

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЯ EuCu_2Si_2 С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

П. А. Алексеев^a, Ж.-М. Миньо^b, К. С. Немковский^a, В. Н. Лазуков^{a}, Е. В. Нефедова^a,
А. П. Менушенков^{c**}, А. В. Кузнецов^c, Р. Бюли^d, А. В. Грибанов^e*

^aРоссийский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^bLaboratoire Leon Brillouin, CEA/Saclay, Gif sur Yvette, France

^cМосковский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия

^dISIS, Rutherford Appleton Lab., Didcot, UK

^eМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

Проведены исследования динамического магнитного отклика соединения EuCu_2Si_2 с промежуточной валентностью с помощью неупругого рассеяния нейтронов. При низких температурах обнаружена сильная перенормировка энергии спин-орбитального перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$, связанная, по-видимому, с частичной делокализацией f -электронов Eu. Повышение температуры, соответствующее усилению валентной нестабильности европия, приводит к дальнейшим изменениям параметров спектров магнитных возбуждений и появлению интенсивной квазиупругой компоненты.

PACS: 71.27.+a, 75.40.Gb, 78.70.Nx

В отличие от классических соединений с промежуточной валентностью (ПВ) на основе церия или иттербия, большинство ПВ-систем на основе европия демонстрирует значительную температурную зависимость степени делокализации f -электрона. Наиболее подробно изучены свойства систем EuM_2X_2 ($M = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $X = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$). Валентность Eu в этих соединениях, определенная по измеренному сдвигу в эффекте Мессбауэра и спектроскопии L_{III} -края поглощения (см., например, обзор [1]), как правило, имеет величину порядка 3 при гелиевой температуре, а при повышении температуры до комнатной или выше уменьшается до $\nu \approx 2$ –2.5.

Детальная информация о спектре магнитных возбуждений в европиевых системах скудна, главным образом из-за чрезвычайно высокого сечения поглощения для естественной смеси изотопов европия (4530 барн при энергии нейтрона $E = 25.3$ мэВ),

вследствие чего для нейтронных экспериментов требуются образцы, изготовленные из относительно слабо поглощающего изотопа ${}^{153}\text{Eu}$.

К настоящему времени опубликованы данные по неупругому рассеянию нейтронов только для двух соединений: EuPd_2Si_2 [2] и EuNi_2P_2 [3]. В обоих случаях при низкой температуре магнитный отклик содержит пики с энергиями соответственно $E \approx 37$ мэВ и $E \approx 10$ мэВ, происхождение которых неочевидно. Эти возбуждения не могут быть соотнесены с переходами между уровнями кристаллического поля основного мультиплетета, поскольку электронная конфигурация Eu^{2+} , с $J = S = 7/2$, является чисто спиновой, а основное состояние Eu^{3+} — немагнитный синглет $J = 0$. Эти пики также вряд ли могут быть связаны со спин-орбитальным переходом ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ в Eu^{3+} , поскольку его энергия должна быть значительно выше ($E \approx 46$ мэВ [4]); тем не менее полностью исключать эту возможность нельзя ввиду вероятной перенормировки энер-

*E-mail: lvn@issph.kiae.ru

**E-mail: menushen@htsc.mephi.ru

гии спин-орбитального перехода вследствие эффектов гибридизации, характерной для явления нестабильной валентности. К сожалению, условия эксперимента в работах [2, 3] были таковы, что область энергий спин-орбитального перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($E \approx 46$ мэВ) изучена не была, и сделать какие-либо однозначные выводы невозможно.

В настоящей работе с помощью неупругого рассеяния нейтронов (НРН) были проведены исследования спектра магнитных возбуждений в системе EuCu_2Si_2 . Согласно литературным данным, валентность Eu [5] в этом соединении при низкой температуре находится между значениями, наблюдавшимися в EuPd_2Si_2 [6] и EuNi_2P_2 [7], и таким образом, измерения EuCu_2Si_2 помогут понять общие тенденции в формировании спектрального магнитного отклика в системах этого класса.

Поликристаллический образец массой 7 г был изготовлен в МГУ им. М. В. Ломоносова методом аргонодуговой плавки с последующим гомогенизирующим длительным отжигом (около 400 ч). При изготовлении образца использовался изотоп ${}^{153}\text{Eu}$ (99.7% обогащения). Это позволило получить коэффициент пропускания нейтронного пучка порядка 0.85 при толщине образца 2 мм для энергии нейтронов $E_i = 100$ мэВ. Для аттестации образца был проведен рентгенофазовый анализ и определены параметры решетки, измерена магнитная восприимчивость и по L_{III} -краю определена валентность Eu в зависимости от температуры. Оказалось, что свойства исследуемого образца хорошо согласуются с литературными данными [5, 8, 9], причем анализ магнитной восприимчивости позволил уточнить значения валентности в ПВ-состоянии Eu.

Характерной особенностью магнитной восприимчивости исследуемого образца является сильный рост при понижении температуры в области $T < 50$ К (рис. 1). Из сравнения магнитной восприимчивости для настоящего образца с данными работы [9], где подробно обсуждались проблемы взаимосвязи свойств и качества образцов, можно заключить, что указанный рост связан с наличием парамагнитных примесей. Наиболее вероятным является наличие примеси двухвалентного европия, так как примесь других редкоземельных (РЗ) элементов была мала и не превышала 0.1–0.2%. С другой стороны, известно, что валентность европия в EuCu_2Si_2 чувствительна к технологии изготовления образца, и в некоторых случаях доля двухвалентного европия может быть значительной и даже близкой к 100% [10]. Оценка количества примеси двухвалентного европия по низкотемпературной части

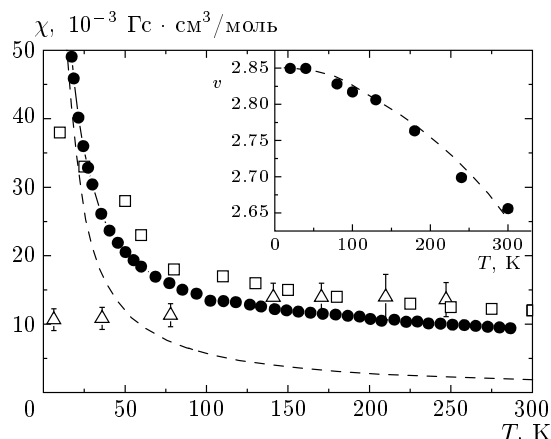


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости EuCu_2Si_2 от температуры. Кружки — данные, полученные на СКВИД-магнитометре, квадраты — данные из работы [9], треугольники — расчет магнитной восприимчивости по спектрам неупругого рассеяния нейтронов — см. обсуждение в тексте, штриховая линия — ожидаемый вклад в магнитную восприимчивость от 7% примеси Eu^{2+} . Вставка: зависимость валентности Eu в EuCu_2Si_2 от температуры с учетом поправки на наличие 7% примеси двухвалентного Eu

магнитной восприимчивости дает величину порядка 7%. Таким образом, исследуемый образец можно охарактеризовать как достаточно высококачественный. При этом для определения истинных значений валентности европия из данных по L_{III} -краю необходимо ввести в измеряемую величину поправку на наличие 7% примеси Eu^{2+} . Температурная зависимость валентности с учетом этой поправки показана на вставке рис. 1.

Эксперименты по НРН проводились на спектрометре по времени пролета НЕТ (ISIS, RAL, UK) с начальной энергией нейтронов $E_i = 100$ мэВ в интервале температур $T = 6$ –250 К. Спектры НРН измерялись на углах рассеяния $2\theta = 4.9^\circ, 11.5^\circ, 16.5^\circ, 21.5^\circ, 26.5^\circ$. Кроме того, для определения фононного вклада в спектральную функцию рассеяния $S(Q, E)$ были выполнены измерения на больших углах рассеяния ($2\theta = 114.9^\circ, 133.4^\circ$). Также были измерены спектры «немагнитного» структурного аналога LaCu_2Si_2 , который не имеет магнитного вклада в спектрах НРН.

Разделение магнитного и фононного вкладов в функцию рассеяния проводилось по методу, предложенному в работе [11]. Этот метод основан на том, что сечения магнитодипольного рассеяния нейтронов и рассеяния на фононах имеют различную зави-

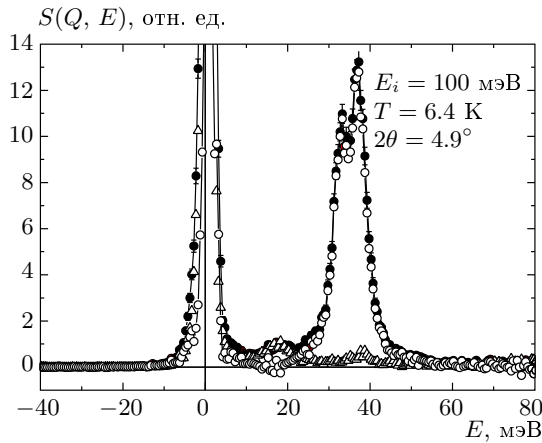


Рис. 2. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на поликристаллическом EuCu_2Si_2 , измеренные по технике времени пролета при $T = 6.4$ К, угол рассеяния: $2\theta = 4.9^\circ$. Темные кружки — экспериментальный спектр, треугольники — фоновая составляющая функции рассеяния, светлые кружки — магнитная составляющая функции рассеяния

симось от переданного импульса нейтрона. Интенсивность однофононного рассеяния нейтронов пропорциональна Q^2 , а магнитодипольный формфактор убывает с ростом Q , так что интенсивность магнитного рассеяния уменьшается примерно на порядок при $Q \sim 8-10 \text{ \AA}^{-1}$ по отношению к $Q = 0$. Поскольку с ростом угла рассеяния величина переданного импульса растет, для достаточно больших значений начальной энергии нейтронов при рассеянии на большие углы магнитным вкладом в $S(Q, E)$ можно пренебречь. По спектрам LaCu_2Si_2 были определены масштабирующие функции для пересчета фононного вклада в $S(Q, E)$ с больших углов рассеяния на малые. Разделение фононной и магнитной составляющих для одного экспериментального спектра показано на рис. 2.

По стандартной процедуре [12] из спектров магнитных возбуждений в EuCu_2Si_2 была определена температурная зависимость статической магнитной восприимчивости, представленная на рис. 1. При температурах $T > 100$ К полученные значения хорошо согласуются с обсуждавшимися выше данными объемной магнитометрии. Однако при более низких температурах кривые, полученные двумя разными методами, начинают расходиться. Это расхождение связано с тем, что двухвалентный европий дает вклад только в упругое и квазиупругое магнитное рассеяние нейтронов, попадающих в область интенсивного упругого пика от рассеяния нейтронов

на ядрах, и эта область не учитывалась при интегрировании спектра магнитного НРН при вычислении восприимчивости. Следует отметить, что если упругое магнитное рассеяние, имеющее в принципе нулевую ширину, в эксперименте по НРН практически невозможно наблюдать, то для наблюдения квазиупругого магнитного сигнала от Eu^{2+} достаточно иметь высокое разрешение. При этом отсутствие при низкой температуре наблюдаемого квазиупругого магнитного рассеяния при экспериментальном разрешении $\text{FWHM} = 3$ мэВ указывает на то, что дополнительный вклад в статическую магнитную восприимчивость действительно связан с двухвалентной примесью европия со спиновыми флуктуациями обычной тепловой природы.

Спектры магнитных возбуждений при двух предельных экспериментальных температурах приведены на рис. 3. При $T = 6.4$ К (рис. 3а) в магнитном отклике хорошо виден двойной пик вблизи 35 мэВ. Вместе с тем, никаких указаний на наличие других пиков найдено не было, в том числе вблизи передачи энергии 46 мэВ, соответствующей энергии межмультиплетного спин-орбитального перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ иона Eu^{3+} [4]. В связи с этим можно предположить, что наблюдаемые пики (или, по крайней мере, один из них) связаны с перенормированным спин-орбитальным переходом ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$. С ростом температуры, выше $T = 80$ К, спектр магнитных возбуждений начинает трансформироваться, постепенно преобразуясь к сочетанию сильного квазиупругого и широкого неупругого сигнала. Спектр при $T = 250$ К показан на рис. 3б вместе с подгонкой одним квазиупругим и двумя неупругими пиками. Структура неупругого магнитного сигнала при высоких температурах не может быть определена точно и требует более детального изучения. Однако очевидный результат — существенное уширение этого сигнала и сильный сдвиг энергий максимумов, как видно на вставке рис. 3б.

Сравнивая температурный ход валентности Eu (вставка на рис. 1) и энергии неупругих пиков In1 и In2 (вставка на рис. 3), кажется естественным отнести температурную трансформацию спектра (а следовательно, и «исходную» перенормировку энергии спин-орбитального перехода по сравнению с нормальным Eu^{3+}) с изменением валентности, хотя конкретный физический механизм, приводящий к этой связи, пока неясен.

Следует отметить, что в других ПВ-соединениях на основе европия подобная двойная структура ранее не наблюдалась (причем этот эффект не может быть объяснен улучшением разрешения по сравне-

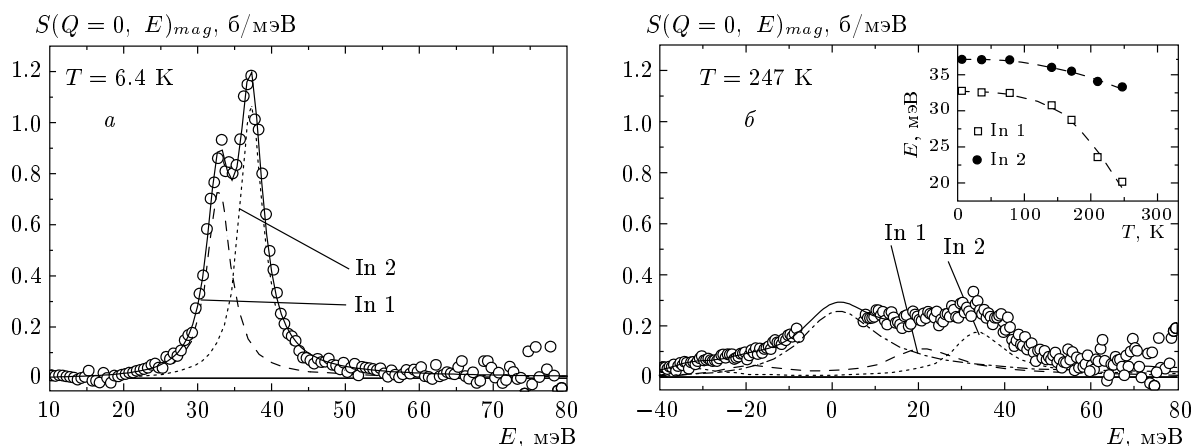


Рис. 3. Спектры магнитных возбуждений EuCu_2Si_2 при $T = 6.4 \text{ K}$ (а) и $T = 247 \text{ K}$ (б). Линии — подгонка экспериментальных спектров функциями Лоренца. Вставка: зависимость энергий неупругих пиков In1 и In2 от температуры

нию с работами [2, 3]). В принципе, если не учитывать особенностей ПВ-состояния, возможным объяснением наблюдаемой тонкой структуры спектра могло бы быть расщепление возбужденного триплета 7F_1 в кристаллическом электрическом поле, так как узлы Eu имеют тетрагональную симметрию, приводящую к расщеплению триплета на синглет и дублет [13]. Несмотря на отсутствие прямой информации о потенциале кристаллического электрического поля в EuCu_2Si_2 , оценку величины расщепления можно сделать на основе литературных данных о сходных системах (параметры кристаллического электрического поля были экспериментально определены [14, 15] для нескольких членов ряда RCu_2Si_2 , $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$). Если предположить, что параметры кристаллического электрического поля в EuCu_2Si_2 того же порядка, что и в перечисленных выше соединениях, то расщепление триплета 7F_1 должно составить 1–10 мэВ, это близко к наблюдаемой экспериментально разнице энергий пиков In1 и In2 (см. рис. 3). Однако, как известно, в тетрагональном кристаллическом электрическом поле триплет $|J = 1\rangle$ расщепляется на синглет $|J_z = 0\rangle$ и дублет $|J_z = \pm 1\rangle$, а сечения переходов из основного синглетного состояния 7F_0 в возбужденные состояния $|J_z = 0\rangle$ и $|J_z = \pm 1\rangle$ не зависят от параметров кристаллического электрического поля и относятся как 1 : 2, что не согласуется с экспериментальным значением 1 : 1.5 ± 0.2 . С другой стороны, сам подход к интерпретации тонкой структуры спектра с точки зрения эффектов кристаллического электрического поля представляется недостаточно обоснованным ввиду ПВ-состояния европия. В большинстве

исследовавшихся ранее других ПВ-соединений на основе Ce, Sm или Yb переходы между расщепленными в кристаллическом электрическом поле уровнями спин-орбитальных мультиплетов обычно не наблюдались, что традиционно связывают с сильным демпфированием их из-за быстрых спиновых флуктуаций.

Альтернативное объяснение тонкой структуры спектра может быть основано на предположении о формировании ПВ-состояния экситонного типа [16], приводящего к появлению в спектре дополнительного возбуждения [17]. Этот эффект наблюдался в ПВ-системах на основе самария — SmB_6 [18, 19] и $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ [20], однако вопрос о применимости этих идей к EuCu_2Si_2 в настоящее время остается открытым и его решение требует как проведения новых экспериментов, так и, возможно, дальнейшего развития теории.

В заключение проведены измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов в ПВ-соединении EuCu_2Si_2 в широком интервале энергий и температур. Обнаружено, что при низких температурах динамический магнитный отклик EuCu_2Si_2 имеет двухпиковую структуру, заметно трансформирующуюся при повышении температуры. По-видимому, более высокоэнергетический пик отвечает перенормированному спин-орбитальному переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ иона Eu^{3+} , что также подтверждается характером его температурной эволюции. Вопрос о природе низкоэнергетического пика остается открытым, хотя, возможно, этот пик связан с формированием ПВ-состояния экситонного типа.

Авторы благодарны И. П. Садикову, Н. В. Знаменскому и А. Ю. Румянцеву за поддержку и интерес к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16426).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Röhler, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring and S. Hufner, Elsevier Science Publishers B. V., Vol. 10 (1987), p. 453.
2. E. Holland-Moritz, E. Braun, B. Roden et al., *Phys. Rev. B* **35**, 3122 (1987).
3. E. Holland-Moritz, W. Weber, G. Michels et al., *Z. Phys. B: Condens. Matter* **77**, 105 (1989).
4. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **38**, 2171 (1963).
5. J. Röhler, D. Wohlleben, G. Kaindl, and H. Balster, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 65 (1982).
6. E. Kemly, M. Croft, V. Murgai et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **47&48**, 403 (1985).
7. B. Perscheid, E. V. Sampathkumaran, and G. Kaindl, *J. Magn. Magn. Mat.* **47&48**, 410 (1985).
8. G. Neuman, J. Langen, H. Zahel et al., *Z. Phys. B: Condens. Mat.* **59**, 133 (1985).
9. B. C. Sales and R. Viswanathan, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 449 (1976).
10. P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson et al., *Phys. Rev. B* **63**, 092406 (2001).
11. A. P. Murani, *Phys. Rev. B* **50**, 9882 (1994).
12. E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, M. Loewenhaupt, *Phys. Rev. B* **25**, 7482 (1982).
13. U. Walter, *J. Phys. Chem. Sol.* **45**, 401 (1984).
14. E. A. Goremychkin, R. Osborn, and A. Yu. Muzychka, *Phys. Rev B* **50**, 13863 (1994).
15. А. Ю. Музычка, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, ОИЯИ, Дубна (1996).
16. К. А. Кикоин, *ЖЭТФ* **85**, 1000 (1983).
17. К. А. Kikoin and A. S. Mishchenko, *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 307 (1995).
18. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, J. Rossat-Mignot et al., *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 289 (1995).
19. П. А. Алексеев, В. Н. Лазуков, Р. Осборн и др., *ЖЭТФ* **108**, 1064 (1995).
20. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, E. V. Nefedova et al., *Phys. Rev. B* **74**, 035114 (2006).