

На правах рукописи



Савченков Павел Сергеевич

**Необычный магнетизм в редкоземельных
интерметаллических соединениях с сильными
электронными корреляциями**

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор кафедры Физики твёрдого тела и наносистем НИЯУ МИФИ, главный научный сотрудник отдела Экспериментальных исследований конденсированного состояния НИЦ «Курчатовский институт»

Алексеев Павел Александрович

Официальные оппоненты: **Мирмельштейн Алексей Владиславович,**

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник отделения экспериментальной физики РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е. И. Забабахина,

Козленко Денис Петрович,

доктор физико-математических наук, начальник научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред ЛНФ им. И. М. Франка ОИЯИ,

Михеенков Андрей Витальевич,

доктор физико-математических наук, профессор кафедры Теоретической физики МФТИ, главный научный сотрудник, руководитель отдела Теоретической физики ИФВД РАН им. Л. Ф. Верещагина,

Защита состоится 24 мая 2023 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.1.04 на базе Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» и на сайте <https://ds.mephi.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.1.04,
доктор физико-математических наук

Руднев Игорь Анатольевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. На протяжении последних десятилетий изучение физики сильнокоррелированных электронных систем (СКЭС) на основе редкоземельных (РЗ) элементов является одним из центральных направлений как в экспериментальной, так и в теоретических областях физики конденсированного состояния вещества [1—3]. Под СКЭС, как правило, подразумеваются системы, в которых потенциальная энергия взаимодействия между электронами сопоставима, а в ряде случаев, значительно превышает их кинетическую энергию. Прямым следствием этого обстоятельства является существование локализованных магнитных моментов в металлах и интерметаллидах, содержащих ионы с незаполненными атомными орбиталями (d или f). Эти вещества, как правило, при относительно высоких температурах находятся в состоянии с дальним магнитным порядком (ДМП).

Наиболее ярко аномалии, связанные с межэлектронным взаимодействием и локализованным магнетизмом, проявляют себя в интерметаллических соединениях на основе РЗ элементов. Благодаря тому, что 4f оболочка является внутренней, межионные кулоновские воздействия на эту оболочку экранируются $5s^2$ и $5p^6$ электронными оболочками и оказываются не доминирующими (в некоторых случаях они могут быть сведены к эффектам кристаллического электрического поля (КЭП)), в то же время, обменные и спин-орбитальные взаимодействия являются сильными.

В соответствии с современными представлениями, механизмы межэлектронного взаимодействия в РЗ СКЭС могут быть различными. К их числу, прежде всего, относятся: межионное обменное взаимодействие, взаимодействие с кристаллическим электрическим полем и гибридизационное взаимодействие между локализованными (d, f) и зонными электронами. Такое многообразие взаимодействий, их взаимовлияние и конкуренция приводят к целой совокупности необычных и экзотических свойств РЗ СКЭС таких как: формирование промежуточновалентных (ПВ) [4] и тяжелофермионных (ТФ) [5] состояний, кондо-изоляторов [6], систем с высокотемпературной сверхпроводимостью [7] и колоссальным магнетосопротивлением [8] и др.

Актуальным предметом исследований являются «аномальные» системы, в которых локализованные магнитные моменты ведут себя экзотично: вклад от них не обнаруживается в термодинамических экспериментах при низких температурах, локализованные магнитные моменты участвуют в быстрых спиновых флуктуациях и в формировании состояний с очень большой эффективной массой электронов — тяжелых фермионов.

Интерес представляет изучение концепции наведенного магнетизма: формирования упорядоченного магнитного состояния при низких температурах в системах с синглетным основным состоянием. Подобное явление

было впервые теоретически предсказано для простой модельной системы [9] и затем экспериментально обнаружено в работе [10] на интерметаллиде PrNi, однако вплоть до настоящего времени отсутствовали подходы для описания наведенного магнетизма в реальных системах, в частности, неисследованным остается влияние различного рода дефектов в кристаллической решетке на формирование основного упорядоченного магнитного состояния.

Еще одним объектом интенсивных исследований физики конденсированного состояния являются соединения с РЗ элементами, ионы которых находятся в промежуточновалентном состоянии. Предполагается, что в этих системах один f электрон может находиться в близких по энергии состояниях: локализованном на $4f$ -орбитали атома и в зоне проводимости. В результате сильных электронных корреляций, становятся возможными переходы между различными зарядовыми и спиновыми конфигурациями. Их следствием является частичная делокализация $4f$ -состояний, что приводит к нецелочисленной заселенности $4f$ оболочки, наблюдаемой экспериментально. Явление промежуточной валентности, характерное для элементов из начала (Ce), середины (Eu, Sm) и конца (Tm, Yb) ряда лантаноидов, было обнаружено еще в 1960-х годах [11], однако до сих остается множество нерешенных задач. В частности, отсутствует единая теория промежуточной валентности: подходы к описанию ПВ для элементов из начала/конца и середины ряда лантаноидов значительно отличаются. Более того, отсутствует и теоретический подход, позволяющий с единых позиций описывать ПВ соседних элементов из середины ряда лантаноидов Sm и Eu.

Также значительный интерес представляет изучение возможности сосуществования в соединениях РЗ элементов взаимоисключающих, на первый взгляд, свойств: магнитоупорядоченного основного состояния и сильной f -электронной нестабильности. До недавнего времени единственным соединением, в котором надежно установлено сосуществование ДМП и ПВ являлся TmSe [12], однако существуют указания на наличие ДМП в промежуточновалентных соединениях европия. В частности, недавние эксперименты на $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ [13; 14] позволили установить наличие признаков наложения основного магнитоупорядоченного состояния на промежуточновалентное состояние европия в широкой области концентраций кремния. Верификация существования упорядоченного магнитного состояния в промежуточновалентных соединениях европия и определение возможных механизмов, приводящих к подобному нетривиальному явлению, представляет собой значимую задачу для современной физики СКЭС.

Целью данной работы является построение обобщающих моделей и углубление представлений о закономерностях формирования различных типов основного состояния сильнокоррелированных электронных систем в результате взаимовлияния и конкуренции ключевых физических

факторов: взаимодействия с КЭП, обменного и гибридизационного взаимодействий.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Развитие теории наведенного магнетизма с целью учета реальной схемы уровней и значений дипольных матричных элементов перехода между ними для PrNi. Расчет температурной зависимости дисперсии магнитных возбуждений в рамках развитой теории. Разработка модели для учета влияния примесей различных типов на величину параметра обменного взаимодействия и ее применение к PrNi.
2. Получение экспериментальной зависимости температуры магнитного упорядочения от концентрации РЗ примеси типа «магнитная дырка» (La) и промежуточновалентной примеси (Ce) в $\text{Pr}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ni}$. Анализ полученных экспериментальных зависимостей в рамках разработанных моделей и сравнение с влиянием примесей данного типа на РККИ (Рудермана-Киттеля-Касуйи-Йосиды) магнетизм в GdNi.
3. Развитие представлений о происхождении магнитного форм-фактора (МФФ) систем, содержащих ПВ ионы Sm. Получение экспериментальной зависимости квазиупругой составляющей спектра магнитного рассеяния нейтронов от переданного импульса для SmB_6 , анализ полученной зависимости с точки зрения модели экситона промежуточного радиуса для иона Sm.
4. Проведение и анализ детальных измерений спектральных функций рассеяния нейтронов EuCu_2Si_2 в широком диапазоне переданных импульсов с целью установления физической природы наблюдаемых f-электронных возбуждений и объяснение их особенностей.
5. Развитие модели экситона промежуточного радиуса для совокупного описания явления промежуточной валентности элементов из середины РЗ ряда: Sm и Eu. Определение физических механизмов формирования основного ПВ состояний Sm и Eu на основании анализа результатов совокупности нейтронных экспериментов.
6. Анализ характера промежуточновалентного состояния Eu в системе EuCu_2Ge_2 под высоким давлением до 15 ГПа и при замещении Ge на Si. Определение возможных механизмов формирования упорядоченного магнитного состояния на фоне промежуточной валентности Eu в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$.

Научная новизна:

1. В рамках модели трех синглетов для двухподрешеточной структуры показано, что переход системы PrNi в упорядоченное ферромагнитное состояние при $T=21\text{K}$ обусловлен «смягчением» нижней

- магнитной моды в центре зоны Бриллюэна. Получено детальное описание наблюдаемых в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов особенностей дисперсии магнитных возбуждений для реального соединения с наведенным типом магнитного упорядочения PrNi.
2. Построена и проанализирована модель микроскопических состояний для структурного моделирования влияния примесей различной природы на дальний магнитный порядок в системе с наведенным магнетизмом. В рамках предложенной модели для соединений $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (немагнитная примесь) и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (промежуточновалентная примесь) получена магнитная фазовая диаграмма в плоскости концентрация Pr — температура.
 3. Впервые установлен хорошо идентифицированный вклад от Sm^{3+} в МФФ SmB_6 . Для этого методом рассеяния нейтронов на дважды изотопном монокристалле SmB_6 впервые измерена и проанализирована в рамках модели экситона промежуточного радиуса зависимость МФФ для квазиупругой составляющей спектра магнитного отклика ПВ иона самария от переданного импульса нейтрона.
 4. В результате обобщения и анализа экспериментальных данных для спектров f-электронных возбуждений систем самария (SmB_6 и Sm(Y)S) и европия ($\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$) впервые с единых теоретических позиций описано явление ПВ в соединениях элементов из середины РЗ ряда и установлен гибридизационный механизм формирования основного ПВ состояния Eu.
 5. Впервые получена и проанализирована магнитная фазовая диаграмма EuCu_2Ge_2 под высокими давлениями до 15 ГПа. Это позволило установить, что в широкой области концентраций ионов кремния для $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение на фоне однородного промежуточновалентного состояния Eu.
 6. На основе анализа результатов совокупности нейтронных экспериментов предложен возможный механизм формирования упорядоченного магнитного состояния в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Проведены расчеты температуры антиферромагнитного упорядочения в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$.

Практическая значимость. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют дальнейшему развитию и систематизации представлений о механизмах формирования аномального магнетизма РЗ СКЭС в результате конкуренции взаимодействий. Представляется целесообразным практическое применение результатов исследований при

разработке и создании на основе РЗ элементов новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Трехуровневая модель наведенного магнетизма, учитывающая реальную схему уровней R_1^{3+} в кристаллическом поле, дипольные магнитные матричные элементы переходов между ними, а также наличие двух магнитных атомов в примитивной ячейке, позволяет детально описать нейтронные спектры $PrNi$ и предсказывает магнитный фазовый переход при $T=21K$.
2. Модель микроскопических состояний позволяет успешно описать влияние примесей различной природы (немагнитная примесь La и промежуточновалентная Ce) на условия возникновения дальнего магнитного порядка в системах на основе $PrNi$.
3. Установлено, что для SmB_6 вклад от конфигурации Sm^{3+} содержится в квазиупругой составляющей динамического магнитного отклика. Модель экситона промежуточного радиуса позволяет описать зависимость форм-фактора квазиупругой составляющей спектра магнитного рассеяния нейтронов от валентности Sm и температуры.
4. Обобщение модели экситона промежуточного радиуса позволяет с единых теоретических позиций описать явление промежуточной валентности Sm и Eu — элементов из середины РЗ ряда. Ключевую роль в формировании ПВ состояния Eu играет гибридизационное взаимодействие.
5. Для $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ в области концентраций кремния $x < 0.6$ установлено сосуществование упорядоченного антиферромагнитного состояния и однородной промежуточной валентности Eu .
6. Формирование упорядоченного магнитного состояния в $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ можно объяснить квазивырождением основного состояния конфигурации f^6 , индуцированным изменением валентности Eu . Расчеты в рамках синглет-триплетной модели наведенного магнетизма, основанные на анализе результатов совокупности нейтронных экспериментов, предсказывают возникновение упорядоченного магнитного состояния для $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ при значении валентности $Eu \nu \leq 2.4$.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректной постановкой задач, подбором адекватного метода исследований для каждого конкретного случая; результаты моделирования обладают устойчивостью, сходимостью и воспроизводимостью. Достоверность основных результатов диссертации гарантируется использованием подхода, сочетающего экспериментальные, теоретические и численные исследования. Все

результаты диссертационной работы подтверждены публикациями (с соавторами), список которых приводится в конце автореферата.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались в виде устных и стендовых докладов на 22 российских и международных конференциях, среди которых:

- International Conference of Strongly Correlated Electron Systems «SCES 2019» (2019, Окаяма),
- VII European Conference on Neutron Scattering «ECNS 2019» (2019, Санкт-Петербург),
- The International Baltic Conference on Magnetism «IBCM 2017» (2017, Светлогорск),
- Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах «РНИКС-2018» (2018, Санкт-Петербург),
- Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах «РНИКС-2021» (2021, Екатеринбург),
- 14-й Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (2022, Кыштым),
- XIX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» (2022, Москва),
- VI Международная конференции Лазерные, плазменные исследования и технологии «ЛаПлаз -2021» (2021, Москва),
- V Международная конференция Лазерные, плазменные исследования и технологии «ЛаПлаз -2020» (2020, Москва).

Результаты диссертации также докладывались на научных семинарах Института физики высоких давлений РАН (Москва-Троицк, 2018), Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, 2022), Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (Дубна, 2022).

Личный вклад. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автором были сформулированы используемые в работе расширения теории «наведенного» магнетизма, была разработана и проанализирована модель микроскопических состояний для структурного моделирования влияния примесей на дальний магнитный порядок в системах с синглетным типом основного состояния, сформулирована дырочная интерпретация модели экситона промежуточного радиуса. Автором был проведен совместный анализ выводов теории «наведенного» магнетизма и данных нейтронных экспериментов для системы EuCu_2Si_2 , что позволило сформулировать требования для проведения нового эксперимента по изучению влияния высоких гидростатических давлений (до 15 ГПа) на дальний

магнитный порядок в EuCu_2Si_2 . Представленные в работе аналитические расчеты и численные вычисления, выполнены автором.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 печатных работах, 5 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 5 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируются основные цели и задачи работы, излагается научная новизна представляемой работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы по изучаемой проблеме и проведена постановка задачи.

В **разделе 1.1** дан краткий обзор механизмов формирования упорядоченного магнитного состояния в редкоземельных сильнокоррелированных электронных системах. Описывается явление наведённого магнетизма и показываются его характерные особенности на примере кубической решётки, в частности, демонстрируется возникновение ДМП в результате смягчения магнитной моды в одной из точек зоны Бриллюэна. Обосновывается выбор основных объектов исследований, проводится обзор их физических свойств.

В **разделе 1.2** вводится понятие нестабильности f-электронной оболочки, которая приводит к промежуточной валентности, а также описываются особенности экспериментального исследования соединений, содержащих промежуточновалентные ионы. Представлены известные к настоящему времени экспериментальные данные, полученные при исследованиях соединений на основе РЗ элементов из середины ряда лантаноидов: Sm (SmB_6 , SmS) и Eu ($\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$). В заключительной части раздела перечисляются основные теоретические подходы к описанию ПВ лантаноидов и отмечается, что несмотря на продолжительную историю исследования, вплоть до настоящего времени отсутствует единая теория ПВ для элементов из середины РЗ ряда.

Раздел 1.3 посвящен обсуждению аномального, на первый взгляд, существования дальнего магнитного порядка в ПВ системах. Изложены основные результаты нейтронных экспериментов для TmSe — первого (и долгое время единственного) примера сочетания сильной f-электронной нестабильности и ДМП. Отмечается, что для большинства моделей, претендующих на описание свойств этого соединения (в первую очередь, особенностей спектра магнитных возбуждений) ключевым фактором является наличие магнитных моментов у каждой из двух конкурирующих конфигураций f-электронной оболочки. Приводятся экспериментальные

результаты, свидетельствующие о возможном сосуществовании ДМП и однородной ПВ в ряде систем европия EuM_2X_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), в которых были получены фазовые диаграммы с достаточно обширными областями основного состояния с ДМП антиферромагнитного (АФМ) типа на фоне сильной нестабильности f-электронной оболочки европия.

Вторая глава посвящена описанию основных экспериментальных и теоретических методов, используемых в работе. Обсуждаются возможности метода неупругого магнитного рассеяния нейтронов, как наиболее эффективного метода исследования спиновой динамики в РЗ соединениях и приводятся характеристики экспериментальных установок, используемых в работе. Изложены модельные представления о КЭП в РЗ интерметаллидах и основные положения модели наведённого магнетизма в рамках подхода двухвременных температурных функций Грина.

Третья глава посвящена исследованию наведённого магнетизма в интерметаллических соединениях на основе PrNi .

В разделе 3.1 представлены основные экспериментальные результаты. В экспериментах по измерению магнитной восприимчивости в переменных полях и статической намагниченности для систем $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ измерена зависимость температуры ферромагнитного (ФМ) упорядочения от концентрации примеси x , результаты измерений приведены на Рис.1. Установлено, что эффект замещения Pr немагнитными ионами La существенно отличается от эффекта замещения на ПВ ионы Ce. Если в случае $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ зависимость T_C от x практически линейная и система теряет упорядочение уже вблизи $x_{\text{La}}=0.55$, то для $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ зависимость более слабая, возможность упорядочения сохраняется до $x_{\text{Ce}}=0.9$. Также в разделе приводятся результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, свидетельствующие о принципиальном различии между влиянием замещения ионами Ce и La на расщепление КЭП в PrNi : замещение Pr на ионы La практически не изменяет расщепление в КЭП, в то же время ПВ ионы Ce значительно модифицируют схему уровней КЭП для иона Pr^{3+} .

В разделе 3.2 обсуждается применение теории наведённого магнетизма для описания совокупности экспериментальных результатов в интерметаллических системах на основе PrNi .

Приводятся основные положения модели трёх синглетов, позволяющие получить аналитическое выражение дисперсии магнитных возбуждений для двухподрешёточной структуры ионов Pr в PrNi . Также показывается, что критерием появления наведённого магнетизма в системе трёх синглетов является выполнение условия на критический параметр A_3 :

$$A_3 = \frac{2M_{01}^2 I(q_{\text{cr}})}{\Delta_{10}} + \frac{2M_{02}^2 I(q_{\text{cr}})}{\Delta_{20}} \geq 1 \quad (1)$$

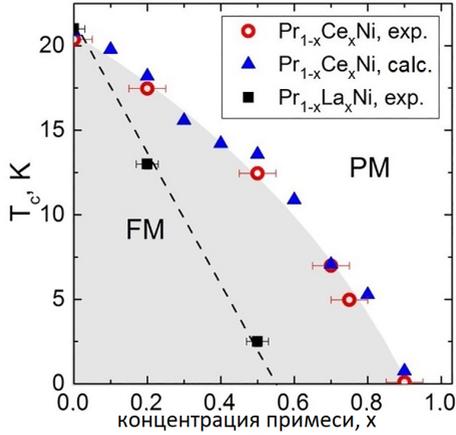


Рис. 1 — Зависимость температуры ферромагнитного упорядочения T_C от концентрации примеси x в системах $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (черные квадраты)[A2] и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (красные кружки)[A3]. Представлены результаты расчета T_C в рамках модели микроскопических состояний для $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (синие треугольники) и для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (штриховая линия). Серым цветом обозначена область ферромагнитного состояния системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$, которая значительно больше, чем в случае $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$.

где $\Delta_{\alpha\beta}$ и $M_{\alpha\beta}$ – энергетическое расстояние и дипольный матричный элемент перехода между синглетными уровнями α и β соответственно. $I(q_{\text{cr}})$ – значение обменного взаимодействия в точке зоны Бриллюэна, характеризующейся минимальным значением энергии.

Использование представленной модели трёх синглетов и результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллическом образце PrNi позволило определить константы обменного взаимодействия. Расчёты с использованием значений параметров, полученных из анализов нейтронных экспериментов, предсказывают магнитный фазовый переход через «мягкую» моду при $T=21\text{K}$, что совпадает с экспериментальными наблюдениями.

В разделе 3.3 рассматривается влияние замещений в РЗ подрешётке на возникновение дальнего магнитного порядка в системах с наведённым магнетизмом. Для учёта реального характера распределения магнитных взаимодействий в РЗ подрешётке при введении в неё примесных ионов развита модель микроскопических состояний (ММС) – детальный микроскопический подход, учитывающий локальную геометрию замещения и дискретность конкретных конфигураций по взаимоположению в РЗ подрешётке, реализуемых в реальном соединении.

В рамках модели микроскопических состояний описывается влияние немагнитной (La) и промежуточновалентной (Ce) примесей на температуру магнитного упорядочения в PrNi. Расчёты в рамках ММС дают линейную зависимость температуры магнитного упорядочения от концентрации немагнитного замещения La (штриховая линия на Рис.1), при этом область ферромагнитного состояния системы ограничена значениями концентрации La $x > 0.5$, что является следствием наличия критического параметра в модели наведённого магнетизма (1).

Для системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ хорошее согласие с экспериментом для T_C было получено (кружки на Рис. 1) только в случае нулевого магнитного момента на замещающих Pr ионах Ce. Это объясняется тем, что при низких температурах (порядка T_C) спиновые флуктуации, обусловленные ПВ состоянием, «выключают» магнитный момент Ce из обменных взаимодействий в РЗ подрешётке, отвечающих за формирование ДМП. Существенная разница во влиянии La и Ce на фазовую диаграмму PrNi с точки зрения температуры перехода объясняется значительным изменением (уменьшением в данном случае) расщепления основного мультиплета Pr в КЭП при замещении Pr на ПВ ион Ce.

В заключительной части раздела приводится наглядное представление связи между T_C и параметрами теории наведённого магнетизма. Рис. 2 иллюстрирует условия формирования основного упорядоченного состояния для рассматриваемых систем на основе PrNi: точка 1 соответствует значению параметров I и Δ , характерных для PrNi. При замещении Pr на немагнитный ион La в соответствии с моделью микроскопических состояний значение параметра I уменьшается, в то время как Δ остаётся постоянным. Изменение типа основного состояния при замещении Pr на La с ферромагнитного ($T_C = 21$ К) на парамагнитное показано сплошной стрелкой (1-2-3). Возможность перехода в упорядоченное магнитное состояние сохраняется вплоть до концентраций La $x=0.5$, что хорошо согласуется с экспериментом (Рис.1).

В $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ с ростом концентрации Ce происходит уменьшение как $I(\bar{q})$, так и Δ (пунктирная стрелка на Рис. 2). Уменьшение величины обменного параметра «компенсируется» уменьшением энергетического расстояния между уровнями КЭП. В результате, с увеличением x температура упорядочения понижается значительно медленнее (например, точка 4, соответствует $x=0.75$), чем в случае замещения на La. Экспериментально упорядочение наблюдается до концентраций $x \geq 0.9$.

Раздел 3.4 обобщает основные результаты главы 3.

В четвёртой главе рассматриваются особенности магнитных состояний соединений на основе промежуточновалентных ионов Sm и Eu.

В разделе 4.1 представлены результаты нейтронных исследований соединений SmB_6 и $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которых ионы Sm и Eu находятся в промежуточновалентном состоянии. Приведены данные измерений

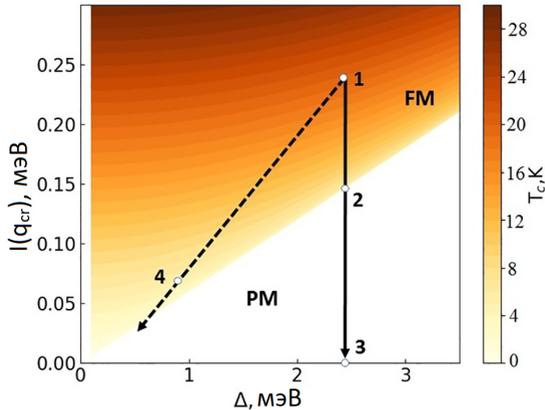


Рис. 2 — Диаграмма магнитных состояний систем на основе PrNi. Представлена взаимосвязь между температурой магнитного упорядочения (T_C), параметра обменного взаимодействия $I(\vec{q})$ и величиной расщепления в кристаллическом поле (Δ). Сплошной линией отмечено изменение T_C с увеличением концентрации La в $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$, пунктирной - изменение T_C с увеличением концентрации Ce в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$. Точки соответствуют соединениям: 1. PrNi, 2. $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}$, 3. LaNi, 4. $\text{Pr}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ni}$.

интенсивности магнитного квазиупругого рассеяния в зависимости от переданного нейтронного импульса Q на монокристалле SmB_6 , выполненные с целью получения детальной и достоверной информации об особенностях формфактора ПВ иона Sm. Впервые установлен хорошо идентифицированный вклад в МФФ от Sm^{3+} , возникающий с появлением в спектре квазиупругого рассеяния, экспериментально наблюдаемого при $T > 80\text{K}$ (соответствующий МФФ изображен на Рис.3 кружками). Следует отметить, что вклад от конфигурации Sm^{3+} никак не проявлял себя в низкотемпературных измерениях статического МФФ [15] (квадраты на Рис.3) и в МФФ резонансной моды [16] (звёзды на Рис.3), что представлялось парадоксальным [15; 16].

Приводятся результаты нейтронных исследований ПВ состояния Eu. В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов обнаружено, что спектральный магнитный отклик ПВ EuCu_2Si_2 имеет структуру, образованную двумя магнитными пиками на энергиях 32 мэВ (M1) и 37 мэВ (M2) при $T=5\text{K}$. Характерный вид спектра рассеяния нейтронов показан на вставке к Рис.4.

Экспериментально установлен разный характер зависимости интенсивности каждого из магнитных пиков от величины переданного импульса нейтрона Q . Результаты измерений представлены на Рис. 4. Для пика M2 экспериментальная Q -зависимость интенсивности (квадраты на Рис.4)

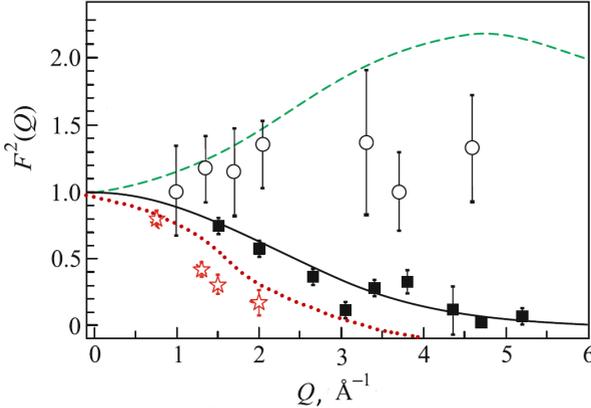


Рис. 3 — Экспериментальные Q -зависимости различных компонент магнитного отклика в ПВ системе SmB_6 : кружки — интенсивность квазиупругого сигнала, измеренная при $T=100\text{K}$; звезды — резонансная мода (15 мэВ) при $T=2\text{K}$ [16]; квадраты — статический формфактор из работы [15] ($T=7\text{K}$). Штриховая линия представляет расчет статического МФФ для основного мультиплета Sm^{3+} при $T=0$, сплошная линия — расчет статического МФФ для основного мультиплета Sm^{2+} , пунктирная линия — соответствует расчётному МФФ межмультиплетного перехода с $\Delta J=\pm 1$.

соответствует расчётным значениям для спин-орбитального межмультиплетного возбуждения с $\Delta J=1$ (7F_0 - 7F_1) для Eu^{3+} (штриховая линия на Рис. 4). Нетривиальной и требующей объяснений оказалась зависимость величины интенсивности от переданного импульса для пика М1: экспериментальные значения (кружки на Рис. 4) совпадают с результатами расчёта статического МФФ для конфигурации с нулевым орбитальным моментом f^7 (сплошная линия на Рис. 4). Также на Рис. 4 видно, что Q -зависимость интенсивности пика М1 является более полой, чем зависимость пика М2. Такое поведение является аномальным и качественно отличается от случая ПВ систем на основе Sm , где делокализация электронов приводит к более крутой зависимости МФФ от переданного импульса (см. Рис. 3). Экспериментальным фактом является то, что в данном случае Q -зависимость интенсивности пика М1 не обусловлена увеличивающейся локализацией f -электронов, а имеет другое происхождение.

В разделе 4.2 в рамках модели экситона промежуточного радиуса, обеспечивающей синглетное основное состояния ПВ иона Sm [17], анализируется возможный физический механизм влияния промежуточного валентного состояния Sm на формфактор квазиупругого магнитного сигнала в нейтронном спектре SmB_6 . Представление о формировании основного состояния ПВ Sm , как суперпозиции конфигураций f^5 и f^6 [17], позволяет определить МФФ квазиупругой компоненты нейтронного

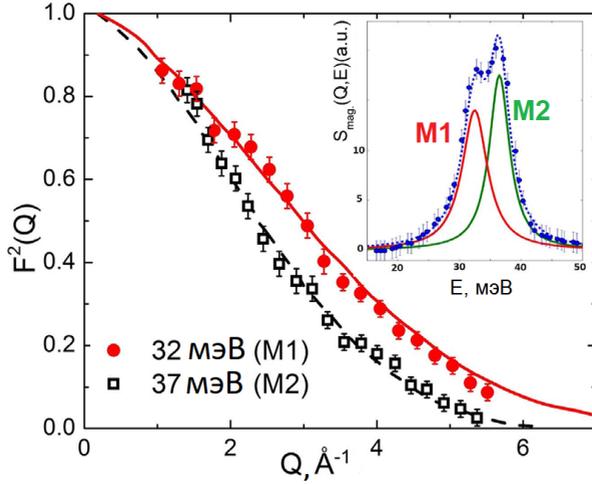


Рис. 4 — Q -зависимости интенсивности магнитных пиков на 32 мэВ (M1) (закрытые кружки) и 37 мэВ (M2) (открытые квадраты) и их сопоставление с расчётными формфакторами $F^2(Q)$ для вырожденного (чисто спинового) состояния f^7 (сплошная линия) и межмультиплетного перехода для f^6 (штриховая линия). На вставке приведён характерный вид спектра неупругого рассеяния нейтронов EuCu_2Si_2 : пик M1 - «резонансная мода», пик M2 соответствует спин-орбитальному переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ для Eu^{3+} .

рассеяния в виде суммы кюри-вкладов в динамическую магнитную восприимчивость от каждого термически заселённого мультиплета родительских конфигураций:

$$F_{QE}^2(Q,T) = \sum_i \nu \sigma_{2,i} \rho_{2,i}(T,J) f_{2,i}^2(Q,T) + \sum_i (1 - \nu) \sigma_{3,i} \rho_{3,i}(T,J) f_{3,i}^2(Q,T), \quad (2)$$

где ν — относительная доля ионов Sm^{2+} в соединении, $\sigma_{2,i}$ ($\sigma_{3,i}$) — сечения магнитного рассеяния нейтронов для различных спин-орбитальных J -мультиплетов Sm^{2+} (Sm^{3+}), $f_{2,i}$ ($f_{3,i}$) — соответствующий этим мультиплетам МФФ, $\rho_{2,i}$, $\rho_{3,i}$ — бoльцмановская заселённость уровней.

Нетривиальным является вопрос о выборе значения температуры для расчёта бoльцмановской заселённости уровней в формуле (2). Эффект спиновых флуктуаций в ПВ системах принято представлять эффективной температурой $T_{\text{эф}}$, связанной с характерной энергией квантовых спиновых флуктуаций в $4f$ электронной системе. Экспериментально $T_{\text{эф}}$ можно определить из ширины соответствующей спектральной компоненты в нейтронном спектре как $k_B T_{\text{эф}} = \Gamma/2$. В соединениях ПВ ионов $T_{\text{эф}}$ может значительно отличаться от термодинамической температуры. Для SmB_6 характерная энергия спиновых флуктуаций, оценённая либо по ширине

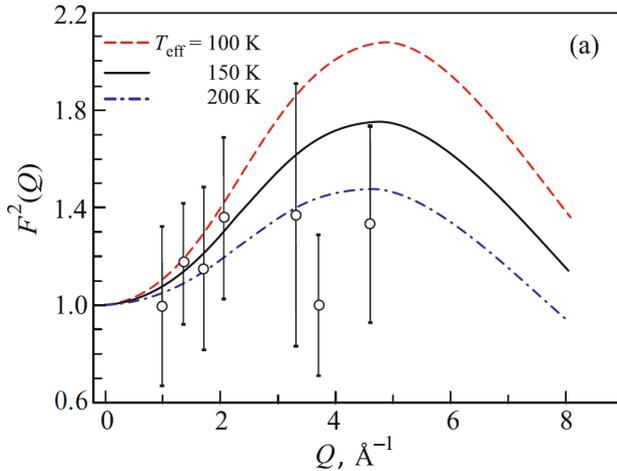


Рис. 5 — Сопоставление экспериментальных данных для Q -зависимости интенсивности квазиупругого рассеяния на SmB_6 при $T=100\text{K}$ (Рис. 3) и результатов расчета формфактора (линии) по формуле (2) для трех эффективных температур: 100К, 150К, 200К.

квазиупругого сигнала ($\approx 100\text{K}$), либо по ширине пиков межмультиплетных возбуждений ($\approx 200\text{K}$ при температуре измерения $T=10\text{K}$ [16; 18]), значительно превышает энергию тепловой релаксации при температурах измерений.

Исходя из анализа имеющихся данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на ПВ Sm , для расчётов Q -зависимости интенсивности квазиупругого сигнала в SmB_6 была использована наиболее реалистичная оценка $T_{\text{eff}}=150\text{K}$. В этом случае общая температура системы определялась как сумма термодинамической и эффективной: $T=(100\text{K}+150\text{K})$. Соответствующая значению $T_{\text{eff}}=150\text{K}$ расчётная кривая показана сплошной линией на Рис. 5. Также на Рис. 5 приведены кривые, соответствующие верхним и нижним пределам оценки для $T_{\text{eff}}=100\text{K}$ и $T_{\text{eff}}=200\text{K}$ (для квазиупругой и межмультиплетных компонент, соответственно). Можно заключить, что расчет для данного диапазона температур достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Это позволяет обосновать заметное расхождение Q -зависимости интенсивности квазиупругого сигнала с результатами для других компонент нейтронного спектра, что связано с наличием вклада от Sm^{3+} , возникающего с ростом температуры при подавлении синглетного состояния ПВ иона Sm . Таким образом, исследуя квазиупругий сигнал для SmB_6 , впервые удалось обнаружить хорошо идентифицированный вклад от Sm^{3+} в Q -зависимости МФФ.

В разделе 4.3 представлено развитие теории экситона промежуточно-го радиуса для описания ПВ состояний Eu .

В рамках теории экситона промежуточного радиуса полагается, что основными факторами, влияющими на эволюцию системы и отвечающими за энергию основного состояния промежуточновалентного соединения являются кулоновское взаимодействие и гибридизация частично делокализованных f -электронов с зонными электронами. На основании этого можно сделать вывод о неоднозначности природы движущих сил, приводящих к формированию состояний с промежуточной валентностью. В работе [17] обосновано представление о том, что для самариевых систем (SmB_6 , SmS под давлением) состояние с промежуточной валентностью формируется при определяющей роли кулоновского взаимодействия. Одним из свидетельств этого является слабая зависимость валентности от внешних параметров (температуры и давления), наблюдаемая в ряде работ [19; 20]. Наряду с этим обнаружено, что большинство соединений типа 1-2-2 на основе Eu демонстрируют высокую лабильность ПВ состояния как по давлению, так и по температуре. Сильная зависимость валентности европия от внешних факторов, в отличие от случая самария, а также недавние экспериментальные и теоретические работы [21; 22] подтверждают гибридизационный механизм формирования основного ПВ состояния в системах на основе Eu .

Обоснованность выбора гибридизационного механизма формирования основного ПВ состояния в соединениях Eu также подтверждается результатами измерения ширины квазиупругого пика [14] как функции концентрации Si и, соответственно, валентности Eu , показанными на Рис. 6. При переходе системы из состояния Eu^{2+} в состояние Eu^{3+} наблюдается значительное увеличение ширины квазиупругого пика. В соответствии с современными представлениями, это является явным признаком и следствием роста гибридизации. Еще одним аргументом в пользу гибридизации, как доминирующего параметра в формировании ПВ состояния Eu , сближающего соответствующие системы, в некоторой степени, с цериевыми и иттербиевыми ПВ системами является отсутствие у одной из конкурирующих электронных конфигураций (в отличие от Sm) орбитального момента (см. вставку Рис. 6), хотя и по физически различным причинам (у Ce^{4+} и Yb^{2+} $L=0$, по причине отсутствия незаполненных оболочек).

Для описания основного промежуточновалентного состояния Eu в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ может быть применена «дырочная» трактовка модели экситона промежуточного радиуса. В этом случае новая квантовомеханически-смешанная волновая функция основного состояния Eu может быть записана [A4] в виде:

$$\Psi_{J^*=0}^g = \left(\prod_m \sqrt{1-v} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{v} \sum_{\sigma} F_{m\sigma}^+ b_{m\sigma}^+ \right) |0\rangle, \quad (3)$$

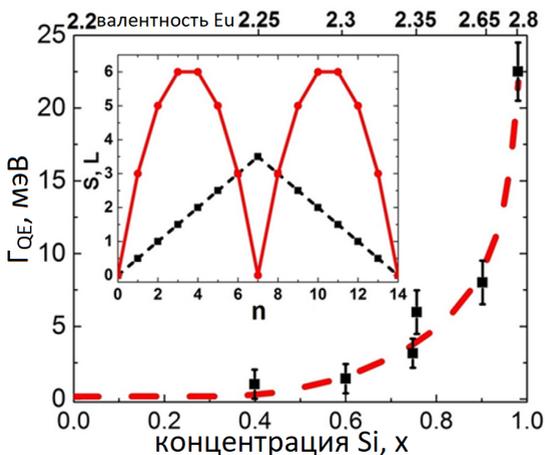


Рис. 6 — Зависимость ширины квазиупругой компоненты магнитного спектра от концентрации кремния x в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ при $T=100\text{-}200\text{K}$. На вставке изображена зависимость орбитального момента (сплошная линия) и спинового момента (штриховая линия) от числа электронов на f -оболочке (n), линии проведены для наглядности. Состоянию с $n=7$ (f^7 : Gd^{3+} , Eu^{2+}) отвечает нулевой орбитальный момент.

где оператор $b_{m\sigma}^+$ локализует электрон на узле m , а оператор $F_{m\sigma}^+$ «размазывает» по соседним узлам «дырку», при этом основным состоянием системы, как и в случае Sm является конфигурация f^6 : $|0\rangle = \prod_m |m, f^6(^7F_0)\rangle$.

В результате, для волновой функции основного состояния системы Eu с промежуточной валентностью имеем окончательное выражение (3), состоящее из двух слагаемых. Первое из них — обычное состояние f^6 -оболочки, а второе — частично делокализованное, соответствует состоянию дырочного экситона, связанного с состоянием f^7 , и отвечает за частично «замороженный» орбитальный момент, который у чистого состояния f^7 полностью отсутствует. Наглядно выражение (3) изображено на Рис. 7.

В заключительной части раздела обсуждается применение «дырочной» интерпретации модели экситона промежуточного радиуса для объяснения характерных особенностей спектра неупругого рассеяния нейтронов на ПВ соединениях европия.

Пятая глава посвящена исследованию возможности формирования упорядоченного магнитного состояния в РЗ системах европия с сильной f -электронной нестабильностью, т.е. ПВ состояний.

В разделе 5.1 приводятся свидетельства сосуществования в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ магнитоупорядоченного основного состояния и ПВ

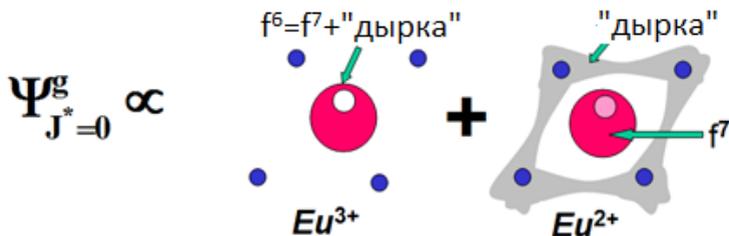


Рис. 7 — Схематическое представление модельной составной волновой функции основного состояния для промежуточновалентного иона Eu в EuCu_2Si_2 . В правой части представлены два исходных частичных состояния: Eu^{3+} (дырка полностью локализована на европии) и Eu^{2+} со слабо связанной «дыркой» в электронных состояниях, локализованной вблизи ближайших соседей европия в кристаллической решетке (эта комбинация описывается в уравнении (3) как $F_{m\sigma}^+ b_{m\sigma}^+$). Набор квантовых чисел основного состояния позволяет получить полный момент $J^*=0$, что обеспечивает синглетное основное состояние (спиновую щель) также как и в случае SmB_6 .

состояния иона Eu. С целью определения характера промежуточной валентности европия были проведены исследования влияния высоких давлений на температуру магнитного упорядочения в соединениях EuCu_2Ge_2 . Для этого был выполнен ряд экспериментов по измерению электрического сопротивления и теплоёмкости указанной системы. Зависимость T_N от давления по результатам всех вышеупомянутых экспериментов показана на Рис. 8. На вставке к Рис. 8 приведена магнитная фазовая диаграмма $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, основанная на результатах предыдущих экспериментов [14; 23; 24]. Полученная в настоящей работе зависимость T_N от давления (Рис. 8) качественно и количественно (по величине T_N) воспроизводит зависимость T_N от концентрации Si(x), представленную на вставке. Монотонный рост температуры упорядочения с давлением переходит в резкое уменьшение, магнитное упорядочение отсутствует при $P > 9.5$ ГПа, как и для концентраций кремния $x > 0.65$ в образцах с замещением. Экспериментально установленная идентичность зависимости температуры магнитного упорядочения системы EuCu_2Ge_2 от гидростатического давления и химического давления (замещения Ge на Si) позволяет утверждать, что в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, аналогично EuCu_2Ge_2 под давлением, реализуется однородный режим ПВ и наблюдается сосуществование однородной ПВ и ДМП для редкоземельной подрешетки. Универсальным параметром, позволяющим связать эффекты давления и концентрации Si при замещении, является значение валентности Eu. Величина валентности Eu характеризует микроскопическое состояние системы: два набора измерений (при гидростатическом давлении [A5] и при замещении Ge

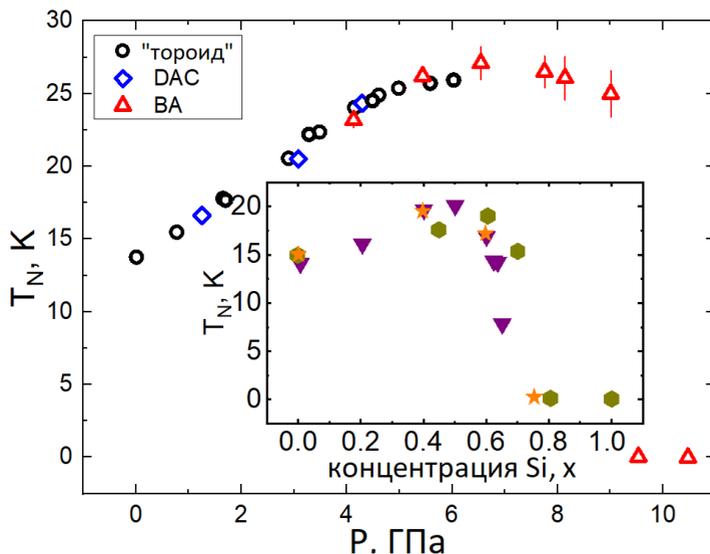


Рис. 8 — Зависимость T_N от давления для EuCu_2Ge_2 по результатам серии экспериментов (черные кружки - измерения с помощью камеры типа «тороид», синие ромбы - с алмазными наковальнями, красные треугольники - с наковальнями Бриджмена). На вставке: магнитная фазовая диаграмма $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ по данным: измерения теплоемкости и удельного сопротивления [23] - треугольники, [24] - шестиугольники, магнитная нейтронография [14] - звезды.

на Si [25]), имеющих равные значения валентности Eu, соответствуют идентичному микроскопическому состоянию системы.

В заключительной части раздела проводится обобщение совокупности экспериментальных данных, ранее полученных для образцов EuCu_2Ge_2 при приложении давлений обоих типов – гидростатическом [25] и «химическом» [26; 27] и устанавливается связь магнитной фазовой диаграммы $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с характеристиками спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов. Сводная магнитная фазовая диаграмма для EuCu_2Ge_2 под воздействием гидростатического и химического давлений, в зависимости от валентности европия как от универсального параметра представлена на Рис. 9а. Переход в упорядоченное магнитное состояние наблюдается при одних и тех же значениях валентности Eu $\nu < \nu_{\text{cr}}$ независимо от механизмов изменения валентности: гидростатического или химического давления. Полученное в работе для EuCu_2Ge_2 под давлением значение $\nu_{\text{cr}} = 2.45$ отмечено на Рис. 9а красной точкой.

Сопоставление сводной магнитной фазовой диаграммы $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ (Рис. 9а) с характеристиками нейтронных спектров (Рис. 9б и Рис. 9в) позволяет сделать вывод, что скачкообразный переход в упорядоченное АФМ

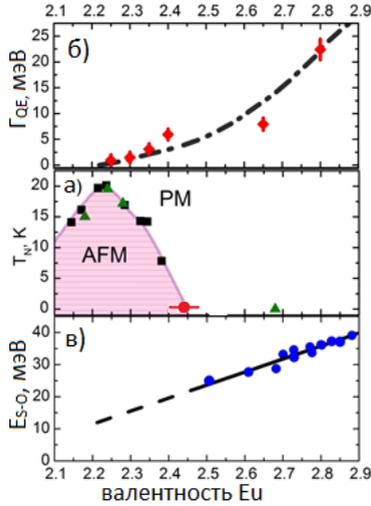


Рис. 9 — Параметры f-электронных спектров, полученные методом нейтронной спектроскопии, по отношению к магнитной фазовой диаграмме $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ как функции валентности Eu. а) Сводная магнитная фазовая диаграмма EuCu_2Ge_2 по результатам данных нейтронной дифракции [14] (зеленые треугольники), измерений теплоемкости и удельного сопротивления [23] (черные квадраты). Красным кружком обозначено критическое значение валентности, полученное в настоящей работе для EuCu_2Ge_2 . Линия показывает границу между АФМ и ПМ фазами б) Зависимость ширины квазиупругой линии (Γ) в спектре неупругого магнитного рассеяния нейтронов от валентности Eu для $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ при $T \sim 100\text{-}200\text{K}$ [14] в) зависимость энергии спин-орбитального перехода (${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$) от валентности Eu, полученная по результатам нейтронных спектроскопических экспериментов [26]. Линии проведены на глаз.

состояние сопровождается 1) заметным ослаблением сильных спиновых флуктуаций и 2) уменьшением энергии спин-орбитального возбуждения между синглетным основным и первым возбужденным триплетом для исходно немагнитной конфигурации f^6 . Схожее поведение ранее наблюдалось для расщепления в КЭП Pr^{3+} под действием ПВ Ce в $(\text{Pr},\text{Ce})\text{Ni}$ [A3], что позволяет предположить наличие связи перехода $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ в АФМ фазу с поляризационной нестабильностью синглетного основного состояния конкурирующей триплетной конфигурации f^6 .

В разделе 5.2 на основе совокупного анализа характеристик нейтронных спектров и результатов теории наведённого магнетизма предлагается возможный механизм формирования упорядоченного магнитного состояния в системе с синглетным основным состоянием $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$.

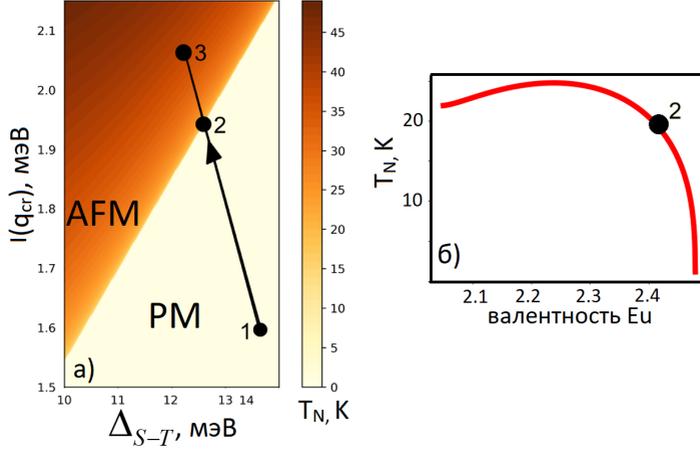


Рис. 10 — Результаты расчета температуры магнитного упорядочения в рамках синглет-триплетной модели наведённого магнетизма применительно к $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ а) Диаграмма магнитных состояний систем на основе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Представлена взаимосвязь между температурой магнитного упорядочения (T_N), параметра обменного взаимодействия $I(\vec{q})$ и энергии спин-орбитального возбуждения ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ (Δ), определённой из измерений[14]. Точка 1 соответствует значению валентности $\nu_1=2.6$, точка 2 – $\nu_2=2.45$. Сплошной стрелкой отмечено изменение T_N с уменьшением валентности европия. б) Результат расчетов температуры магнитного упорядочения T_N в рамках синглет-триплетной теории наведённого магнетизма при значении параметров, соответствующих направлению $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.

Критерием появления наведенного упорядоченного магнитного состояния в системе типа синглет-триплет, реализующейся в рассматриваемых соединениях, является условие на критический параметр:

$$A_{s-t}(T) = (2n_{01}M_1^2 + 2\beta\Delta n_1M_2^2) \frac{I(q_{cr})}{\Delta} \geq 1, \quad (4)$$

где матричный элемент M_1 соответствует переходу между синглетным и триплетным уровнями, а матричный элемент M_2 – переходам между состояниями триплета, n_1 – заселённость триплетного уровня.

Результаты расчёта температуры магнитного упорядочения в системе типа синглет-триплет в рамках модели наведённого магнетизма (4) приведены на Рис.10. Значения модельных параметров, использованных при расчётах, были получены из оценки результатов нейтронных экспериментов для $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Трансформация основного состояния европиевой системы с парамагнитного на антиферромагнитный при уменьшении валентности европия обозначена стрелкой. Точка 1 на Рис. 10а соответствует парамагнитному состоянию системы со значением $\nu_1=2.6$.

При уменьшении ν складывается ситуация, когда для конфигурации f^6 все параметры модели изменяются в сторону увеличения критического параметра $A_{s-t}(T)$ (4), и в точке 2, соответствующей $\nu_2=2.45$, происходит переход в магнитное состояние. Можно предположить, что именно подобное изменение параметров и приводит к индуцированию наведённого магнитного момента на исходной немагнитной конфигурации f^6 , что переводит систему $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ в режим конкуренции двух магнитных конфигураций и в конечном счёте приводит к формированию магнитного упорядоченного состояния всей системы, по аналогии с TmSe .

Результат расчёта T_N , как функции валентности, при значениях параметров модели, соответствующих направлению $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, представлен на Рис. 10б. Видно, что модель наведённого магнетизма предсказывает резкий переход в упорядоченное состояние, точка 2 соответствует значению $T_N=20\text{K}$, что соответствует зависимости $T_N(x,P)$, наблюдаемой в экспериментах с EuCu_2Ge_2 под химическим и гидростатическим давлением.

В **заключении** приведены основные результаты работы. Исследовано влияние конкурирующих взаимодействий (межионное обменное взаимодействие, взаимодействие с кристаллическим электрическим полем и гибридизационное взаимодействие между локализованными (d, f) и зонными электронами) на формирование основных состояний и на спектр магнитных возбуждений ряда сильнокоррелированных электронных систем на основе редкоземельных интерметаллидов, которые характеризуются наведенным магнитоупорядоченным и/или промежуточновалентным состояниями с различной степенью стабильности 4f-оболочки.

1. Развита теория наведенного магнетизма для описания формирования магнитного упорядоченного состояния систем на основе редкоземельных элементов в условиях конкуренции эффектов КЭП и обменного взаимодействия:

а) Получено детальное описание наблюдаемых в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов особенностей дисперсии магнитных возбуждений для интерметаллического соединения PrNi . В рамках теории трех синглетов для двухподрешеточной структуры показано, что переход системы PrNi в упорядоченное ферромагнитное состояние при $T=21\text{K}$ обусловлен «смягчением» (уменьшением энергии) нижней магнитной моды в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{q}=0$).

б) Объяснено влияние на температуру магнитного упорядочения PrNi двух типов дефектов в редкоземельной подрешетке: немагнитного (La) и промежуточно-валентного (Ce). Установлено, что магнитный момент на ионе Ce себя не проявляет, ввиду его подавления за счет сильных спиновых флуктуаций. Основной эффект на температуру магнитного упорядочения обусловлен перенормировкой расщепления в КЭП для Pr^{3+} при замещении на ПВ ион Ce.

2. Получены новые результаты и сформированы новые представления, позволяющие понять особенности формирования ПВ состояния элементов из середины РЗ ряда.

а) Впервые экспериментально обнаружен вклад от состояния Sm^{3+} в квазиупругую спектральную компоненту динамической магнитной восприимчивости SmB_6 . Исходя из детального рассмотрения микроскопической природы МФФ, описана немонотонная экспериментальная Q-зависимость магнитного формфактора квазиупругого рассеяния нейтронов на SmB_6 , обусловленная вкладом от Sm^{3+} .

б) В рамках предложенной дырочной трактовки модели экситона промежуточного радиуса с единых теоретических позиций объяснено формирование основного промежуточно-валентного состояния для соединений EuCu_2Si_2 и SmB_6 . Используя данные совокупности экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов установлено, что основную роль в формировании ПВ состояния Sm играет кулоновское взаимодействие, в то время как ПВ состояние Eu, в основном, определяется величиной гибридизации между 4f электронами и электронами проводимости.

3. Проанализирована возможность сосуществования магнитного упорядоченного состояния и промежуточной валентности в соединениях на основе Eu:

а) Для системы EuCu_2Ge_2 получена диаграмма соответствия между эффектами химического (замещения Ge на Si) и гидростатического давления. Сделан вывод об однородности ПВ состояния Eu в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. Обнаружено, что в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ в широком диапазоне концентраций Ge наблюдается сосуществование промежуточной валентности и упорядоченного магнитного состояния.

б) Исходя из совокупного анализа результатов нейтронных экспериментов предположено, что возможной причиной формирования упорядоченного магнитного состояния в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ системах является индуцированное изменением валентности квази-вырождение основного состояния конфигурации f^6 , приводящее к формированию двух конкурирующих магнитных конфигураций 4f-оболочки Eu.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. First evidence for a Sm^{3+} -type contribution to the magnetic form factor in the quasielastic spectral response of intermediate valence SmB_6 / P. A. Alekseev [и др.] // JETP letters. — 2016. — Т. 103, № 10. — С. 636—642.
- A2. Induced magnetism and “magnetic hole” in singlet ground state system PrNi / P. Savchenkov [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Т. 489. — С. 165413.

- A3. Dramatic impact of intermediate-valence impurity on induced magnetism in singlet ground state system PrNi / P. Savchenkov [и др.] // Journal of magnetism and magnetic materials. — 2020. — Т. 514. — С. 167187.
- A4. Intermediate-valence state of the Sm and Eu in SmB₆ and EuCu₂Si₂: neutron spectroscopy data and analysis / P. Savchenkov [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2018. — Т. 30, № 5. — С. 055801.
- A5. Evidence of Homogeneous Intermediate Valence Coexisting with the Long-Range Magnetic Order in EuCu₂(Si,Ge)₂ / P. S. Savchenkov [и др.] // JETP Letters. — 2021. — Т. 114, № 9. — С. 528–535.

Список литературы

1. *Алексеев, П. А.* Нейтронная спектроскопия и сильнокоррелированные электроны: взгляд изнутри / П. А. Алексеев // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, № 1. — С. 65–98.
2. *Coleman, P.* Theory perspective: SCES 2016 / P. Coleman // Philosophical Magazine. — 2017. — Т. 97, № 36. — С. 3527–3543.
3. *Löhneysen, H.* Strongly correlated electron systems—the show goes on: Experimental summary of SCES'05 / H. Löhneysen // Physica B: Condensed Matter. — 2006. — Т. 378. — С. 1170–1175.
4. *Varma, C.* Magnetic susceptibility of mixed-valence rare-earth compounds / C. Varma, Y. Yafet // Physical Review B. — 1976. — Т. 13, № 7. — С. 2950.
5. *Fulde, P.* Theory of heavy fermion systems / P. Fulde, J. Keller, G. Zwicknagl // Solid State Physics. — 1988. — Т. 41. — С. 1–150.
6. *Riseborough, P. S.* Heavy fermion semiconductors / P. S. Riseborough // Advances in Physics. — 2000. — Т. 49, № 3. — С. 257–320.
7. *Bednorz, J. G.* Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Müller // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. — 1986. — Т. 64, № 2. — С. 189–193.
8. *Ramirez, A.* Colossal magnetoresistance / A. Ramirez // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1997. — Т. 9, № 39. — С. 8171.
9. *Cooper, B. R.* Phenomenological theory of magnetic ordering: Importance of interactions with the crystal lattice / B. R. Cooper // Magnetic properties of rare earth metals. — Springer, 1972. — С. 17–80.
10. Мягкая мода и магнитный фазовый переход в PrNi / П. А. Алексеев [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2002. — Т. 76, № 2. — С. 110–114.
11. *Вайнштейн, Э. Е.* / Э. Е. Вайнштейн, С. М. Блохин, Ю. Б. Падерно // ФТТ. — 1964. — Т. 6. — С. 2909.

12. *Møller, H. B.* Field-dependent magnetic phase transitions in mixed-valent tmse / H. B. Møller, S. Shapiro, R. Birgeneau // Physical Review Letters. — 1977. — T. 39, № 16. — C. 1021.
13. Coexistence of long range magnetic order and intervalent state of Eu in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$: Evidence from neutron diffraction and spectroscopic studies / P. A. Alekseev [и др.] // JETP letters. — 2014. — T. 99, № 3. — C. 164–168.
14. Europium mixed-valence, long-range magnetic order, and dynamic magnetic response in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ / K. S. Nemkovski [и др.] // Physical Review B. — 2016. — T. 94, № 19. — C. 195101.
15. Induced magnetic form factor of Sm in mixed-valence $^{154}\text{Sm}^{11}\text{B}_6$ / J.-X. Boucherle [и др.] // Physica B: Condensed Matter. — 1995. — T. 206. — C. 374–376.
16. Magnetic excitation spectrum of mixed-valence SmB_6 studied by neutron scattering on a single crystal / P. Alekseev [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1995. — T. 7, № 2. — C. 289.
17. *Kikoin, K.* Magnetic excitations in intermediate-valence semiconductors with a singlet ground state / K. Kikoin, A. Mishchenko // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1995. — T. 7, № 2. — C. 307.
18. Spin-orbit transitions in mixed-valence samarium compounds / P. Alekseev [и др.] // Physica B: Condensed Matter. — 1999. — T. 259. — C. 351–352.
19. Kondo-like behavior near the magnetic instability in SmB_6 : Temperature and pressure dependences of the Sm valence / N. Emi [и др.] // Physical Review B. — 2018. — T. 97, № 16. — C. 161116.
20. *Mizumaki, M.* Temperature dependence of Sm valence in SmB_6 studied by X-ray absorption spectroscopy / M. Mizumaki, S. Tsutsui, F. Iga // Journal of Physics: Conference Series. T. 176. — IOP Publishing. 2009. — C. 012034.
21. Heavy fermion state based on the kondo effect in EuNi_2P_2 / Y. Hiranaka [и др.] // Journal of the Physical Society of Japan. — 2013. — T. 82, № 8. — C. 083708.
22. *Hotta, T.* Effect of spin-orbit coupling on Kondo phenomena in f^7 -electron systems / T. Hotta // Journal of the Physical Society of Japan. — 2015. — T. 84, № 11. — C. 114707.
23. Antiferromagnetism, valence fluctuation, and heavy-fermion behavior in $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ / Z. Hossain [и др.] // Physical Review B. — 2004. — T. 69, № 1. — C. 014422.

24. Electronic states in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ based on the Doniach phase diagram / W. Iha [и др.] // journal of the physical society of japan. — 2018. — Т. 87, № 6. — С. 064706.
25. Pressure-induced electronic phase transition in compound EuCu_2Ge_2 / A. Geondzhian [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. Т. 712. — IOP Publishing. 2016. — С. 012112.
26. Magnetic excitations in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$: from mixed valence towards magnetism / P. Alekseev [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Т. 24, № 37. — С. 375601.
27. Magnetic properties and Eu valence in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ / S. Fukuda [и др.] // Acta Physica Polonica B. — 2003. — Т. 34, № 2. — С. 1177.

Савченко Павел Сергеевич

Необычный магнетизм в редкоземельных интерметаллических соединениях с
сильными электронными корреляциями

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____.____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____