Cu}) = -4.83$ мэВ.

Совершенно независимый поиск параметров кристаллического поля в YbCu_2Si_2 в случае выбора (++) приводит к очень малому значению параметра $\bar{A}_4(\text{Si})$, который был характерен для нормального кристаллического поля ряда изоструктурных соединений RCu_2Si_2 [5, 7, 8]. Совпадение такого рода не может быть случайным. Поэтому очевидно, что предпочтительным является вариант выбора (++).

Наиболее характерной чертой кристаллического поля аномальных соединений ряда, определенной в результате предыдущих работ, был большой по абсолютной величине и отрицательный по знаку вклад в кристаллическое поле со стороны сферы Si. На рис. 9 графически показана сравнительная картина кристаллических полей (внутренних параметров сфер лигандов) в данной серии и место Yb в ней. Видно, что в последнем

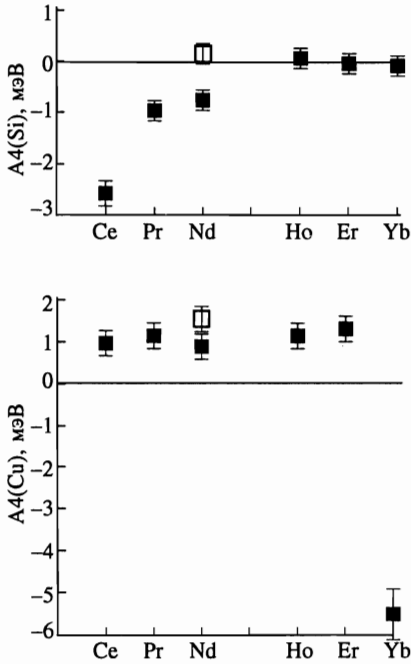


Рис. 9. Значения параметров суперпозиционной модели координационных сфер лигандов для различных членов ряда RCu_2Si_2 (в случае $R = Nd$ светлый квадрат — низкотемпературное значение параметра, черный — высокотемпературное)

случае аномалия с сохранением знака перемещается со сферы Si на сферу Cu. Таким образом, в результате сравнительного анализа мы можем сделать вывод, что:

1) система с промежуточной валентностью $YbCu_2Si_2$, так же как $NdCu_2Si_2$, $PrCu_2Si_2$ и, в особенности, система с тяжелыми фермионами $CeCu_2Si_2$, демонстрирует резкую аномалию в кристаллическом поле 4-го порядка, которую можно связать с гибридным вкладом в потенциал кристаллического поля;

2) ситуация, характерная для РЗ в начале ряда, т.е. в случае РЗ-ионов 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 имела место сильная гибридизация f -электронов с p -электронами Si, то во втором — гибридизация имеет место между f -электронами и электронами Cu.

Систему аналогичную (8), (9) можно составить и для кристаллического поля 6-го порядка и, зная параметры B_6^0 и B_6^4 , можно получить значения внутренних параметров 6-го порядка. Но нужно иметь в виду, что относительная погрешность определения B_6^0 и B_6^4 (т.е. разница их значений в первом и втором наборах) велика. В табл. 3 приведены все данные по кристаллическому полю 4-го и 6-го порядков для первого и второго наборов кристаллического поля: параметры кристаллического поля с предпочтительными знаками параметров B_4^4 , B_6^4 и соответствующие значения внутренних параметров суперпозиционной модели.

На рис. 10 приведена структура волновых функций для первого варианта кристаллического поля. В случае второго варианта кристаллического поля $\{B_i^m\}_2$ отличия незначительны.

Таблица 3

Кристаллическое поле 4-го и 6-го порядков и параметры суперпозиционной модели

| Параметры кристаллического поля | Вариант кристаллического поля | | Параметры суперпозиционной модели | Вариант кристаллического поля | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | 1 | 2 | | 1 | 2 |
| B_4^0 , мЭВ | $-0.21 \cdot 10^{-1}$ | $-0.20 \cdot 10^{-1}$ | $\tilde{A}_4(\text{Si})$, мЭВ | $-0.61 \cdot 10^{-1}$ | $-0.67 \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^4 , мЭВ | $+0.46 \cdot 10^{-1}$ | $+0.45 \cdot 10^{-1}$ | $\tilde{A}_4(\text{Cu})$, мЭВ | -5.49 | -5.41 |
| B_6^0 , мЭВ | $-0.10 \cdot 10^{-4}$ | $-0.21 \cdot 10^{-5}$ | $\tilde{A}_6(\text{Si})$, мЭВ | 1.97 | 0.56 |
| B_6^4 , мЭВ | $+0.17 \cdot 10^{-2}$ | $+0.48 \cdot 10^{-3}$ | $\tilde{A}_6(\text{Cu})$, мЭВ | 1.47 | 0.42 |

E, мЭВ

$$32.89 \equiv 0.2990|\pm 3/2\rangle + 0.9542|\mp 7/2\rangle$$

$$20.64 \equiv 0.9542|\pm 3/2\rangle - 0.2990|\mp 7/2\rangle$$

$$11.42 \equiv 0.5233|\pm 7/2\rangle + 0.8521|\mp 1/2\rangle$$

$$0 \equiv 0.8521|\pm 7/2\rangle - 0.5233|\mp 1/2\rangle$$

Рис. 10. Структура волновых функций Yb^{3+} в первом варианте кристаллического поля4.3. Система с промежуточной валентностью YbCu_2Si_2 и концепция анизотропной гибридизации

Понятно, что предположение об анизотропии отрицательной парамагнитной температуры, высказанное в разд. 4.1, не позволяет данным по статической магнитной восприимчивости монокристалла выступать в роли безусловного критерия истинности найденного кристаллического поля. Сомнения в правильности предположения об анизотропии Θ автоматически приводят к сомнениям в найденном кристаллическом поле и наоборот.

С другой стороны, трактовка природы анизотропии Θ также представляется неоднозначной. Это явление может быть связано с когерентным механизмом межузельного взаимодействия и, таким образом, являться принадлежностью кондо-решетки. Или наоборот, оно может быть обусловлено особенностями гибридизации на отдельном РЗ-узле, т.е. механизмом, имеющим некогерентный, примесный характер. В последнем случае получает логическое завершение концепция анизотропной гибридизации [29], в рамках которой выявлялся гибридизационный вклад в кристаллическое поле системы с промежуточной валентностью: воспользовавшись предположением [28] о близости T_K и $-\Theta$, можно было бы связать значения $-\Theta_{\parallel} = 26.5$ К и $-\Theta_{\perp} = 67$ К с различными характерными энергиями гибридизации $\varepsilon_{K\parallel} = 2.25$ мЭВ в направлении оси c и $\varepsilon_{K\perp} = 5.68$ мЭВ, в плоскости aa .

Не исключено, что в формировании анизотропной парамагнитной температуры Θ задействованы и когерентный, и примесный механизмы. Окончательный ответ на все вопросы, связанные с анизотропией Θ и параметрами кристаллического поля в YbCu_2Si_2 , могут дать лишь эксперименты. Их должно быть два. Во-первых, необходимо

провести измерение анизотропии статической магнитной восприимчивости не кондорешетки, а кондо-примеси. Для этого нужно исследовать монокристалл соединения с частичным замещением Yb на какой-нибудь РЗ-элемент с нулевым магнитным моментом, например Lu. Во-вторых, с помощью нейтронного эксперимента на монокристалле YbCu_2Si_2 необходимо измерить динамическую магнитную восприимчивость в направлении оси и в перпендикулярной плоскости в диапазоне передач энергии от ~ 1 до 10 мэВ. Это измерение даст возможность прямо увидеть значения ϵ_K , соответствующие различным кристаллическим направлениям, в то время как в эксперименте на поликристалле они могут оставаться неразрешенными.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследована система с промежуточной валентностью YbCu_2Si_2 . Измерения, проведенные при различных температурах, позволили выделить неперекрывающиеся области передач энергии, в которых сосредоточено магнитное рассеяние. На основании анализа рассеяния в области низких передач энергии определено характерное значение температуры Кондо для данного соединения. Анализ рассеяния в высокоэнергетической области позволил определить феноменологические параметры кристаллического поля, в первую очередь, 4-го порядка. Сравнение их с кристаллическими полями других соединений серии позволило сделать вывод о том, что в данном соединении имеет место гибридизация f -электронов и электронов Cu. Соотнесение определенного в работе кристаллического поля с результатами измерения статической магнитной восприимчивости заставило предположить существование анизотропии отрицательной парамагнитной температуры Кюри в направлении оси c и в перпендикулярной плоскости.

Касаясь вопроса взаимосвязи гибридизации и кристаллического поля, можно сделать следующий вывод: гибридизационное k - f -взаимодействие действительно достаточно хорошо укладывается в рамки модели кристаллического поля. До тех пор пока уширение линий оставляет возможность выделить отдельные компоненты спектра рассеяния, модель кристаллического поля будет адекватно описывать поведение РЗ-иона с нестабильной валентностью. Все возможные перенормировки спектра, дрейф уровней с температурой и т. д. являются не более чем «рябью», искажающей, но не уничтожающей «каркас» феноменологического гамильтониана кристаллического поля, на который «нанализуется» поведение РЗ-ионов от высоких до низких температур. Наличие гибридизации просто приводит к возникновению совершенно своеобразного кристаллического поля, которое полностью отличается от кристаллического поля РЗ-иона со стабильной f -оболочкой.

Судя по результатам обработки данных для системы с промежуточной валентностью YbCu_2Si_2 , наиболее существенные отклонения от чисто кристаллически-полевого поведения в магнитных откликах систем с сильной гибридизацией связаны с «квазиупругой» компонентой. Кроме того, что она на самом деле содержит хорошо различимую неупругую компоненту кондо-рассеяния и не может быть описана в рамках релаксационного приближения, очень вероятно, что «дефицит» магнитного рассеяния, связанный с уменьшением эффективного магнитного момента валентно-нестабильного РЗ-иона сказывается, в первую очередь, именно на ее интенсивности. Подчеркнем, что кристаллическое поле системы Yb-Cu удалось вписать в общую картину ряда, предполагая,

что неупругая компонента рассеяния точно следует модели кристаллического поля, а приписывание общего уменьшения магнитного рассеяния только его «квазиупругой» части привело к правдоподобному низкотемпературному значению валентности иона Yb. Такая выделенность «квазиупругой» компоненты неудивительна, так как она наиболее непосредственно связана с основным состоянием кондо-системы.

Легко сделать вывод, что критерием применимости модели кристаллического поля к анализу спектра неупругого некогерентного магнитного рассеяния нейтронов кондо-системы является соотношение ширины «квазиупругой» компоненты рассеяния или, что то же самое, положения максимума кондо-рассеяния, т.е. энергии Кондо, и энергии первого возбужденного уровня эффективного кристаллического поля. Если первое больше или равно второму, то магнитный отклик представляет собой широкую недифференцированную линию, если наоборот, то в спектре можно выделить, по крайней мере, две компоненты: «квазиупругую» и неупругую, и вторую подвергнуть анализу с помощью модели кристаллического поля.

Автор благодарен Е. А. Горемычкину за постановку задачи и помощь в проведении эксперимента и глубоко признателен Е. С. Клементьеву за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. K. C. Sales and R. Viswanathan, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 449 (1976).
2. М. Н. Грошев, М. Д. Котерлин, Е. М. Левин и др., *ФТТ* **28**, 2711 (1986).
3. J. Rohler, in *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneider Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publ. (1988), Vol. 10, p. 453.
4. E. A. Goremychkin and R. Osborn, *Phys. Rev. B* **47**, 14280 (1993).
5. E. A. Goremychkin, A. Yu. Muzychka, and R. Osborn, *Physica B* **179**, 184 (1992).
6. E. A. Goremychkin, R. Osborn, and A. Yu. Muzychka, *Phys. Rev. B* **50**, 13863 (1994).
7. Е. А. Горемычкин, А. Ю. Музычка, Р. Осборн, *ЖЭТФ* **110**, 1339 (1996).
8. А. Ю. Музычка, Препринт ОИЯИ р14-97-154, Дубна (1997).
9. E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, and M. Loewenhaupt, *J. de Phys.* **39**, C6-835 (1978).
10. E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, and M. Loewenhaupt, *Phys. Rev. B* **25**, 7482 (1982).
11. T. Shimizu, H. Yasuoka, Z. Fisk et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 4113 (1987).
12. R. Currat and Murani, *Physica B* **156-157**, 812 (1989).
13. V. Zevin, G. Zwicknagl, and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2331 (1988).
14. Y. Kuramoto, *Z. Phys. B* **53**, 37 (1983).
15. H. Kojima, Y. Kuramoto, and M. Tachiki, *Z. Phys. B* **54**, 293 (1984).
16. Y. Kuramoto and H. Kojima, *Z. Phys. B* **57**, 95 (1984).
17. N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
18. K. Tomala and E. Holland-Moritz, *JMMM* **89**, 143 (1990).
19. G. Zwicknagl, V. Zevin, and P. Fulde, *Z. Phys. B* **79**, 365 (1990).
20. Е. А. Горемычкин, частное сообщение.
21. K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
22. U. Walter, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 401 (1984).
23. C. M. Varma, W. Weber, and L. J. Randau, *Phys. Rev. B* **33**, 1015 (1986).
24. T. V. Ramakrishnan and K. Sur, *Phys. Rev. B* **26**, 1798 (1982).
25. P. F. de Chatel, *Sol. St. Comm.* **41**, 853 (1982).

26. O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983).
27. Y. Kuramoto and E. Muller-Hartman, *JMMM* **52**, 122 (1985).
28. B. C. Sales and D. K. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1240 (1975).
29. P. M. Levy and S. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 78 (1989).
30. D. J. Newman and B. Ng, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989).
31. A. Szytula and J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press (1994).