

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Нейтронная спектроскопия и сильнокоррелированные электроны: взгляд изнутри

П.А. Алексеев

Рассматриваются результаты исследований характерных особенностей электронных состояний в системах с сильными электронными корреляциями методами нейтронной спектроскопии. Показано, как эффекты кристаллического поля, обменного взаимодействия и гибридизации между локализованными и зонными электронами, а также их различные сочетания проявляются в спектрах магнитного рассеяния нейтронов. Обсуждается информация, которая может быть извлечена из этих спектров, применительно к исследованиям природы тяжелофермионного, промежуточновалентного и ряда других нетривиальных вариантов основного состояния для этого класса систем. Отмечены проблемы в интерпретации результатов, указывающие на необходимость совершенствования модельных представлений.

Ключевые слова: неупругое магнитное рассеяние нейтронов, редкоземельные интерметаллиды, эффекты кристаллического поля, магнитное упорядочение, тяжёлые фермионы, валентная нестабильность

PACS numbers: 61.05.F–, 61.66.Dk, **63.20.–e**, **75.10.–b**, 75.30.Mb, 75.40.Gb DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037785>

Содержание

1. Введение (65).

1.1. Основные вопросы физики сильнокоррелированных электронных систем, требующие исследований на микроскопическом уровне. 1.2. Особенности нейтронной спектроскопии, определяющие её возможности в исследованиях по физике сильнокоррелированных систем.

2. Исследования роли эффектов кристаллического поля и обменного взаимодействия в формировании основного состояния интерметаллидов и других соединений с редкоземельными элементами (69).

2.1. Эффекты кристаллического поля и термодинамические свойства. 2.2. Наведённый магнетизм. 2.3. Кристаллическое поле в высокотемпературных сверхпроводниках.

3. Системы с эффектами гибридизации f-электронов и электронов проводимости. "Аномальные" редкоземельные интерметаллиды (74).

3.1. Тяжелофермионные системы: пример CeAl_3 . 3.2. Переменная валентность. 3.3. Кондо-изоляторы: "классический" пример YbV_{12} . 3.4. Дальний магнитный порядок в тяжелофермионных и промежуточновалентных системах.

4. Заключение. Роль нейтронной спектроскопии в развитии физических представлений о природе необычных свойств систем с сильными электронными корреляциями (95).

Список литературы (97).

П.А. Алексеев. Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация
Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш. 31, 115409 Москва, Российская Федерация
E-mail: pavel_alekseev-r@mail.ru; alekseev_pa@nrcki.ru

Статья поступила 25 февраля 2016 г.,
после доработки 7 апреля 2016 г.

1. Введение

Зададимся простым вопросом: в чём состоит различие между научными результатами, получаемыми в ходе дифракционных и спектроскопических экспериментов, независимо от вида используемого излучения? Ответ можно сформулировать также кратко: из дифракционных, т.е. статических, экспериментов мы узнаём, как устроено вещество, а из спектроскопических, т.е. из данных о динамике, получаем информацию о природе и характере сил и взаимодействий, определяющих свойства, в том числе строение, вещества. Это в полной мере относится и к нейтронным методам исследования конденсированных сред: нейтронной дифракции и нейтронной спектроскопии или, как часто говорят, неупругому рассеянию нейтронов.

Какие вопросы и задачи такого плана ставит физика систем с сильными электронными корреляциями перед исследователями? В самой общей формулировке — это изучение природы многообразия свойств и характера основного состояния (т.е. совокупности свойств при температуре $T \rightarrow 0$). Действительно, отличительной чертой сильнокоррелированных электронных систем (СКЭС) является реализация самых различных типов основного состояния: от диэлектрика до сверхпроводника и от магнитоупорядоченного до немагнитного и, кроме того, с динамическими флуктуациями спина каждого магнитного иона — при этом возможны их самые различные комбинации, например магнетик – сверхпроводник и т.п.

Для того чтобы оценить роль и место нейтронной спектроскопии в решении вышеназванных задач, рассмотрим более подробно эту совокупность вопросов.

1.1. Основные вопросы физики сильнокоррелированных электронных систем, требующие исследований на микроскопическом уровне

Что понимается под системами с сильными электронными корреляциями? В самом общем смысле — это кристалл, в котором потенциальная энергия взаимодействующих электронов не мала по сравнению с их кинетической энергией. Важным следствием этого обстоятельства является, например, существование локализованных магнитных моментов в металлах, содержащих ионы с незаполненными атомными орбиталями (d или f). Сейчас существование локализованных магнитных моментов в металлах и интерметаллидах, содержащих переходные и редкоземельные металлы, воспринимается скорее как "норма жизни". Фактически начало современной физике СКЭС было положено открытием и объяснением в 1960-х годах так называемого эффекта Кондо, обусловленного взаимодействием электронов проводимости именно с такими локализованными моментами. А актуальным предметом исследований являются "аномальные" системы, в которых эти моменты ведут себя не "как положено" свободному атомному моменту, а довольно экзотично, например: исчезают из "поля зрения" термодинамики при понижении температуры; участвуют в очень быстрых спиновых флуктуациях; участвуют в формировании зоны очень тяжелых электронов — "тяжелых фермионов" — с эффективной массой, в несколько сотен раз большей массы обычного электрона, которые далее взаимодействуют между собой вплоть до образования куперовских пар.

В соответствии с современными представлениями (формированию которых во многом содействовали именно нейтронные исследования) совокупность необычных свойств СКЭС обусловлена взаимодействием и конкуренцией трёх основных взаимодействий в твёрдом теле: эффектами кристаллического электрического поля (КЭП), межзонным обменным взаимодействием, которое в металлах обычно описывается в терминах модели Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды (РККИ), и гибридной локализацией (d, f) и зонных (обозначаемых как c) электронов. Их взаимосвязь и результирующие возможные типы основного состояния схематически показаны на рис. 1.

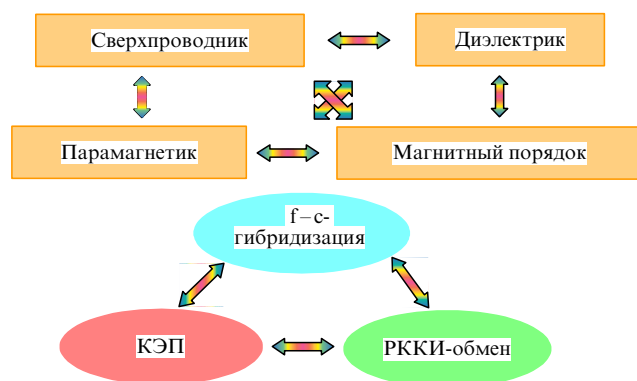


Рис. 1. Три вида взаимодействий (в овалах в нижней части рисунка), существенных для локализованных моментов, формируют основные состояния различных типов (указанные в прямоугольниках в верхней части рисунка), при этом могут реализовываться их различные комбинации, как схематически показано стрелками.

Изучение совокупного результата этих взаимодействий, отвечающих за формирование многочастичных состояний, причём принципиально динамического типа, т.е. обусловленных эффектами рассеяния одних квазичастиц в твёрдом теле на других, и является фактически предметом физики СКЭС. Ясно, что ввиду динамической специфики проблемы особую роль играют именно спектроскопические методы.

Какие конкретные задачи в этой области решались и решаются в процессе исследований, начавшихся и постоянно развивавшихся в течение последних примерно 40 лет?

Исходной была задача прямого обнаружения расщепления вырожденных для свободного иона состояний полного момента J для f-электронной оболочки редкоземельного (РЗ) иона в металлической матрице под действием кристаллического электрического поля.

Затем интересы сфокусировались на коллективных эффектах, обусловленных РККИ-взаимодействием в системе магнитных моментов, периодически расположенных в кристаллической решётке редкоземельных упорядоченных сплавов (интерметаллидов).

В начале 1980-х годов в центр внимания попали формирование "тяжелофермионного" (ТФ) состояния в ряде РЗ-интерметаллидов на основе элементов из начала и конца редкоземельного ряда, а вскоре и явление "промежуточной валентности" (ПВ) для ионов Sm, Ce и Yb, а затем и Eu. Принципиальную важность приобрела задача исследования сущности и движущих сил этих явлений, их связи с примесным, по своей сути, эффектом Кондо, а также возможности и условий распространения соответствующих представлений на периодическую решётку (модель Андерсона) РЗ-ионов.

Далее были открыты высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), оказавшиеся также одним из классов СКЭС, и возник вопрос о природе высокотемпературной сверхпроводимости и роли сильных электронных корреляций в формировании сверхпроводящего состояния целого класса купратных оксидов, а позднее (уже в XXI в.) ферропниктидов и халькогенидов.

На часть конкретных вопросов в рамках этих и других задач (например, по физике систем с колоссальным магнетосопротивлением) были получены экспериментальные ответы, но многие вопросы до сих пор являются предметом интенсивных экспериментальных, не говоря уже о теоретических, исследований. Здесь следует отметить один из наиболее ярких эффектов в физике СКЭС — связанные температурные переходы магнетик – немагнетик и металл – неметалл, наблюдаемые в ряде валентно-нестабильных систем, получивших название "кондо-изоляторы".

1.2. Особенности нейтронной спектроскопии, определяющие её возможности в исследованиях по физике сильнокоррелированных систем

Методы нейтронного рассеяния в целом и спектроскопия в частности играют вследствие своих специфических особенностей особую роль и занимают достойное место в экспериментальных работах по актуальным направлениям физики СКЭС, несмотря на техническую сложность и ряд других особенностей этих методов, не способствующих их широкому применению, в отличие, например, от рентгеновских. В чём заключаются столь притягательные достоинства нейтронных методов?

Их несколько:

1) нейтрон относительно легко проникает вглубь вещества, в отличие от заряженных частиц и электромагнитного излучения, т.е. это объёмно-чувствительные методы;

2) нейтрон взаимодействует не только с ядрами, но и с магнитными моментами в веществе, так как несёт спин, причём масштаб силы взаимодействия (так называемых сечений рассеяния) примерно одинаков — это позволяет использовать одни и те же экспериментальные установки для исследования как атомной структуры и динамики, так и магнитных свойств;

3) важной особенностью является соответствие передачи энергии и импульса при рассеянии нейтронов характерным величинам энергии и импульса квазичастиц в твёрдом теле — фононов, магнонов и других возбуждений;

4) наконец, существенным обстоятельством для исследования СКЭС с валентной нестабильностью оказалось то, что характерное время взаимодействия нейтрона с возбуждениями в твёрдом теле порядка $10^{-11} - 10^{-13}$ с.

Последнее обстоятельство принципиально важно при исследовании промежуточновалентных систем, получивших своё название исходя из наблюдения нецелочисленной заселённости f-электронной оболочки для некоторых РЗ-ионов (в основном это относится к соединениям, содержащим Ce, Sm, Eu, Yb) при определённых внешних условиях (состав, давление, температура). Интригующим обстоятельством оказалась зависимость результата определения состояния оболочки от способа измерения. "Быстрые" методы (рентгеновская абсорбционная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия), с характерными временами $10^{-15} - 10^{-17}$ с, показывали сосуществование двух электронных конфигураций с числами заполнения, различающимися на единицу. Относительно "медленный" метод (характерное время 10^{-9} с) — изомерный сдвиг в гамма-резонансном спектре (эффект Мёссбауэра) — показывал промежуточное значение сдвига энергии резонансных гамма-квантов, соответствующее смешанной электронной конфигурации. На этой основе возникло представление (принципиально верное, но, как выяснилось в дальнейшем, сильно упрощённое) о динамическом характере явления промежуточной валентности с характерным временем межконфигурационных флуктуаций $10^{-9} - 10^{-15}$ с. В этот интервал как раз и попадает нейтронная спектроскопия, позволяющая изучить соответствующие эффекты как непосредственно в электронных (магнитных) спектрах, так и в динамике кристаллической решётки через электрон-фононное взаимодействие.

В основе использования нейтронов при исследовании эффектов КЭП лежит магнитодипольное взаимодействие между нейтроном и локализованным магнитным моментом. Результат (для неполяризованного пучка нейтронов) может быть представлен как дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов в виде [1, 2]

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\gamma r_e}{\mu_B}\right)^2 N \frac{k_f}{k_i} \chi''(\mathbf{Q}, E, T) \frac{1}{1 - \exp[-E/(k_B T)]}, \quad (1)$$

где $\gamma = -1,91$ — гиромагнитное отношение для нейтрона, $r_e = e^2/(m_e c^2)$ — классический радиус электрона, $\mu_B =$

$= e\hbar/(mc)$ — магнетон Бора, $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ — волновые векторы нейтрона до и после рассеяния соответственно, $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ — импульс, переданный нейтроном образцу, E — энергия, переданная нейтроном образцу, $\chi''(\mathbf{Q}, E, T) \equiv \text{Im}(\chi(\mathbf{Q}, E, T))$ — мнимая часть динамической магнитной восприимчивости (на один РЗ-ион), k_B — постоянная Больцмана.

В соответствии с соотношениями Крамерса–Кронига $\chi''(\mathbf{Q}, E, T)$ можно выразить через $\chi'(\mathbf{Q}, 0, T) \equiv \text{Re}(\chi(\mathbf{Q}, E, T))$:

$$\chi''(\mathbf{Q}, E, T) = E\pi \sum_{n,m} \chi'_{nm}(\mathbf{Q}, 0, T) P_{nm}(E, T), \quad (2)$$

где $\chi'_{nm}(\mathbf{Q}, 0, T)$ — восприимчивость Ван-Флека, соответствующая переходу между состояниями $|n\rangle$ и $|m\rangle$ (при $n = m$ — восприимчивость Кюри для состояния $|n\rangle$), $\sum_{n,m} \chi'_{nm}(\mathbf{Q}, 0, T) = \chi'(\mathbf{Q}, 0, T)$; каждая из функций $P_{nm}(E, T)$ имеет форму пика с максимумом в точке $E = E_m - E_n$, где E_n и E_m — энергии РЗ-иона в состояниях $|n\rangle$ и $|m\rangle$ соответственно, при этом

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_{nm}(E, T) dE = 1. \quad (3)$$

В отсутствие взаимодействия между РЗ-ионами зависимость $\chi'(\mathbf{Q}, 0, T)$ от \mathbf{Q} описывается одноионным магнитодипольным формфактором $F(\mathbf{Q})$:

$$\chi'(\mathbf{Q}, 0, T) = (F(\mathbf{Q}))^2 \chi'(0, 0, T) \equiv (F(\mathbf{Q}))^2 \chi_{st}(T), \quad (4)$$

где χ_{st} — статическая магнитная восприимчивость, измеряемая в классической магнитометрии.

Таким образом,

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma r_e}{\mu_B}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} (F(\mathbf{Q}))^2 \times \left(\sum_{n,m} \chi'_{nm}(0, 0, T) P_{nm}(E, T) \right) \frac{E}{1 - \exp[-E/(k_B T)]}. \quad (5)$$

Если для простоты предположить, что $P_{nm}(E, T)$ описываются набором δ -функций, то выражение (5) может быть преобразовано в следующее [1, 3]:

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = (\gamma r_e)^2 \frac{k_f}{k_i} (F(\mathbf{Q}))^2 \times \sum_{n,m} \rho_n | \langle m | \hat{\mathbf{G}}_{\perp} | n \rangle |^2 \delta(E - (E_m - E_n)), \quad (6)$$

где ρ_n — вероятность нахождения РЗ-иона при данной температуре в состоянии $|n\rangle$,

$$\rho_n = \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \left[\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

$\hat{\mathbf{G}}_{\perp}(\mathbf{Q})$ — оператор взаимодействия нейтрона с РЗ-ионом,

$$\hat{\mathbf{G}}_{\perp}(\mathbf{Q}) \equiv \frac{1}{Q^2} [\mathbf{Q} \times [\hat{\mathbf{G}} \times \mathbf{Q}]],$$

$$\hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \quad (7)$$

Если состояния $|n\rangle$ и $|m\rangle$ принадлежат одному и тому же спин-орбитальному мультиплету¹, то оператор $\hat{\mathbf{G}}$ может быть выражен через полный момент f-электронной оболочки:

$$\hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} g_J \hat{\mathbf{J}}, \quad (8)$$

где g_J — фактор Ланде,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Тогда выражение для дважды дифференциального сечения рассеяния (6) приобретает вид

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = (\gamma r_e)^2 \frac{k_f}{k_i} (F(\mathbf{Q}))^2 \times \\ \times N \sum_{n,m} \rho_n |\langle m | \hat{\mathbf{J}}_{\perp} | n \rangle|^2 \delta(E - (E_m - E_n)). \quad (9)$$

Часто для описания нейтронных спектров используют также так называемую функцию рассеяния (или спектральную функцию рассеяния) $S(\mathbf{Q}, E)$, которая определяется соотношением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, E, T). \quad (10)$$

Удобство использования функции рассеяния вместо дважды дифференциального сечения рассеяния заключается в том, что эта функция полностью определяется спектральными свойствами рассеивающей системы, её температурой, а также импульсом и энергией, полученными системой в результате взаимодействия с нейтроном. Согласно (2), (6) и (9), функция $S(\mathbf{Q}, E)$ представляет собой совокупность пиков, энергетическое положение которых определяется энергией возможных магнитодипольных переходов. Вероятности этих переходов, а следовательно, и интенсивность рассеяния пропорциональны квадрату модуля матричного элемента $\hat{\mathbf{G}}_{\perp}(\mathbf{Q})$ и, таким образом, непосредственно зависят от вида волновых функций. То есть спектр неупругого рассеяния нейтронов содержит информацию как об энергии, так и о волновых функциях состояний f-электронов.

Обычно экспериментальные спектры для f-состояний, возникших в результате расщепления основного спин-орбитального мультиплета в КЭП, интерпретируются на основе соотношений (5) или (9), в зависимости от релаксационных свойств магнитной подсистемы и роли кооперативных эффектов.

Следует отметить, что для спектральной функции $S(\mathbf{Q}, E, T)$, во-первых, реализуется принцип детального равновесия, т.е. интеграл по энергии по всему спектру — величина постоянная. Из этого следует, что при $T \rightarrow \infty$ спектральная часть, соответствующая положительной передаче энергии, $E > 0$, при рассеянии (neutron energy loss), имеет интенсивность, равную интенсивности части с отрицательной передачей энергии (neutron energy gain), $E < 0$, а при $T \rightarrow 0$ вся интенсивность рассеяния сосредоточена только в части с $E > 0$. Во-вторых, этот интеграл (конечно, с учётом упругого и квазиупругого магнитного рассеяния), будучи приведённым к $Q = 0$ и проинтегри-

рованным по телесному углу, равен полному магнитному сечению R3-иона, определяемому величиной квадрата магнитного момента M^2 как

$$\sigma_{\text{mag}} = (0,917) \left[\frac{2}{3} M^2 \right] = (0,917) \left[\frac{2}{3} (g_J)^2 J(J+1) \right]. \quad (11)$$

Количественно эту связь можно охарактеризовать следующим образом: магнитному моменту $M^2 \approx (1,3\mu_B)^2$ соответствует сечение рассеяния $\sigma_{\text{mag}} \approx 1$ бн. Отметим, что характерные величины магнитных моментов основных мультиплетов R3-ионов приходятся на диапазон $(1-10) \mu_B$, т.е. характерные величины магнитных сечений близки к сечениям ядерного рассеяния. Это позволяет использовать для нейтронной спектроскопии f-электронных возбуждений ту же экспериментальную технику, что и для спектроскопии атомных колебаний (фононов).

Чтобы проиллюстрировать связь между измеряемым спектром и параметрами, характеризующими расщепление J -мультиплета под действием кристаллического поля, приведём результаты измерений неупругого рассеяния нейтронов, выполненных в 1980-х годах на парамагнетике PrAl_3 нами совместно с А. Мурани (А. Murani) (Институт Лауэ–Ланжевена — ИЛЛ) на одном из лучших для того времени спектрометров по времени пролёта на тепловых нейтронах (IN4 в ИЛЛ). Спектры при двух температурах показаны на рис. 2. В левой части рис. 2а приведена определённая нами ранее (см. раз-

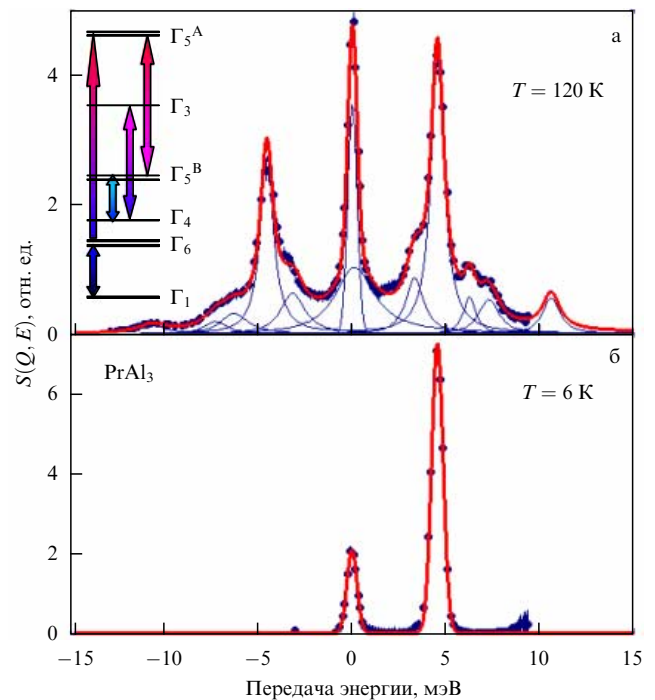


Рис. 2. Спектры неупругого рассеяния нейтронов (функция рассеяния) для поликристаллического PrAl_3 , измеренные под углом рассеяния 15° с начальной энергией нейтронов $E_0 = 12$ мэВ на спектрометре IN4 в ИЛЛ при температурах 120 К (а) и 6 К (б). В левой части рис. а приведена схема расщепления в КЭП (стрелками указаны разрешённые магнитодипольные переходы), на основании которой рассчитана $S(\mathbf{Q}, E)$ (см. формулу (9)). Результаты расчётов показаны тонкими кривыми (отдельные переходы, ширина которых задаётся разрешением прибора), жирная кривая соответствует их полной огибающей с учётом аппроксимации упругой линии ($E = 0$) от ядерного рассеяния (при низкой температуре).

¹ Если исходное и конечное состояния принадлежат разным мультиплетам, то матричные элементы для $\hat{\mathbf{G}}$ и формфактор имеют специальный вид [3].

дел 2.1) схема расщепления (полное расщепление порядка 15 мэВ), полностью подтвердившаяся в этих измерениях.

Начальная энергия монохроматических нейтронов порядка 12 мэВ позволяет, как видно из рис. 2, наблюдать сигнал как в области потери энергии нейтронами (положительная передача энергии), так и в области приобретения ими энергии (отрицательная передача энергии). Принцип детального равновесия определяет соотношение интенсивностей между этими частями в зависимости от температуры. Интересно отметить, что при низкой температуре, по сравнению с энергией расщепления между основным и первым возбуждённым уровнями (это синглет Γ_1 и дублет Γ_6), в спектре (рис. 2б) остаётся только один неупругий пик, соответствующий единственному переходу, разрешённому с основного состояния: $\Gamma_1 - \Gamma_6$. Это означает, что всё магнитное сечение рассеяния (в соответствии с (11) для Pr^{3+} составляющее около 7 бн) сосредоточено именно в этом пике (упругого и квазиупругого магнитного рассеяния при низкой температуре нет, так как основное состояние — синглет), в связи с чем он оказывается даже интенсивнее, чем пик совокупного ядерного упругого рассеяния от образца ($\sigma_{\text{inc}}(\text{PrAl}_3) \sim 0,04$ бн) и его окружения на нулевой передаче энергии. Столь значительная интенсивность этого магнитного возбуждения в спектральной функции рассеяния позволила использовать ион Pr^{3+} в системах типа $REAl_3$, где RE — редкоземельный элемент, как "сенсор" потенциала кристаллического поля, не возмущающий электронную подсистему материала матрицы, благодаря возможности использования очень низких (до 3 %) его относительных концентраций в РЗ-подрешётке (см. раздел 3.1).

Перейдём к краткому обзору основных результатов, полученных нейтронными методами в этой области исследований.

2. Исследования роли эффектов кристаллического поля и обменного взаимодействия в формировании основного состояния интерметаллидов и других соединений с редкоземельными элементами

2.1. Эффекты кристаллического поля и термодинамические свойства

"Базовый" эффект сильных корреляций в металле — это существование стабильных магнитных моментов, локализованных на ионах с незаполненными электронными оболочками. Эти моменты, систематическим образом размещённые в кристаллической решётке, с одной стороны, взаимодействуют между собой, а с другой, являясь по своей природе связанными с электронами f - или d -оболочек, они подвергаются воздействию неоднородного электростатического потенциала, создаваемого окружающими ионами, если, конечно, он существует в металле. Последнее обстоятельство представлялось далеко не тривиальным в 1960-е–1970-е годы. В то время в результате исследований РЗ-интерметаллидов обнаружилось, что особенности в температурных зависимостях магнитных, тепловых и кинетических свойств, которые могли быть объяснены на основе представлений (сугубо феноменологических) о существовании в металле кристаллических электрических полей прибли-

зительно того же масштаба, который уже был установлен спектроскопическими методами для диэлектриков, содержащих РЗ-ионы. Как известно, результатом воздействия КЭП на РЗ-ион оказывается то или иное, в зависимости от параметров спин-орбитального мультиплетта² и характеристик потенциала КЭП, расщепление этого мультиплетта и появление системы уровней, различающихся проекциями J_z . Однако оптическая спектроскопия для металлов весьма проблематична, и никакого прямого метода исследования вопроса о справедливости предположений о наличии в металле эффектов КЭП, кроме нейтронного, не существовало.

Первые результаты нейтронных экспериментов на серии монохалькогенидов (Bi , Sb , As , P) и монопниктидов (Te , Se , S) празеодима были получены в Брукхейвене на высокопоточном исследовательском реакторе и опубликованы американскими учёными на рубеже 1960-х и 1970-х годов [4]. Они убедительно доказали существование потенциала КЭП кубической симметрии в соединениях металлического типа с кубической кристаллической решёткой. Спектр рассеяния нейтронов (в соответствии с представлениями (9), (10)), полученный на времяпролётном спектрометре в работе [4] для PrSb , приведён на рис. 3.

Масштаб расщепления основного мультиплетта РЗ-иона (в свободном состоянии вырожденного по проекции полного момента) оказался около 100 К, что дало естественное объяснение низкотемпературным аномалиям физических свойств таких соединений³. В тот же период одними из первых экспериментаторов в Европе, осуществивших измерения спектров неупругого рассеяния тепловых нейтронов на возбуждениях между расщеплёнными в КЭП уровнями, независимо друг от друга, стали учёные Великобритании, Швейцарии и СССР [6–10]. В качестве примера (рис. 4) приведём результаты измерений (времяпролётный спектрометр на реакторе ИР-8 в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова) интерметаллической системы PrAl_3 с гексагональной симметрией, в которой число уровней и, соответственно, возможных переходов уже заметно больше, чем в кубическом PrSb . Интерпретация этих измерений позволила однозначно определить схему расщепления (полная энергия порядка 15 мэВ (см. рис. 2)) и количественно описать аномалии в теплоёмкости и магнитной восприимчивости.

Следует отметить неожиданный и долго затем выпавший из общего ряда результат работы [4]. Авторы, определив параметры потенциала кристаллического поля для исследованной серии из семи систем, обнаружили, что этот потенциал может быть представлен как результат наличия на ближайших к РЗ-иону в кубической решётке ионах (от сурьмы до серы) заряда, равного их валентности, т.е. -2 (!). Это вызвало сильное удивление и последующие длительные дискуссии в литературе, так

² Для РЗ-ионов полный момент J (см. (8)) является "хорошим" квантовым числом [5]. Это означает, что энергия спин-орбитального взаимодействия, определяющая энергетическое расстояние между мультиплеттами с разными J , обычно намного больше, чем возможное расщепление в КЭП. Поэтому при разумных температурах, ниже 500–1000 К, обычно считается заселённым только основной (нижний) спин-орбитальный мультиплет, полный момент которого определяется в соответствии с правилом Гунда.

³ Напомним соотношения между широко применяемыми в спектроскопии единицами: $1 \text{ мэВ} = 11,6 \text{ К} = 8 \text{ см}^{-1} = 0,24 \text{ ТГц}$.

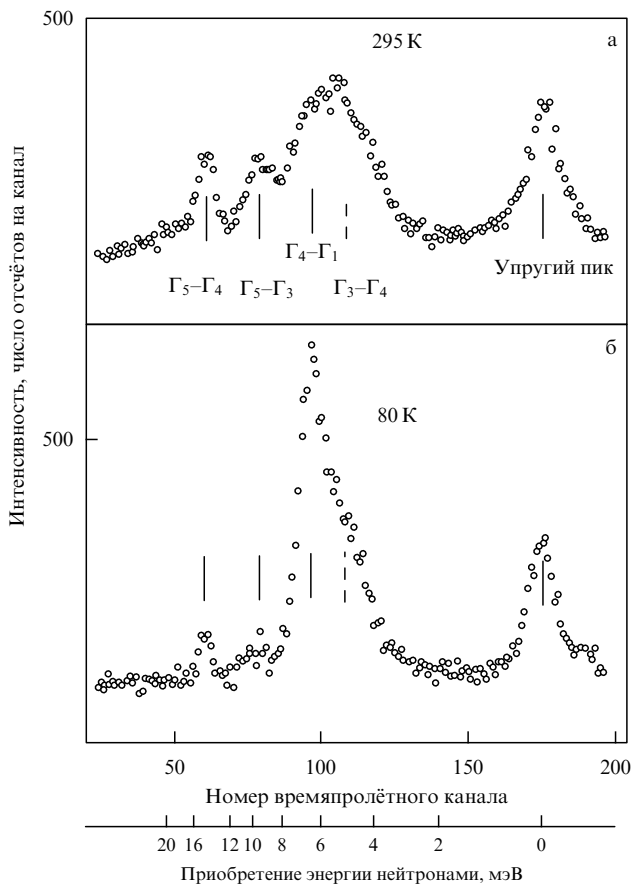


Рис. 3. Спектры по времени пролёта для дважды дифференциального сечения рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце PrSb при температурах 295 К (а) и 80 К (б). Вертикальными отрезками указаны положение пика упругого ядерного некогерентного рассеяния (упругий пик) и положения магнитодипольных переходов между уровнями КЭП в соответствии с восстановленной схемой расщепления.

как не оставляло никакой "роли" в формировании потенциала электронам проводимости. Но во множестве последовавших измерений других металлических систем (даже соединений того же типа, но на основе неодима [7]) такой "тривиальный" результат (соответствие эффективных зарядов как феноменологических параметров номинальной валентности лигандов) никогда больше не был получен. Это означает, что имело место случайное совпадение, причём именно в одном из первых реальных экспериментов!

Аналогичный "курьёз" связан с одной из пионерских работ [6], в которой исследовались системы из той же серии, что и в [4], но на основе церия (Ce). Пики от переходов между уровнями КЭП в экспериментальных спектрах для CeAs оказались сильно уширенными, а для CeSb спектр был представлен только квазиупругим пиком. Позднее аналогичный удивительный результат был получен нами [10] при исследованиях системы с гексагональной решёткой CeAl₃. Эти наблюдения также не получили в то время адекватной интерпретации, а в дальнейшем, примерно через 10 лет, интерметаллические соединения на основе церия стали рассматриваться как представители нового класса кондо-систем (см. раздел 3.1). Надо отметить, что примерно в те же годы внимание исследователей привлекли различные механизмы уширения линий, связанных с переходами между

уровнями КЭП в нейтронных спектрах, и тогда в первую очередь рассматривался электрон-фононный механизм взаимодействия [11, 12].

Количественная интерпретация множества дальнейших экспериментов позволила сделать ряд следующих важных выводов: о связи симметрии потенциала КЭП с локальной симметрией кристалла вблизи РЗ-иона, фактически являющегося "сенсором" кристаллического поля; о существенном вкладе в потенциал КЭП со стороны электронов проводимости; о влиянии межзонного обменного взаимодействия на наблюдаемые в нейтронном рассеянии характеристики спектра (дисперсия возбуждений). Здесь следует отметить, что роль электронов проводимости оказалась связанной с их "исходными" (атомными) характеристиками, кристаллической структурой соединений. Так, в случае соединений с Al (типа REAl₂ [13], REAl₃ [14, 15]) или Pd (REPd₃ [13]) оказалось, что "приведённые" параметры потенциала КЭП слабо изменяются при переходе от одного РЗ-иона к другому. В то же время для соединений на основе 3d-переходных металлов, например Ni, Cu, замена одного РЗ-иона другим, даже соседним, может означать значительное изменение (вплоть до знака) [16] параметров потенциала.

Проблеме исследований и описания кристаллических полей в металлах посвящено много обзоров начиная с практически первого [17] (см. также последующие обзоры [18–21]). Результаты нейтронно-спектроскопических исследований эффектов КЭП послужили надёжной базой для объяснения и предсказания аномалий в термодинамике, обусловленных взаимодействием f-электронной оболочки РЗ-иона с потенциалом кристаллического поля. Опираясь на эти результаты, физики-теоретики попытались выйти за рамки феноменологического описания потенциала КЭП в металле, но к прорывным результатам, т.е. к созданию единого первопринципного метода расчётов, это пока не привело. В отличие от многих областей современной физики конденсированного состояния, задача определения потенциала кристаллического поля в металлах до сих пор остаётся уделом экспериментальных исследований.

Конечно, в ходе становления нового направления исследований в нейтронной спектроскопии развивалась и методика нейтронного эксперимента: внедрялась техника низких температур для охлаждения образцов; отрабатывались и совершенствовались приёмы разделения магнитных и решёточных вкладов в спектры неупругого рассеяния нейтронов, в частности, создавались широкоапертурные детектирующие системы на времяпролётных спектрометрах. Всё это существенно расширило экспериментальные возможности.

Остановимся на некоторых, достаточно ярких, на наш взгляд, результатах, полученных, в том числе при участии российских физиков, в области развития исследований эффектов КЭП и других вопросов физики СКЭС методом рассеяния нейтронов.

2.2. Наведённый магнетизм

Явление, получившее название "наведённый магнетизм" (induced magnetic ordering), было предсказано теоретически в работах Купера (B.R. Cooper) с соавторами в начале 1970-х годов [22]. Кратко, суть их результата состоит в следующем. Предположим, что в некотором узле кристаллической решётки есть ион с двумя синглетными уровнями (основным и возбуждённым), разделёнными

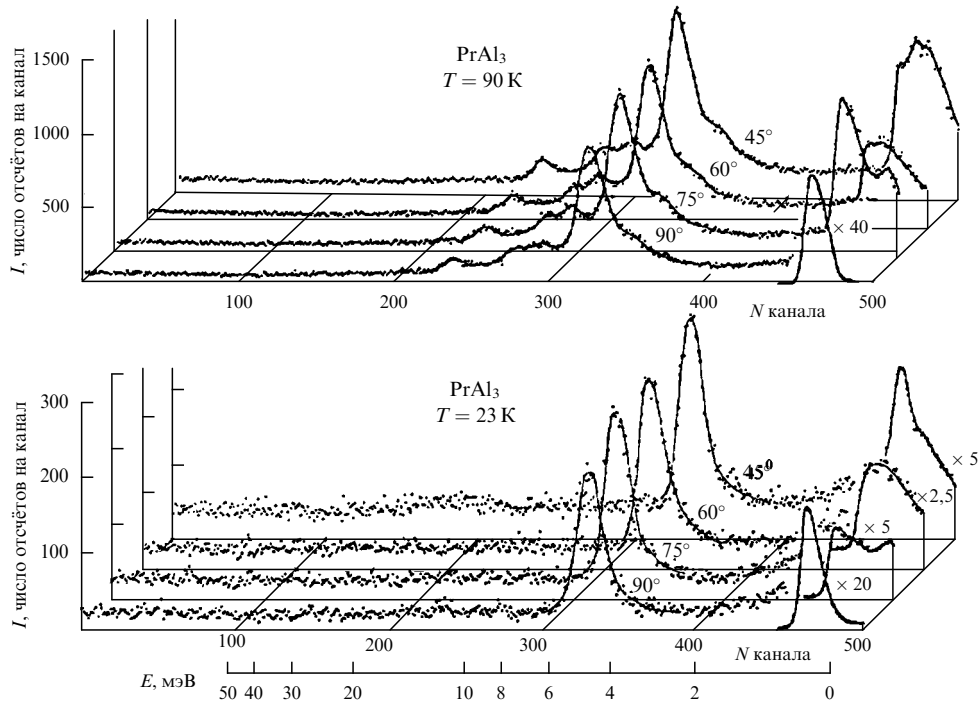


Рис. 4. Спектры по времени пролёта для дважды дифференциального сечения рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце PrAl₃, измеренные на спектрометре холодных нейтронов в Курчатовском институте. С уменьшением угла рассеяния интенсивность неупругих пиков возрастает в соответствии с магнитным формфактором (формулы (4)–(9)). Поскольку фиксируемая передача энергии обусловлена приобретением энергии нейтроном при рассеянии (начальная энергия монохроматических нейтронов E₀ = 5 мэВ), в спектре наблюдаются только переходы с возбуждённых состояний, заселённость которых уменьшается с понижением температуры, поэтому число пиков в спектре также уменьшается. Форма линии упругого рассеяния искажается когерентными эффектами.

энергией Δ_{CF} за счёт кристаллического поля, поэтому данный ион не несёт магнитного момента. Между этими двумя состояниями имеется ненулевой дипольный матричный элемент M. Пусть такие ионы занимают эквивалентные узлы в каждой элементарной ячейке кристалла. Очевидно, что если между ионами нет взаимодействия, то такая система будет парамагнетиком (ван-Флековским) при любых температурах вплоть до нулевой⁴. Но если ввести межионное взаимодействие, например, в простом виде решёточной суммы по соседям

$$\eta(\mathbf{q}) = \sum_{ik} \eta_{ik} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ik}), \quad (12)$$

где η_{ik} — парный обменный интеграл между РЗ-ионами в узлах i и k, то ситуация качественно меняется: дипольный матричный элемент в совокупности с межионным взаимодействием, смешивая волновые функции, "работают" против кристаллического поля, разделяющего последние. Таким образом, совокупное действие этих сил создаёт поляризационный фактор, который может привести к появлению наведённого магнитного момента на каждом узле и одновременному ориентационному упорядочению совокупности таких моментов. Купер показал, что критерием появления наведённого магнитного порядка в такой системе является выполнение следующего неравенства для параметра A:

$$AN(T) = \frac{M\eta(\mathbf{q})}{\Delta_{CF}} N(T) \geq 1, \quad (13)$$

где N(T) — температурный фактор, равный разности заселённостей двух исходных состояний (N(0) = 1).

Интересно, как трансформируется спектр возбуждений такой системы по мере возрастания параметра A от нуля. Из общих соображений понятно, что спектр должен преобразовываться из одноузельного в дисперсионный с q-зависимостью, поскольку поляризационная нестабильность формируется в периодической структуре. Купер получил, что выполнение критерия A = 1 соответствует достижению нулевой энергии возбуждения ω(q) при некотором q = q₀, соответствующем максимуму η(q) = η(q₀). Фактически это означает появление магнитного узла при q = q₀ в зоне Бриллюэна и соответствующего брэгговского пика в магнитной дифракции. Таким образом, фазовый магнитный переход оказывается связанным с формированием "мягкой магнитной моды" на основе исходно одноузельного возбуждения КЭП, как проиллюстрировано на рис. 5. В общем случае при температурах, больших T₀, при которой происходит переход (A достигает единицы), дисперсионное соотношение для такого возбуждения описывается выражением

$$\frac{\omega(q, T)}{\omega_0} = \left(1 - \frac{M\eta(\mathbf{q})}{\hbar\omega_0} N(T)\right)^{-1/2}, \quad (14)$$

где ħω₀ = Δ_{CF}.

Попытки экспериментально проверить эту модель на реальных системах с синглетным основным состоянием проводились [23, 24] неоднократно, но в достаточной степени удовлетворить условиям модели — наличию изолированных синглетов — удалось сравнительно недавно, в конце 1990-х годов, используя соединение PrNi с

⁴Эффекты ядерного магнетизма здесь не рассматриваются.

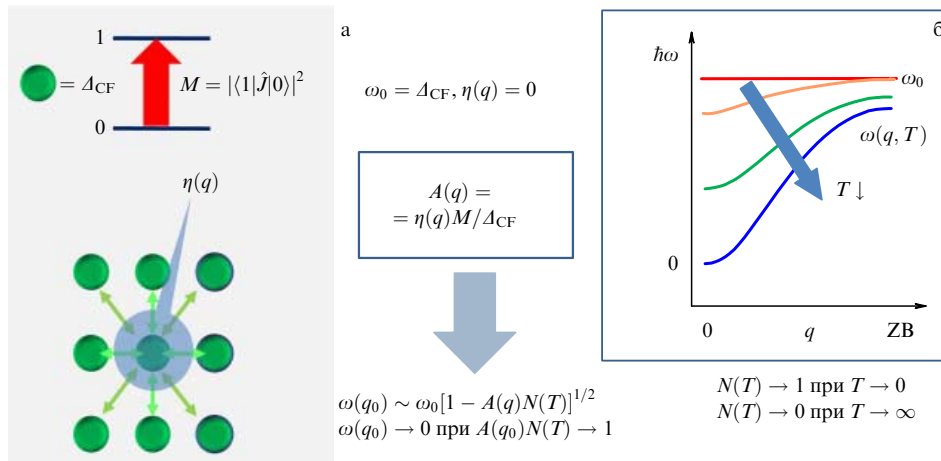


Рис. 5. Взаимодействующие между собой ионы в узлах кристаллической решётки с расщеплением двух уровней Δ_{CF} (а). При $A > 1$ и $\eta(q=0) = \eta_{\max}$ происходит смятение магнитной моды в точке $q=0$ по мере понижения температуры вплоть до температуры ферромагнитного упорядочения $T_c > 0$ (б). ZB — граница зоны Бриллюэна, где заканчивается дисперсионная кривая.

температурой ферромагнитного упорядочения $T_c = 21$ К [25].

На монокристалле PrNi были выполнены нейтронные спектроскопические эксперименты, в которых по мере понижения температуры и приближения её к 21 К наблюдалось последовательное уменьшение, практически до нуля, частоты одной из магнитных мод при $q=0$ (в центре зоны Бриллюэна), как показано на рис. 6а. Исходно эта мода связана с нижним по энергии ($\hbar\omega_{01}$) из двух возбуждений ($\hbar\omega_{01} \sim 2,5$ мэВ и $\hbar\omega_{02} \sim 3,6$ мэВ) между уровнями КЭП, обнаруженными в спектре парамагнитного монокристалла Pr_{0,07}La_{0,93}Ni. Важно, что переходы с основного синглета на каждый из этих уровней суммарно связывают не менее 85% от полного магнитного сечения рассеяния нейтронов в данном соединении, что позволяет пренебречь как взаимодействием возбуждённых состояний между собой, так и наличием других уровней КЭП.

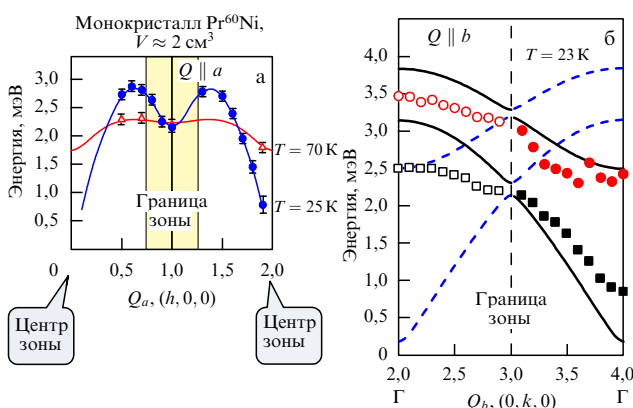


Рис. 6. Результаты эксперимента (символы) и расчёта (кривые) по двухподрешёточной модели с четырьмя изотропными обменными константами (1-е и 2-е соседи по двум подрешёткам) для дисперсии магнитных возбуждений в монокристалле Pr⁶⁰Ni, изотопически чистом по никелю. Штриховыми кривыми на рис. 6 показаны моды, имеющие в соответствии с результатами расчёта нулевую интенсивность в данном направлении от данного узла.

Вследствие низкой кристаллической симметрии вырождение основного (9-кратно вырожденного) J -мультиплета Pr снимается кристаллическим полем до синглетов, т.е. данное соединение практически идеально соответствует модели [22], но с двумя уточнениями: 1) система не двухуровневая, а трёхуровневая; 2) для этого вещества кристаллическая решётка не является решёткой Бравэ. Благодаря последнему обстоятельству нам удалось наблюдать формирование акустических и оптических мод из каждого, исходно одноузельного, возбуждения КЭП (всего наблюдались четыре разные моды). Модельные расчёты на основе полученных в [22] выражений, модифицированных с учётом реальной кристаллической структуры PrNi (т.е. с учётом анизотропии и величины дипольных матричных элементов и реальных динамических структурных факторов), позволили количественно описать все экспериментальные результаты [26]. В качестве примера на рис. 6б приведены расчётные и экспериментальные дисперсионные кривые, относящиеся к направлению $(0, 3 \pm k, 0)$, измеренные от узла $(0, 3, 0)$, а на рис. 6а показаны результаты расчёта и эксперимента для направления $(1 \pm k, 0, 0)$.

Несмотря на относительную простоту (использовались всего четыре обменные константы для двухподрешёточного представления) модели, согласие с экспериментальными данными оказалось удивительно хорошим.

2.3. Кристаллическое поле в высокотемпературных сверхпроводниках

Развитие нейтронных исследований ВТСП-купратов пришлось на конец 1980-х—начало 1990-х годов, что определялось прежде всего доступностью хороших и достаточно больших монокристаллических образцов этих сильно анизотропных материалов. Ввиду очевидной обширности темы мы остановимся лишь на работах, имеющих отношение к магнитному неупругому рассеянию, прежде всего к эффектам КЭП.

Первые измерения спектров магнитного рассеяния нейтронов в ВТСП с магнитными РЗ-ионами на основе систем типа как 2–1–4 (La₂CuO₄), так и 1–2–3 (YBa₂Cu₃O₇) позволили сделать вывод о том, что эффекты КЭП в них достаточно сильны: расщепление до-

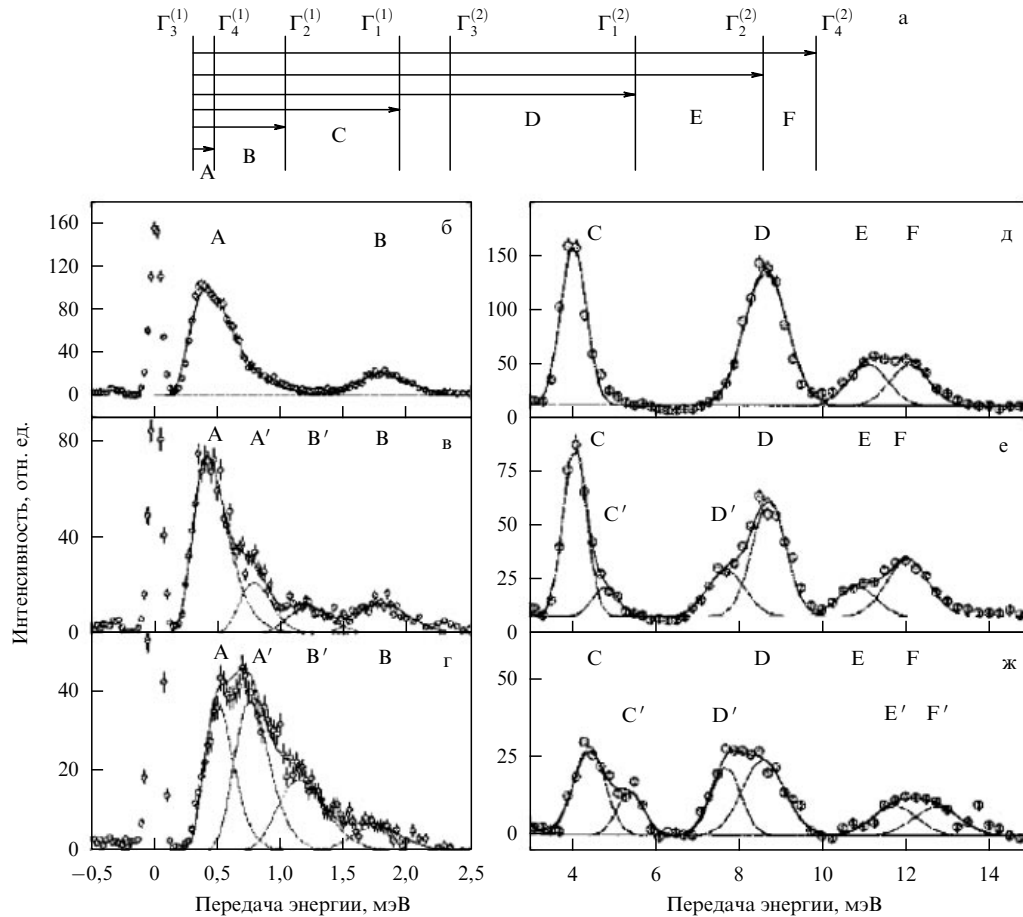


Рис. 7. (а) Схема расщепления нижних уровней КЭП для $(\text{HoCa})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, наблюдаемые переходы отмечены буквами А, В, ..., F. (б–ж) Спектры рассеяния нейтронов на $\text{Ho}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, измеренные на трёхосном спектрометре, при $T = 1,5$ К в случаях $y = 0$ (б, д), $y = 0,1$ (в, е) и $y = 0,25$ (г, ж). На рисунках б–г приведены спектры высокого разрешения для самого нижнего пика от возбуждения КЭП при $Q = 0,85 \text{ \AA}^{-1}$ и фиксированной конечной энергии нейтронов $E_f = 3,5$ мэВ, а на рис. д–ж — спектры при $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ и $E_f = 7$ мэВ. Наблюдаемые переходы, отмеченные символами А', В', ..., F', соответствуют модифицированной посредством изменения окружения РЗ-иона схеме расщепления. (Из работы [32].)

стигает величин порядка 100 мэВ. Эффекты обменного взаимодействия между РЗ-ионами приводят к дисперсии соответствующих возбуждений, а температурная зависимость ширины одноузельных возбуждений КЭП отражает изменение плотности электронных состояний при формировании щели в их спектре (позднее эта особенность была детально исследована и результаты представлены в [27]).

Изучение свойств ВТСП-систем привело к заключению о возможности существования в них локальных зарядовых неоднородностей из-за сильного электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий. Высокая чувствительность эффектов КЭП к локальному распределению заряда, установленная ещё в первых нейтронных работах (см., например, [28]), позволяет рассматривать нейтронные спектры расщепления в КЭП как хороший "тестер" наличия таких неоднородностей в материалах. В соединениях типа $RE\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ редкоземельный ион занимает позицию между двумя плоскостями CuO_2 , что позволяет использовать спектроскопию КЭП как инструмент изучения процессов допирования и соответствующего зарядового перераспределения на микроскопическом (кластерном) уровне.

Техника нейтронной спектроскопии сделала возможными непосредственное наблюдение и количественное

описание механизма переноса заряда из CuO -цепочек в CuO_2 -плоскости и позволила получить уникальную информацию о формировании кластеров, связанных с возникновением "фрустрированного фазового разделения".

Эта идея была реализована интернациональным коллективом российских и швейцарских физиков для исследования проблемы локальных зарядовых неоднородностей при различном характере допирования ВТСП на примере систем типа 1–2–3 (при изменении концентрации кислорода [29, 30] или при замещении по редкоземельной позиции [31, 32]).

Эффект фазового разделения отражает значительное различие между плотностью, средней по кристаллу, и локальной электронной плотностью заряда в окрестности допирующих ионов. Эта разница проявляется в суперпозиционной структуре спектров КЭП, когда различным спектральным компонентам могут соответствовать различные локальные конфигурации окружения РЗ-ионов, сосуществующие в образце, а спектральный вес спектральных компонент определяется вероятностью реализации в образце окружения того или иного типа (рис. 7).

Эти эффекты были исследованы на Ег 1–2–3 в области изменения концентрации кислорода $\delta = 0–1$ и на $\text{Ho}1–2–3$ с замещением Ho атомами Ca. Нейтронные

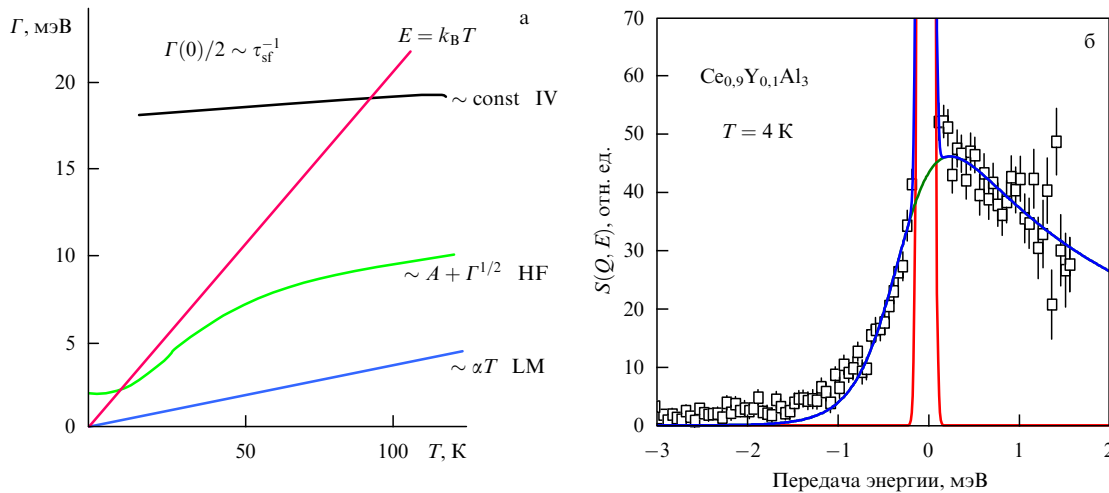


Рис. 8. (а) Квазиупругая компонента магнитного спектра как "классификационный" признак СКЭС при различных режимах: LM (локальный магнитный момент), HF (тяжёлые фермионы), IV (промежуточная валентность); τ_{sf} — период спиновых флуктуаций, Γ — ширина квазиупругой линии на полувысоте. (б) Типичный спектр тяжелофермионной системы CeAl_3 при низкой температуре, когда наблюдается характерная асимметрия спектральной функции, обусловленная температурным фактором (см. формулу (1)).

спектры из этого исследования, приведённые на рис. 7, наглядно демонстрируют эффекты неоднородности кристаллического поля по объёму образца. Опираясь на детальные и разносторонние нейтронно-спектроскопические исследования эффектов КЭП в системах с различным уровнем допирования, авторы развили представления о переносе заряда при допировании, формировании двумерного зарядового разделения в плоскостях (модель периодической системы заряженных полос [31, 32]). Это позволило описать смену режимов ВТСП-купратов: переход от недодопированного режима к передопированному, и дало представление об особенностях формирования так называемой псевдощели в электронном спектре.

3. Системы с эффектами гибридизации f-электронов и электронов проводимости. "Аномальные" редкоземельные интерметаллиды

Бурное развитие нейтронных исследований СКЭС на начальном этапе, в 1980-х – 1990-х годах (этому направлению посвящён ряд детальных обзоров [17–21]), позволило создать довольно простую и наглядную классификационную схему всего многообразия синтезированных бинарных и более сложных систем на основе f-элементов, базирующуюся на сочетании и конкуренции эффектов кристаллического поля (характерный масштаб расщепления Δ_{CEF}), обменного упорядочения (энергия взаимодействия J_{ex}) и гибридизации (энергия V_{cf}).

В зависимости от степени гибридизации по отношению к остальным параметрам, прежде всего к КЭП, реализуются либо "нормальный" случай с локализованным магнитным моментом ($\Delta_{\text{CEF}}, J_{\text{ex}} > V_{\text{cf}}$), либо кондо-система (при упорядоченной решётке кондо-ионов обычно именуемая тяжелофермионной системой), в которой $\Delta_{\text{CEF}} \sim V_{\text{cf}}$, либо промежуточновалентное состояние при доминировании гибридизации ($\Delta_{\text{CEF}}, J_{\text{ex}} < V_{\text{cf}}$), т.е. возникает ситуация, в которой f-электрон уже действительно частично делокализован. В последнем случае наблюдаются сильные спиновые флуктуации, проявляющиеся в виде абсолютно доминирующей в спектре маг-

нитного рассеяния нейтронов квазиупругой компоненты. Для тяжелофермионного режима типично наличие широких (ширина соизмерима с энергией) неупругих пиков в спектре, исходно связанных с переходами между состояниями КЭП, наряду с квазиупругим рассеянием, имеющим характерную для этого режима корневую температурную зависимость. Ширина квазиупругого сигнала является важной характеристикой — мерой энергии спиновых флуктуаций, часто отождествляемых с понятием о температуре Кондо ($T_K \sim \Gamma_{\text{qe}}/2 = k_B T_{\text{sf}}$). Схематическая диаграмма для ширины квазиупругого пика в различных режимах приведена на рис. 8.

Таким образом, по характеру спектров можно установить, какому режиму соответствует состояние объекта исследований, и это является хорошим подспорьем термодинамическим методам идентификации, а иногда и единственным объективным критерием.

В разделах 3.1–3.4 представлены некоторые, в том числе полученные с нашим участием, результаты, интересные тем, что они позволяют увидеть новые аспекты эффектов сильных корреляций в системах, где гибридизация не мала. Кроме того, в ряде случаев эти работы являются комплексными исследованиями динамики магнитной и решёточной подсистем в их взаимосвязи.

3.1. Тяжелофермионные системы: пример CeAl_3

Соединение, с изучения которого практически началась физика концентрированных кондо-систем, в дальнейшем получивших более яркое название "тяжелофермионные соединения" [33], — это CeAl_3 [34]. По стечению обстоятельств CeAl_3 был одним из первых объектов наших нейтронно-спектроскопических исследований [10] в те годы, когда соответствующие физические представления только начали формироваться, и мы не могли тогда дать чёткую физическую интерпретацию необычных спектральных характеристик магнитного рассеяния нейтронов, полученных в эксперименте. Это, прежде всего, большая, соизмеримая с собственно энергией возбуждения, ширина неупругих пиков, почти не зависящая от температуры, и, кроме того, достаточно широкое и интенсивное квазиупругое рассеяние с корневой, как

было показано в [35], зависимостью ширины от температуры и конечным значением при $T \rightarrow 0$ (см. рис. 8). В [10] мы ограничились определением схемы расщепления в КЭП (три дублета, причём дипольные переходы запрещены между компонентами основного состояния) по параметрам спектра. Следует отметить, что даже этот вопрос оказался нетривиальным и в течение длительного времени являлся предметом исследований и дискуссий [36–39].

В дальнейшем, спустя заметный промежуток времени, мы вернулись к соединению CeAl_3 и провели более детальные исследования, результаты которых представлены в работах [38, 40, 41]. В основе этого лежали вопросы о природе "динамического экранирования" локального магнитного момента, которое возникало по мере понижения температуры вследствие рассеяния на нём электронов проводимости с переворотом спина и обусловленного этим процессом формирования пика в плотности состояний электронов проводимости вблизи энергии Ферми. Этот пик, как известно (см., например, [42]), является основным источником термодинамических и кинетических проявлений тяжелофермионного состояния в физических свойствах. В частности, мы хотели установить, имеет ли место, наряду с перераспределением спиновой плотности (причина "экранирования" локального магнитного момента), перераспределение зарядовой плотности вблизи кондовского иона. Было также интересно выяснить: какой перестройкой спектра возбуждений кондовского РЗ-иона (изменения энергии, интенсивности, ширины неупругих и квазиупругого пиков) сопровождается формирование тяжелофермионного резонанса и как эта перестройка зависит от степени гибридизации?

Экспериментальные ответы на эти вопросы получены в ряде работ [38, 40, 43], где, в частности, впервые в нейтронных исследованиях СКЭС была применена методика "примесной метки", или "сенсора", являющейся индикатором свойств электростатического потенциала в той или иной, в данном случае тяжелофермионной, матрице. В случае CeAl_3 часть ионов церия (несколько процентов) замещалась ближайшим в ряду РЗ-ионом — празеодимом (Pr^{3+}), для которого все характеристики КЭП были хорошо установлены и проверены посредством измерений такого же количества той же примеси замещения на немагнитном структурном аналоге LaAl_3 . Оказалось [40, 43], что никакой разницы между тяжелофермионным (на основе Ce) и реперным (на основе La) соединениями по параметрам КЭП для Pr^{3+} не обнаружилось при температурах вплоть до самых низких для этих измерений ($\approx 1,5$ К) значений. Однако⁵ обнаружилось различие в релаксационных характеристиках для примесного иона, причём релаксация его возбуждений КЭП заметно подавлялась (а не усиливалась, как можно было предполагать!) при понижении температуры, по сравнению с релаксацией в немагнитном аналоге [38] (рис. 9). Это обстоятельство было интерпретировано

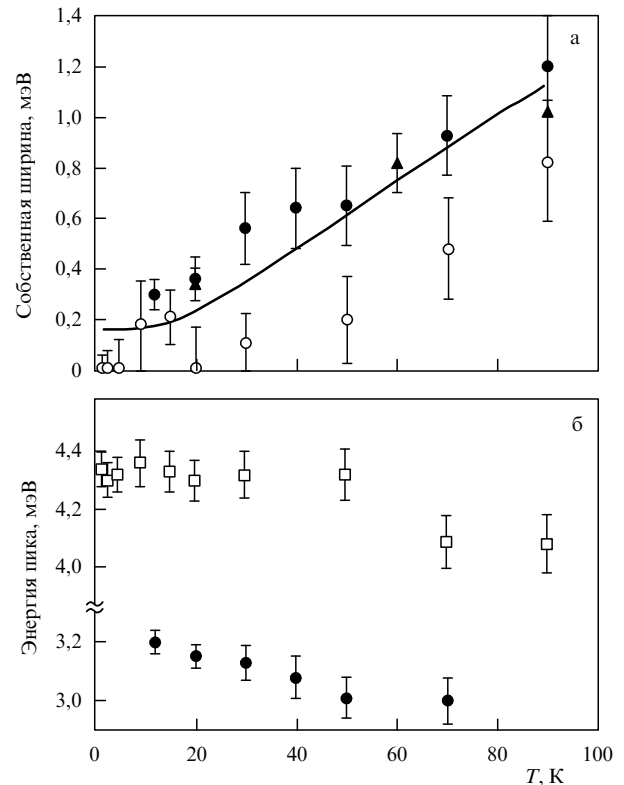


Рис. 9. Экспериментальные зависимости параметров пика в нейтронном спектре, соответствующего переходу $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$ для примесного иона Pr^{3+} в КЭП соединений CeAl_3 и LaAl_3 от температуры (измерено при передаче импульса $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$): (а) собственные ширины (после введения поправки на экспериментальное разрешение), (б) энергия пика. Светлые кружки соответствуют $\text{Pr}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{Al}_3$, тёмные — $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Al}_3$. Кривой показаны результаты расчёта по стандартной релаксационной модели.

[44] как появление более сложного, не гейзенберговского, механизма спин-спиновой релаксации в системах такого типа, связанного с возможностью спиновых переходов с изменением S_z более чем на единицу из-за наличия примеси f-электронных гибридованных состояний.

Другой эффект, исследованный в [38], касается уже спектров собственно кондовского иона (Ce) в CeAl_3 , а именно перенормировки энергии и интенсивности неупругих пиков (рис. 10), "генетически" происходящих от переходов между уровнями КЭП для Ce^{3+} при понижении температуры вплоть до $T \ll T_K$ (минимальная температура измерений здесь 0,03 К). Причём эта перенормировка ни в коей мере (как следует из тщательного анализа) не обусловлена изменениями электростатического потенциала, однако она масштабируется изменением гибридизации. Характер перенормировки — возрастание энергии возбуждений (до 20 %) и "перекачка" интенсивности из неупругих пиков в квазиупругий пик (того же масштаба) при температурах ниже $50 \text{ K} \sim \Delta_{\text{CEF}} \gg T_K$, т.е. величины, соизмеримой с характерным расщеплением в КЭП. Механизмы этого эффекта до конца не выяснены. Интересно, что резкое изменение в характере релаксации возбуждений примесного парамагнитного иона Pr^{3+} , о которых шла речь выше, наблюдается в том же диапазоне температур. Можно связать эти явления с гибридизационными эффектами, что качественно соответствует эксперимен-

⁵ При наивном подходе к оценке влияния гигантской плотности электронных состояний на уровне Ферми тяжелофермионной системы на ширину возбуждения между состояниями КЭП парамагнитного иона следовало бы ожидать полного демпфирования этого возбуждения, т.е. исчезновения пика, обусловленного примесным ионом, из спектра магнитного рассеяния из-за уширения при низких температурах.

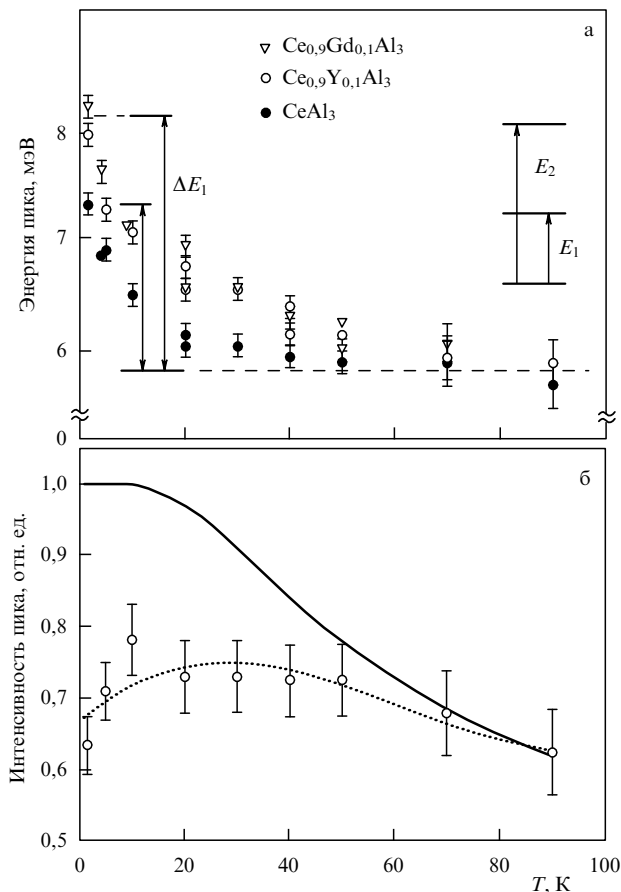


Рис. 10. Температурная зависимость энергии (а) и интенсивности (б) основного пика (E_1) в спектре возбуждений КЭП для различных замещений по РЗ-подрешётке в CeAl_3 . На рисунке а тёмные кружки соответствуют CeAl_3 , светлые кружки — $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_3$ ("химическое" давление), треугольники — $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Al}_3$ ("химическое" давление + магнитная примесь), в правой части рис. а — схема расщепления для Ce^{3+} в КЭП REAl_3 . На рисунке б: кружки — эксперимент для CeAl_3 (пунктирная кривая — аппроксимация), сплошная кривая — расчёт для обычной схемы КЭП.

тальным данным, представленным на рис. 10, где наблюдается заметное влияние "химического" давления (более сильный сдвиг энергий для $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_3$) на фоне отсутствия дополнительного к нему влияния примесных магнитных моментов ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Al}_3$). Есть определённые указания на то, что аналогичные эффекты присутствуют и в других тяжелофермионных системах (CeCu_2Si_2 , CeCu_5).

Следуя представлениям теоретической работы [45], в которой рассмотрено формирование основного состояния кондо-систем, можно предположить, что именно изменение заселённости состояний в кристаллическом поле и служит причиной изменений в магнитном спектре при понижении температуры, поскольку эффективное вырождение состояния f-электрона (определяемое этой заселённостью) играет принципиально важную роль при формировании кондового резонансного уровня в результате гибридационных эффектов.

3.2. Переменная валентность

Типичными, "классическими", представителями переменновалентных, или промежуточновалентных, систем являются SmB_6 , $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$; в частности, именно при исследованиях SmB_6 советскими учёными впервые была

поставлена проблема выяснения физики этого явления [46]. Длительное время физика промежуточной валентности ассоциировалась с зарядовыми флуктуациями между f-оболочкой и зоной проводимости (conduction band) и представлялась символическим уравнением, предложенным Хирстом (L. Hirst) [47]:

$$f^n \leftrightarrow f^{n-1} + e^-_{\text{in conduction band}} \quad (15)$$

Очевидно, это было обусловлено обнаружением явлений "решётчного коллапса"⁶, отрицательных величин упругого модуля C_{12} , аномального смягчения некоторых акустических продольных фононов. Глубокие физические исследования требовали спектроскопических измерений на монокристаллах, комплексного исследования магнитных и решётчных возбуждений. Эти подходы стали возможными благодаря использованию нейтронно-спектроскопии [48–51].

Принципиальным моментом является то, что нейтронная спектроскопия, как отмечалось во введении, оказалась исключительно удачно "совместимой" с валентными флуктуациями по масштабу характерного времени взаимодействия нейтрона с фононами и магнитными моментами [51]. Использование нейтронов позволило установить неизвестные ранее особенности ПВ-состояния, проявляющиеся в атомной динамике и динамике магнитного момента [52], и на основе этого развить новые представления о квантово-механической природе данного состояния [53, 54].

Нами были выполнены комплексные исследования спектров элементарных возбуждений в широком диапазоне температур и значений средней валентности для систем на основе SmB_6 и SmS с использованием моно- и поликристаллических образцов, изготовленных из изотопически чистых элементов: ^{154}Sm и ^{11}B . Были изучены дисперсия фононов и влияние ПВ-состояния на динамику решётки на уровне дисперсии фононов [55–58], спектр магнитных возбуждений, включая межмультиплетные переходы для обеих конкурирующих конфигураций: f^6 (Sm^{2+}) и f^5 (Sm^{3+}) [59–69] — как в случае однородной промежуточной валентности этих систем, так и для неоднородного состояния, реализуемого в Sm_3Te_4 [70].

Аналогичные детальные исследования были выполнены для ПВ-соединения CeNi [71–78], в котором впервые для цериевых систем были обнаружены обусловленные ПВ-состоянием аномалии в фононных спектрах и формирование спиновой щели в спектре магнитных возбуждений основного состояния. Рассмотрим некоторые наиболее яркие и важные результаты этих циклов работ и вытекающие из них физические выводы.

3.2.1. Электрон-фононное взаимодействие: резонансное нарушение адиабатического приближения. Вопросы экспериментального исследования влияния валентной нестабильности на динамику кристаллической решётки недавно были подробно проанализированы в обзоре [79], и здесь они будут рассмотрены лишь кратко, чтобы избежать излишних повторов.

⁶ Это понятие связано с изоструктурным электронным фазовым переходом, сопровождающимся резким изменением (до 15%) объёма элементарной ячейки. Примерами систем, в которых наблюдается такой переход, являются металлический Ce и SmS под давлением, а также ряд других металлов и соединений.

Из ранних работ по исследованию динамики решётки SmS в ПВ-состоянии (оно реализуется либо под внешним давлением 5 кбар, либо при замещении Sm атомами Y — так называемый эффект химического давления) [69, 80, 81] было известно о двух особенностях: аномальном смягчении продольной акустической фононной моды и появлении в спектре частот дополнительной бездисперсионной моды с энергией порядка 20 мэВ в щели между акустическим и оптическим фононами. Последняя была обнаружена в (Sm,Y)S [81] и исходно приписывалась квазилокальному колебанию ⁷ атомов иттрия, что позднее не получило подтверждения.

Эксперименты с монокристаллом SmB₆ [55–58] показали, что динамика решётки характеризуется как аномальным смягчением продольных акустических мод, так и наличием дополнительных колебательных мод. Одна из них — бездисперсионная мода в щели между оптическими и акустическими частотами (аналогичная обнаруженной в (Sm, Y)S); другая — мода вблизи акустических частот на границе зоны Бриллюэна, имеющая сильную температурную зависимость энергии. Прежде всего, стало очевидным, что весьма сходные эффекты, обнаруженные в двух различных по атомному строению и характеру силовых взаимодействий системах, представляют собой не что иное, как проявления специфики электрон-фононного взаимодействия в ПВ-состоянии.

Один из этих эффектов — смягчение акустических мод — ещё может быть описан в рамках традиционных моделей и подходов к динамике решётки, например, за счёт учёта воздействия на "обычный" фононный спектр со стороны нормальных колебаний "дыхательной" (полносимметричной) деформации ближайшего окружения РЗ-иона (обусловленной зарядовыми флуктуациями) [55].

Однако другой тип особенностей — это фактически "лишние" с точки зрения обычной (адиабатической) теории моды [57], объяснение появления которых требует новых подходов, в том числе и к описанию состояния с ПВ. Предложенное в работе [53] объяснение этого явления исходит из предположения о том, что традиционное для физики, связанной с динамикой кристаллической решётки, адиабатическое приближение нарушается из-за наличия мягких электронных мод, обусловленных переносом заряда (так называемые зарядовые флуктуации). В результате соотношение между энергиями фононной $\hbar\omega_{ph}$ и электронной $\hbar\omega_{el}$ подсистем изменяется от $\hbar\omega_{el} \gg \hbar\omega_{ph}$ до $\hbar\omega_{el} \sim \hbar\omega_{ph}$ для некоторых фононных мод, что приводит к появлению новых, дополнительных по отношению к модам, обусловленным кристаллической структурой, так называемых [53, 57, 58] вибронных мод в спектре фононов. Это явление получило название *резонансного нарушения адиабатичности*.

3.2.2. Резонансная мода и межмультиплетные переходы в спектрах магнитного рассеяния нейтронов: SmB₆ и Sm(Y)S.

Существенные для понимания физики, лежащей в основе явления ПВ, факты появились и в результате исследований спектров магнитного рассеяния на поли- и монокристаллических образцах. Такие измерения на поликристаллах в широком диапазоне передач энергии (вплоть до 180 мэВ) впервые были выполнены методом времени

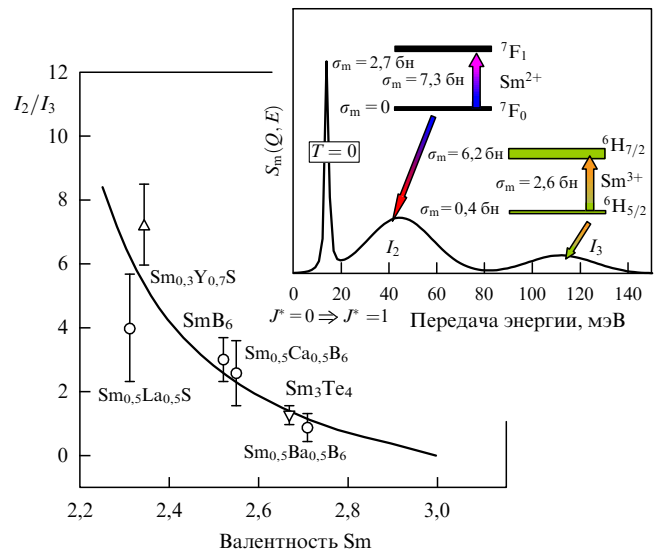


Рис. 11. Межмультиплетные возбуждения в спектре SmB₆. Зависимость отношения интенсивностей межмультиплетных переходов (широкие пики на вставке) от величины средней валентности; сплошная кривая — результаты расчёта исходя из значения средней валентности. На вставке схематически изображён экспериментально полученный на спектрометре по времени пролёта спектр магнитного рассеяния нейтронов. Стрелками показано соответствие широких пиков межмультиплетным возбуждениям для ионов Sm²⁺ и Sm³⁺ с соответствующими сечениями магнитного рассеяния (σ_m) для переходов между состояниями и внутримultiплетных возбуждений. Узкий пик (при 14 мэВ) появляется в спектре только при температуре ниже 50 К. (Из работы [66].)

пролёта с высоким разрешением на импульсном источнике нейтронов ISIS (Лаборатория Резерфорда–Эплтона). А монокристаллические образцы исследовались на светосильном трёхосном кристаллическом спектрометре на тепловом канале реактора Orphée (Лаборатория Леона Бриллюэна).

Прежде всего, времяпролётные эксперименты [59, 64–66] показали, что в спектрах возбуждений из основного состояния присутствуют вполне ожидаемые на основе традиционных представлений (межконфигурационные флуктуации как основа явления ПВ) характерные пики. Это широкие ($\Gamma/2 \approx 10–15$ мэВ) пики, соответствующие межмультиплетным переходам для двух "конкурирующих" конфигураций Sm: f^6 и f^5 — с энергиями 36 и 125 мэВ ($J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 5/2 \rightarrow J = 7/2$) соответственно. Но, кроме того, при низких температурах наблюдался, что явилось весьма неожиданным и важным результатом, очень узкий пик с энергией порядка 14 мэВ (впервые его существование было обнаружено в экспериментах [82]). Ширина этого пика определялась разрешением спектрометра, т.е. была по крайней мере на порядок⁸ меньше, чем у межмультиплетных переходов обеих "конкурирующих" конфигураций самария. Схематически магнитная составляющая экспериментального спектра SmB₆ представлена на вставке рис. 11.

Существенным результатом является исследование (см. рис. 11) взаимосвязи параметров спектра с валентным состоянием самария [65, 66], выполненное на образцах, валентность которых варьировалась посредством

⁷ В экспериментах под давлением на бинарном SmS эта область энергий не анализировалась.

⁸ Недавно проведённые эксперименты показали, что собственная ширина данного узкого пика не превышает 100 мкэВ.

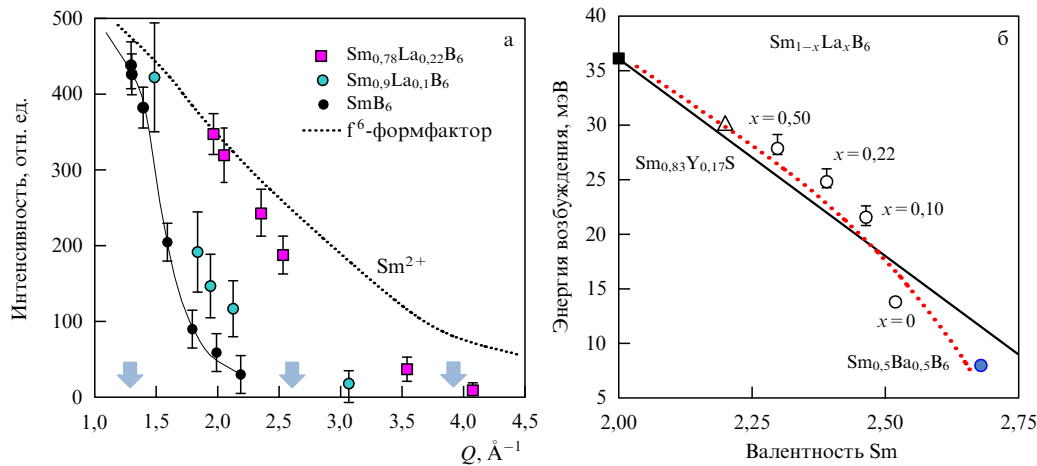


Рис. 12. Некоторые характеристики резонансной моды в системах $\text{Sm}(M)\text{B}_6$. (а) Зависимость интенсивности резонансной моды от переданного импульса вдоль направления (q, q, q) , стрелками отмечены положения границы для зон Бриллюэна. (б) Энергия резонансной моды в зависимости от валентности. Измерено при $T \approx 10$ К. (Из работы [66].)

изменения состава (замещение самария лантаном, кальцием, барием в SmB_6 или иттрием в SmS). Оказалось, что узкий низкоэнергетический пик при вариации валентности вёл себя не так, как широкие пики от межмультиплетных переходов. Последние просто изменяли свою относительную интенсивность, следуя средней валентности, т.е. наблюдалось примерно то же, что и в спектрах рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure — околопороговая (ближняя) тонкая структура спектра рентгеновского поглощения) с единственным, но важным отличием — ширина нейтронных пиков однозначно указывала на быструю релаксацию спин-орбитальных состояний ($\approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с). Узкий пик при вариации валентности в SmB_6 , напротив, изменял свою энергию (рис. 12): при убывании валентности от 2,55 (SmB_6) до 2,2 ($(\text{SmLa})\text{B}_6$) (увеличение доли f^6) его энергия возрастала и экстраполяция валентности к 2+ даёт как раз значение энергии около 36 мэВ (т.е. энергию перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$); а при сдвиге средней валентности от 2,55 до 2,8 его энергия стремилась к нулю. Кроме того, экспериментально определённый формфактор для узкого 14-мэВ-ного (в SmB_6) пика [62, 65, 66] оказался зависящим от валентности, тогда как интенсивность широких межмультиплетных пиков как функция переданного импульса соответствовала дипольному формфактору межмультиплетных переходов. По мере увеличения средней валентности от 2+ до 3+ формфактор узкого пика становился заметно круче межмультиплетного (см. рис. 12), что можно связать прежде всего с увеличением степени пространственной делокализации для электронной/спиновой плотности. Детальные измерения на монокристалле SmB_6 показали [61, 62], что формфактор 14-мэВ-ного возбуждения не только резко убывает по мере возрастания переданного импульса, но и является сильно неоднородным по зоне Бриллюэна (см. ниже рис. 15). Однако это справедливо лишь для чистого SmB_6 . При допировании атомами La (вследствие чего валентность Sm уменьшалась до 2+) характер углового распределения быстро изменяется (становится более изотропным), а энергия (см. рис. 12б) возрастает.

При повышении температуры SmB_6 от 2–10 К пик при энергии 14 мэВ, начиная от $T = 40$ К, довольно быстро теряет интенсивность и уширяется, практически

исчезая при достижении температуры 80 К. При $T \geq 80$ К в области малых передач энергии в спектре магнитного рассеяния нейтронов уже доминирует квазиупругое рассеяние ($\Gamma/2 \sim 7 - 10$ мэВ) с существенно более слабо зависимостью от волнового вектора формфактором (его конкретизация — это отдельная задача), полностью отсутствующее при низких температурах [62].

По ряду свойств (крайне малая ширина, связь между энергией и состоянием электронной подсистемы, локализация в q -пространстве, температурная зависимость и эволюция низкоэнергетической части спектра, обусловленная закрытием щели) это низкоэнергетическое возбуждение сходно с определяемыми как "резонансная мода" возбуждениями, наблюдаемыми и активно исследуемыми в купратных и железо-пниктидных ВТСП. Учитывая эту аналогию, оно может рассматриваться как своего рода "резонансная мода", существующая в спиновой щели спектра возбуждений и наиболее ярко представляющая необычные свойства спектров ПВ-систем на основе самария. Такой подход подтверждается исследованиями $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$, а также и других систем, в частности европиевых интерметаллидов (см. раздел 3.4.3).

В чём состоит различие между $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ и SmB_6 , если отвлечься от кристаллической структуры (первый — ионный кристалл, а второй — более ковалентный кристалл каркасно-кластерного типа) и факта допирования иттрием (а не La, Ca или Ba) для получения той или иной степени ПВ?

Различие заключается в том, что SmS присуще определённое обменное взаимодействие между РЗ-ионами (в этом соединении расстояние между ними заметно меньше, чем в SmB_6), экспериментально подтверждённое при исследовании межмультиплетного возбуждения $J = 0 \rightarrow J = 1$ [83]. Так же как и рассмотренный выше наведённый магнетизм (см. раздел 2.2), это взаимодействие проявляется в виде некоторой дисперсии синглет-триплетного межмультиплетного возбуждения ($\hbar\omega_0 = 36$ мэВ (см. формулу (14))) для чистого SmS , в котором самарий находится в состоянии f^6 . Исследуя $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ в ПВ-состоянии, можно попытаться получить ответ на вопрос: каким образом межионный обмен реализуется в условиях ПВ, т.е. при наличии, прежде всего, спиновых флуктуаций?

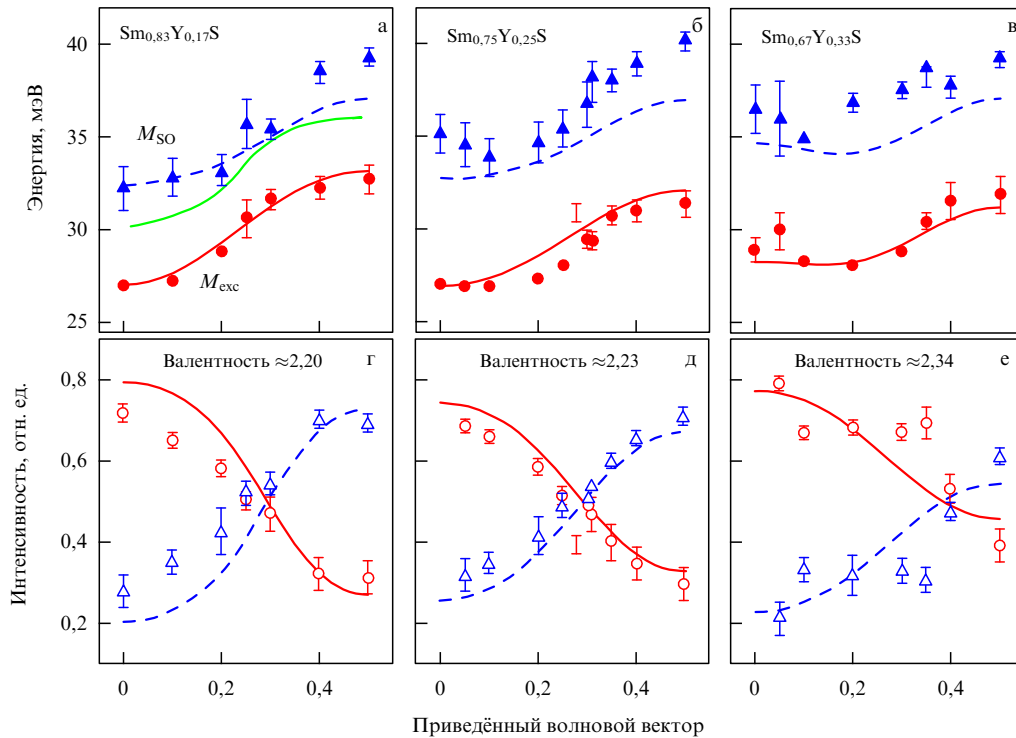


Рис. 13. Энергии (а–в) и интенсивности (г–е) магнитных мод для направления [111] в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ при x , равном 0,17 (а, г), 0,25 (б, д) и 0,33 (в, е). Кружки — резонансная мода (M_{exc}), треугольники — межмультиплетный переход (M_{SO}). Сплошная и штриховая кривые — результаты модельного расчёта из работы [69] с учётом обменного взаимодействия и межмодовой гибридизации. Светлая кривая на рис. а — дисперсия межмультиплетного перехода для SmS по результатам [83]. Измерения при $T \sim 10$ К.

В результате экспериментальных исследований ряда образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ с различным содержанием иттрия, $0,17 < x < 0,33$, оказалось [68, 69], что и исходное межмультиплетное возбуждение, и новая резонансная мода, характерная для ПВ-состояния, сохраняют дисперсионный характер, несмотря на существенное (0,2–0,4) отклонение валентности от исходной целочисленной (2+). Наблюдаемая дисперсия (рис. 13) может быть описана примерно теми же обменными константами, что и дисперсия исходного SmS . Однако между возбуждениями (межмультиплетным и резонансным) имеется достаточно сильное межмодовое взаимодействие, которое существенно влияет на зависимость их энергии и особенно интенсивности от волнового вектора в зоне Бриллюэна. Это однозначно свидетельствует о их симметричной идентичности, что явилось существенным аргументом при верификации экситонной модели ПВ, предложенной российскими теоретиками [53, 54] для самариевых систем.

Модель для описания ПВ-состояния на основе представлений об экситоне с конечным радиусом позволила объяснить с единых позиций основную часть эффектов, наблюдаемых как в динамике решётки (из-за наличия зарядовых флуктуаций и их вклада в электрон-фононное взаимодействие), так и в магнитной подсистеме. Спектр последней определяется f -электронными возбуждениями, не сопровождающимися переносом заряда, а обусловленными спиновыми и орбитальными степенями свободы. В рамках этой модели предполагается, что на каждом ионе формируется основное (g) состояние, квантово-механически смешанное из двух конфигураций, соответствующих: 1) полной локализации слабо связанного электрона, 2) его делокализованному состоянию,

как видно из следующего выражения:

$$\alpha |f^6\rangle_{J=0} + (1 - \alpha^2)^{1/2} |f^5\mathbf{B}^f\rangle_{J=0} = \Psi_{J^g}^g, \quad (16)$$

где α определяет долю состояний Sm^{2+} , а \mathbf{B}^f описывает слабосвязанное ("экситонное") состояние f -электрона, локализованного около иона Sm .

Важно, что степень делокализации в представлении (16) определяется условиями гибридизации f -электрона с теми или иными состояниями электронной подсистемы кристалла и она не связана с полным уходом электрона, как это следует из подхода [47] (см. формулу (15)), из ближайшей окрестности данного иона. Таким образом, в результате гибридизации формируется экситонное состояние с конечным радиусом вблизи каждого РЗ-иона и слабосвязанный электрон оказывается распределённым между двумя ямами в двухямном потенциале, как показано на рис. 14. Первая яма соответствует локализации на f -оболочке, вторая — экситонному состоянию с промежуточным радиусом, соответствующие вероятности и определяют степень промежуточной валентности.

Полная волновая функция (16) нового ПВ-состояния имеет свой спектр возбуждений, принципиально содержащий два набора состояний, которые соответствуют либо перераспределению заряда (между экситонным и локализованным состояниями), либо только изменению взаимной ориентации спинового и орбитального моментов. Возбуждения первого типа отвечают за "зарядовые флуктуации" в смысле выражения (15) и проявляются в фононном спектре. Состояния второго типа определяют спектр магнитных возбуждений, в частности свойства "резонансной моды", по сути, переходов из истинного основного состояния Ψ^g (см. формулу (16))

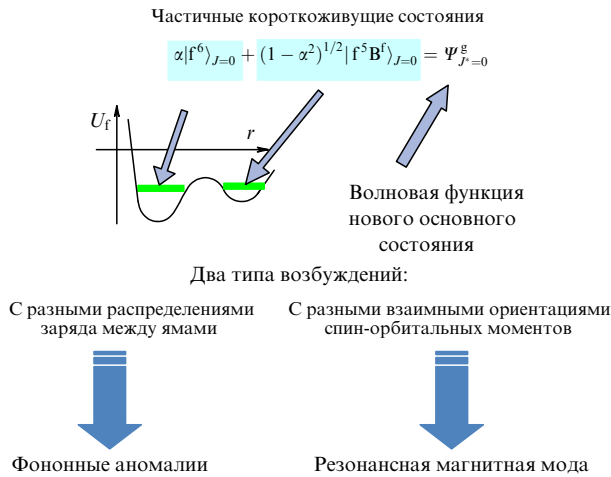


Рис. 14. Представление двухямого потенциала U_f для слабо связанного электрона f -оболочки самария, распределённого между двумя конфигурациями, f^5 и f^6 , в соответствии с экситонной моделью [54].

ПВ-иона (из $J^* = 0$) на первое возбуждённое состояние, отличающееся взаимной ориентацией спинового и орбитального моментов ($J^* = 1$). Поскольку оба эти состояния являются состояниями полной (истинной) волновой функции, они обладают, соответственно, большим временем жизни (отсюда, в частности, следует малая ширина резонансной моды). При этом степень делокализации электрона $1 - \alpha^2$, т.е. вероятность его нахождения во внешней яме (см. рис. 14), определяет степень понижения энергии спин-орбитального возбуждения $J^* = 0 \rightarrow J^* = 1$ по отношению к энергии возбуждения 36 мэВ для полностью локализованной конфигурации ($\alpha = 1$), соответствующей f^6 .

В связи с ограниченностью объёма обзора мы не можем здесь подробно обсудить многие весьма интересные детали этого подхода. Отметим лишь, что на основе экситонной модели удалось объяснить и количественно описать аномалии электрон-фононного взаимодействия (подробнее см. обзор [79]) и зависимость энергии резонансной моды от валентности (см. рис. 12), а также качественно представить причины формирования аномального формфактора для неё. Позднее, опираясь на этот подход, удалось количественно описать дисперсию энергии и интенсивности магнитных возбуждений ("резонансной моды") и межмультиплетного возбуждения ($J = 0 \rightarrow J = 1$) в $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ [69]. Оказалось, что и новые результаты по европиевым системам также могут быть рассмотрены с обобщённых позиций этого представления (см. раздел 3.4.3).

Важно, что этот подход даёт более глубокое физическое объяснение явлений, которые изначально пытались представить с помощью простого символического уравнения (15). Также существенно, что данный подход сформулирован на основе детальных нейтронно-спектроскопических исследований.

Недавно в связи с появлением и развитием концепции "топологического изолятора" и интереса к свойствам SmB_6 как одного из возможных представителей этого класса систем были проведены нейтронно-спектроскопические измерения [84] на том же монокристалле SmB_6 с привлечением экспериментальных возможностей нового поколения времяпролётных нейтронных спектрометров. Приборы такого класса позволяют: во-первых, изучать монокристаллы (благодаря мультипиксельной детектирующей системе с большим телесным углом и пособытийной (time-event) системе регистрации нейтронов); во-вторых, максимально расширить диапазон передачи импульса (благодаря оптимизации соотношения энергии возбуждения и начальной энергии нейтронов при использовании широкоапертурного мультипиксельного детектора).

В результате удалось обнаружить важные свойства резонансной моды (14 мэВ, круто спадающий формфактор). На рисунке 15б приведены результаты измерений [84] в виде цветовой карты интенсивности в плоскости обратного пространства $[100]-[011]$, включающей в себя все три основных направления симметрии, и в дополнительном сегменте, включающем в себя точку X при $\mathbf{Q} = (0; 0,5; 1)$. На рисунке 15а представлены результаты

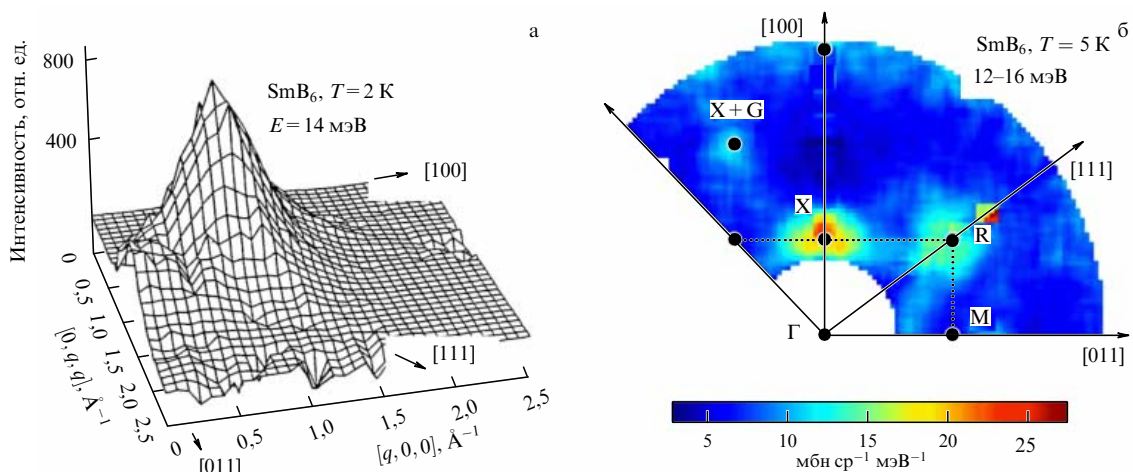


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Карты интенсивности для резонансной моды (14 мэВ) в импульсном пространстве первой и второй зон Бриллюэна для монокристалла SmB_6 при низкой температуре. (а) Детальный профиль по результатам измерения на трёхосном спектрометре 2Т [54] (Лаборатория Леона Бриллюэна, Сакле). (б) Цветовая карта интегральной интенсивности в области энергий 12–16 мэВ по результатам измерений [84] на времяпролётном спектрометре SEQUOIA в Окридждской национальной лаборатории (SNS, Oak Ridge National Laboratory). Видно наличие сигналов разной интенсивности в трёх точках импульсного пространства: X, X + G (G — вектор обратной решётки) и R. Область, выделенная белым круговым сектором, недоступна для измерений на этой энергии по кинематическим причинам.

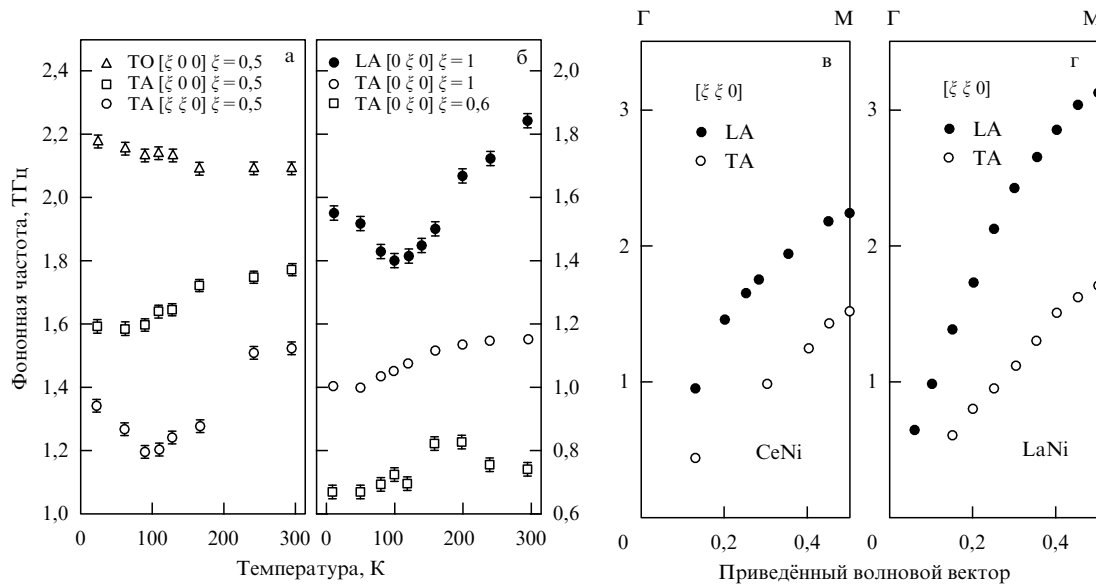


Рис. 16. (а, б) Энергии поперечных оптических (ТО), продольных акустических (ЛА) и поперечных акустических (ТА) фононов для CeNi в зависимости от температуры (из работы [76]) вблизи границы зоны Бриллюэна. (в, г) Энергии ЛА- и ТА-фононов в зависимости от приведённого волнового вектора при $T = 295$ К для CeNi и LaNi (из работы [75]).

предшествующей работы [62] также в виде детальной карты интенсивности, но только для окрестности вблизи R-точки ($\mathbf{Q} = (0,5; 0,5; 0,5)$, $|\mathbf{Q}| = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$) той же плоскости первой зоны Бриллюэна. Использование трёхосного спектрометра позволило детально исследовать \mathbf{Q} -зависимость формфактора и обнаружить сильную анизотропию 14-мэВ-ного возбуждения, когда основная интенсивность сосредоточена вдоль направления [111], но в этих экспериментах точка X с $\mathbf{Q} = (0,5; 0; 0)$ оказалась недоступной для измерений.

Возможности нового времяпролётного спектрометра позволили обнаружить тот же сигнал дополнительно в двух точках X (граница зоны вдоль направлений типа [100]) первой и второй зоны, с интенсивностью, согласующейся с формфактором, т.е. с большей интенсивностью в точке X и существенно меньшей в точке X + G. Воспроизведение сигнала в разных зонах свидетельствует о наличии корреляционных эффектов. Этот новый экспериментальный результат можно рассматривать как указание на определённую важную роль зонных эффектов [84] в формировании резонансной моды, рассматриваемой в вышеприведённой модели [54] с чисто одноионных позиций.

Прежде чем завершить раздел, посвящённый физике ПВ-состояния, нельзя не упомянуть о результатах достаточно обширных исследований цериевой ПВ-системы — CeNi. Эти результаты ещё нуждаются в осмыслении и обобщении, многие из них фактически носят пионерский характер.

3.2.3. Смягчение фононов и спиновая щель в CeNi. Исследования CeNi (средняя валентность Ce — в пределах 3,10–3,15, в зависимости от температуры) заслуживают упоминания в настоящем обзоре ввиду ряда приоритетных результатов, представленных в работах [72, 73, 75, 77, 78].

1. Нам впервые удалось наблюдать отчётливое влияние ПВ-состояния на динамику кристаллической решётки для системы, содержащей церий. Ранее эффекты

такого рода не удавалось надёжно обнаружить и даже возникло мнение, что их отсутствие не является случайным, а представляет собой следствие принципиально гораздо более быстрых, чем спиновые, зарядовых флуктуаций для ПВ-состояния Ce [85]. Предполагалось, что для этих систем фактически реализуется квазиadiaбатическое приближение на энергии зарядовых флуктуаций, вследствие чего частоты зарядовых флуктуаций оказываются за пределами фононного спектра, $\hbar\omega_{el} \gg \hbar\omega_{ph}$ (там же обосновывалось, что для Sm это не так — спиновые и зарядовые флуктуации для него имеют одинаковый масштаб), и поэтому нет воздействия на фононы.

Наши измерения дисперсии акустических и нижних оптических фононов (всего в этой низкосимметричной системе должно быть 12 невырожденных фононных ветвей), выполненные на монокристаллах CeNi в широком диапазоне температур, однозначно продемонстрировали [75, 78], в отличие от измерений на "соседях" — монокристаллах LaNi и PrNi, аномальное смягчение и аномальную температурную зависимость ряда фононных мод. Некоторые результаты приведены на рис. 16, где наблюдаются эффекты существенного (до 20 %) смягчения продольных фононных мод на границе зоны Бриллюэна, по сравнению с таковым в структурном аналоге LaNi, а также температурные аномалии для этих граничных фононов в CeNi. Тем самым были опровергнуты предположения об исключительности самариевых систем.

2. В спектре магнитных возбуждений CeNi было обнаружено⁹ формирование спиновой щели [72, 86] при температурах ниже 100 К. При этом металлические свойства данного соединения сохраняются при понижении температуры вплоть до самых низких значений, тогда как в достаточно известных к тому времени

⁹ Эксперименты проводились на поли- и монокристаллах, изготовленных на основе слабо рассеивающего нейтроны изотопа ^{60}Ni , чтобы минимизировать фононный вклад в измеряемый спектр.

системах, именуемых в литературе кондо-изоляторами (Kondo-insulators), спиновая щель формировалась на фоне перехода металл–диэлектрик и (согласно модельным представлениям) в связи с ним. Щель в спектре магнитного рассеяния нейтронов на CeNi, масштабом до 30 мэВ, существует в области сравнительно низких температур (менее 100 К), и при дальнейшем повышении температуры в спектре начинает доминировать широкое квазиупругое рассеяние ($\Gamma/2 \sim 15\text{--}20$ мэВ). Некоторые результаты измерений представлены на рис. 17.

Такое поведение магнитного отклика в целом весьма типично для кондо-изоляторов (см. раздел 3.3). При этом валентность Ce в CeNi (около +3,12 при $T = 80$ К) достаточно сильно отклоняется от целочисленной во всём диапазоне исследованных температур, что характерно для промежуточновалентного состояния. В работе [72] исследовано влияние "отрицательного" химического давления, т.е. увеличения расстояния между ионами в кристаллической решётке CeNi при замещении церия немагнитным изоэлектронным лантаном, на структуру магнитного спектра. Известно [87], что возрастание концентрации La приводит к уменьшению валентности Ce и переходу к кондо-режиму для составов с отношением Ce/La ~ 1 . Оказалось, что при повышении концентрации La до 0,6 происходит подавление щели и в низкотемпературном спектре присутствуют как неупругая, так и квазиупругая компоненты. Дальнейшее возрастание концентрации La приводит к формированию структуры спектра, близкой к типичной для кондо-систем, т.е. с явными неупругими пиками, аналогичными возбуждениям между уровнями КЭП (см. раздел 3.1). Таким образом, на основе системы CeNi экспериментально удалось реализовать переход от спектра с большой (не менее 30 мэВ) спиновой щелью и широким квазиупругим сигналом при температурах свыше 100 К к спектру с доминирующими одноузельными эффектами, определяемыми кристаллическим полем¹⁰. Ранее переход такого рода был реализован лишь менее прямым способом — посредством замены второго компонента в бинарном интерметаллиде — на последовательности соединений CeIn₃–CeSn₃ [88].

3. Как показали детальные эксперименты на монокристалле [77], при низких температурах в области щели наблюдались два сравнительно узких пика в диапазоне энергий 20–37 мэВ с сильной q -зависимостью интенсивности и относительно небольшой дисперсией энергии (рис. 18). По мере повышения температуры эти пики теряли интенсивность и исчезали вместе со щелью [86]. Их существование предполагалось ещё на основе анализа первых экспериментов на поликристаллах (два пика показаны на рис. 17 сплошными кривыми), но систематические исследования монокристалла позволили идентифицировать их однозначно. Эти пики можно рассматривать как специфическое проявление возбуждения типа резонансной моды, при этом то, что их два, а не один, может быть объяснено, например, если рассматривать

¹⁰ В этом состоит одно из существенных отличий реакции магнитного спектра CeNi на замещение Ce атомами La в Ce(La)Ni от влияния немагнитных примесей на магнитный спектр типичного кондо-изолятора YbB₁₂, в котором спиновая щель практически не изменяется при повышении концентраций La вплоть до высоких значений (более 0,5) в РЗ-подрешётке (см. ниже).

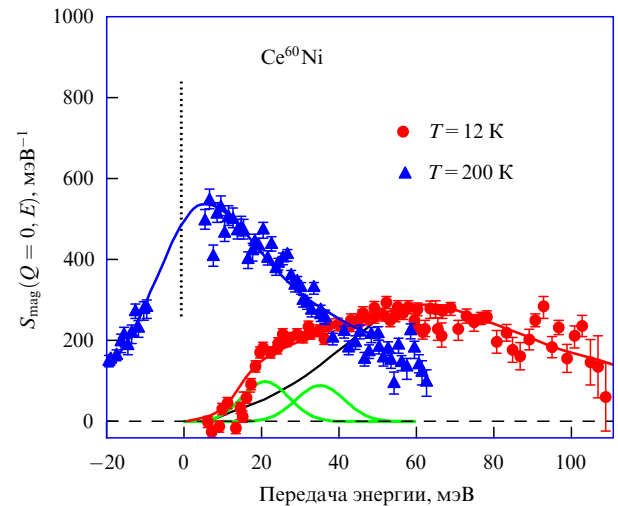


Рис. 17. Магнитная составляющая спектральной функции для CeNi (из работы [72]). Кривыми показаны результаты подгонки лоренцианами (чисто квазиупругое рассеяние при $T = 200$ К). Область упругой линии от ядерного рассеяния исключена из спектра.

структуру спектра возбуждений с тех же позиций, что и для наведённого магнетика PrNi, т.е. исходя из наличия двух взаимодействующих магнитных ионов в примитивной ячейке.

Измерения образцов CeNi с введённой в РЗ-подрешётку немагнитной примесью замещения (La), в частности монокристалла Ce_{0,85}La_{0,15}Ni [78], показали, что нарушение когерентности магнитной подрешётки существенно влияет на характер спектра возбуждений и другие свойства, прежде всего на температурную эволюцию фононных частот, и, вполне возможно, что в этом определённую роль играет магнитовибрационное взаимодействие. Также были детально исследованы температурные эффекты для параметров кристаллической решётки, межионных расстояний и валентности во взаимосвязи со структурой магнитного щелевого спектра CeNi [86]. Сделан вывод о наличии в CeNi корреляционных эффектов, влияющих на температурную зависимость этих параметров в области температур ниже 150 К. Таким образом, можно предполагать, что в исследуемой ПВ-системе (валентность 3,10–3,15, а это немало для церия) проявляются кооперативные эффекты, возможно, того же происхождения, что и проявившиеся в PrNi (как первопричина наведённого магнетизма), аналогичные наблюдаемым в Sm(Y)S.

В целом, следует отметить, что CeNi, наряду с YbAl₃, EuCu₂Si₂ (см. раздел 3.4.3) и, вероятно, некоторыми другими системами, можно отнести к валентно-нестабильным металлам со спин-щелевым основным состоянием. Этим они отличаются от кондо-изоляторов, т.е. систем, в которых формирование спиновой щели тесно связано с переходом металл–диэлектрик. Несмотря на достаточно большой объём полученной экспериментальной информации, нам не удалось однозначно связать физические особенности спектральных характеристик CeNi с какими-либо из известных нам теоретических подходов. Поэтому дальнейшие эксперименты были отложены до появления адекватных моделей, необходимых для целенаправленной концентрации экспериментальных усилий.

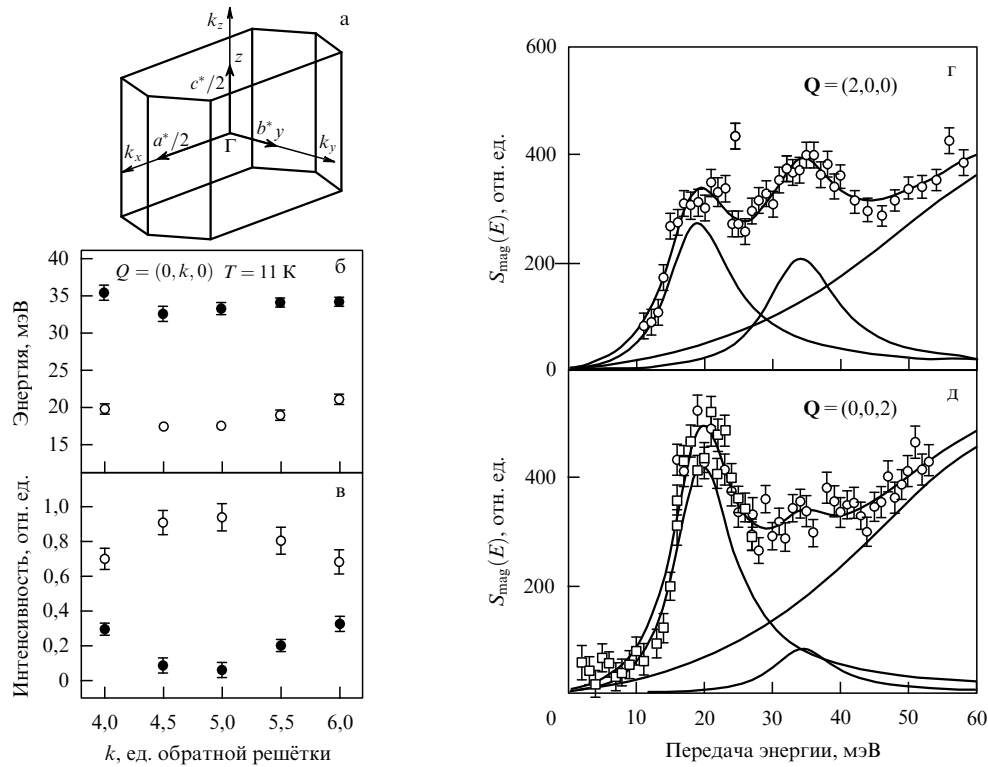


Рис. 18. Некоторые результаты исследования магнитного рассеяния нейтронов на монокристалле CeNi на трёхосном спектрометре [77] при $T = 11$ К. Схематическое изображение зоны Бриллюэна (а), дисперсия энергии (б) и интенсивности (в) двух пиков вблизи края щели и результаты проведённого сканирования в точках импульсного пространства, соответствующих центрам различных зон Бриллюэна (г, д). Кривыми показаны результаты подгонки тремя лоренцианами.

3.3. Кондо-изоляторы: "классический" пример YbV₁₂

Как упоминалось выше, среди ПВ-систем существуют такие, в которых реализуется совмещённый переход металл–диэлектрик и магнетик–немагнетик при понижении температуры в условиях f-электронной нестабильности. "Классический" пример такого поведения даёт одна из наиболее подробно исследованных систем этого класса — соединение YbV₁₂. На рисунке 19 приведены

зависимости изменения эффективного числа носителей заряда

$$N_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{m^*} \propto \int \sigma(\omega, T) d\omega - \int \sigma(\omega, T = 300 \text{ К}) d\omega$$

и величины эффективного статического магнитного момента $\mu_{\text{eff}} \propto \sqrt{\chi(T)T}$ от температуры, рассчитанные по соответствующим экспериментальным зависимостям динамической проводимости [89] и магнитной восприимчивости [90]. Видно, что подавление обеих величин по мере понижения температуры происходит схожим образом, что свидетельствует об одновременном открытии зарядовой [89] и спиновой [91] щелей, происходящем на фоне валентности 2,95(5), слабо отличающейся от целочисленной.

Исторически класс систем с подобными свойствами получил общее название "кондо-изоляторы", хотя дальнейшие исследования показали, что по физическим основам наблюдаемого эффекта они могут существенно различаться между собой и не иметь прямого отношения к эффекту Кондо. Тем не менее во многих тематических обзорах [92–94] к этой категории относят группы соединений на основе Ce, U, Sm и Yb, в частности SmB₆, SmS (ПВ-фаза), и многие цериевые и урановые системы.

Первые результаты нейтронно-спектроскопических экспериментов на поликристаллических образцах типичного кондо-изолятора YbV₁₂ (гранцентрированная кубическая (ГЦК) кристаллическая структура типа Fm3m) были опубликованы двумя независимыми группами — в 1998 г. [95] и 1999 г. [91], что позволило опираться на достоверную исходную информацию в дальнейших работах. В течение ряда последних лет мы провели ком-

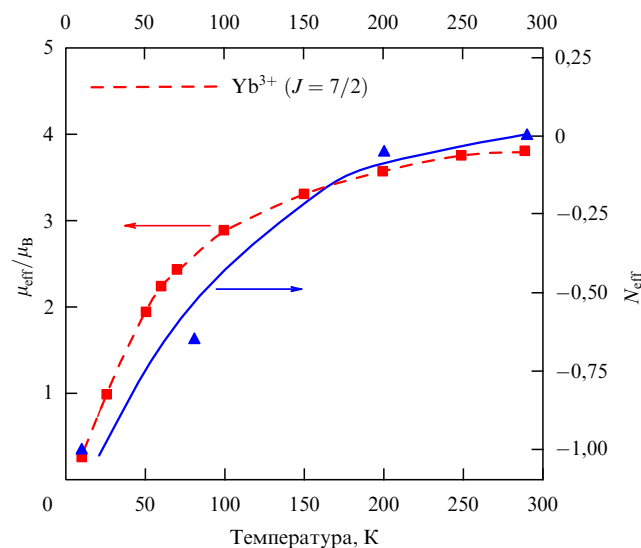


Рис. 19. Экспериментальные температурные зависимости эффективного магнитного момента на ионе Yb μ_{eff} и изменения эффективного числа носителей заряда N_{eff} в YbV₁₂.

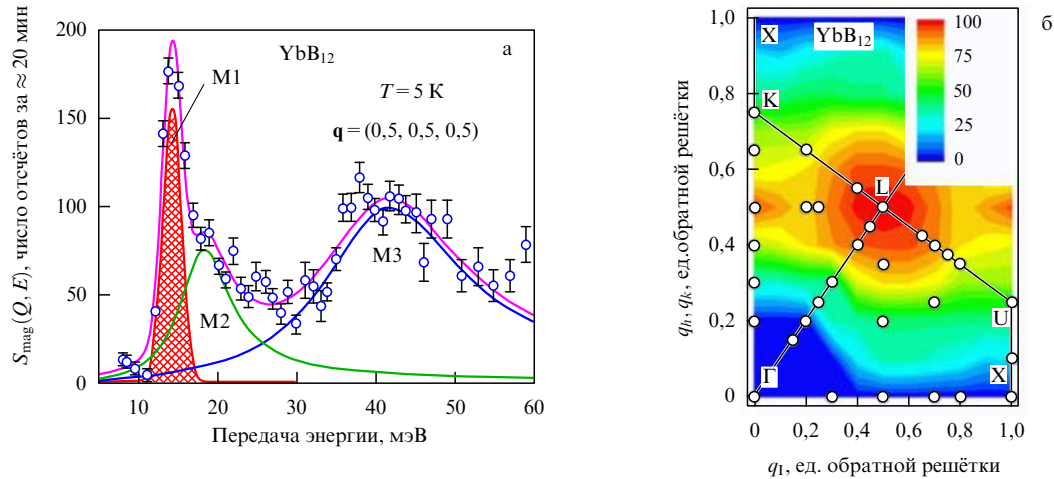


Рис. 20. (а) Спектр магнитных возбуждений для YbB_{12} , измеренный с использованием поляризованных нейтронов на монокристалле при $T = 5 \text{ K}$, $\mathbf{q} = (0,5; 0,5; 0,5)$ (точка L в направлении (ζ, ζ, ζ) на границе зоны Бриллюэна). Кружки — эксперимент, кривые — расчёт (подгонка тремя спектральными компонентами). Заштрихованная область — резонансная мода. (б) Карта интенсивности (в относительных единицах) при $T = 5 \text{ K}$ для пика при энергии 15 мэВ в плоскости одного сегмента зоны Бриллюэна. Кружки соответствуют точкам в \mathbf{q} -пространстве, где были измерены соответствующие спектры (так же, как и в случае рис. а). (Из работы [100].)

плексное исследование решёточных и магнитных возбуждений, как коллективных, так и одноузельных, в этой системе, уделяя значительное внимание воздействию на спектр возбуждений таких факторов, как нарушение когерентности в РЗ-подрешётке и электронное допирование [96–105]. Эти воздействия необходимы для того, чтобы наиболее чётко определить круг и особенности взаимодействий, ответственных за формирование особых свойств кондо-изолятора. Остановимся кратко на основных результатах этих работ.

3.3.1. Магнитные возбуждения. Результаты экспериментов на порошках и монокристаллах, в том числе с использованием поляризованных нейтронов [98–100], позволили надёжно установить структуру и характер температурной эволюции магнитного спектра YbB_{12} . Последнее важно в связи с вопросом о природе перехода магнитный металл – немагнитный узкощелевой диэлектрик, реализующегося в этом соединении.

Спектр магнитных возбуждений из основного состояния YbB_{12} представляет собой совокупность дисперсионных возбуждений (рис. 20), два из которых, с максимумами при энергиях 40 и 20 мэВ (M3 и M2), имеют заметную собственную ширину ($\Gamma \approx 5\text{--}10 \text{ мэВ}$), а третий, при энергии 15 мэВ, имеющий, напротив, исчезающе малую ширину, локализован в q -пространстве вблизи оси $(q, 1/2, 1/2)$ с максимумом в точке $(q = 1/2, 1/2, 1/2)$, т.е. в L-точке зоны Бриллюэна [98, 99]. На неё же приходится представление об антиферромагнитном характере корреляций (возможно, квазидвумерных), ответственных за характер q -зависимости параметров этого магнитного возбуждения.

Очевидно, что это 15-мэВ-ное возбуждение (M1) можно квалифицировать по совокупности признаков как резонансную моду. При этом очевидно, что эта мода оказывается в области спиновой щели, а два других возбуждения лежат выше её, т.е. масштаб щели примерно 20–25 мэВ. То, что в системе действительно формируется спиновая щель при низких температурах, подтверждается и отсутствием каких-либо признаков

квазиупругого рассеяния, которое всегда есть в тяжелофермионном режиме или обычном ПВ-режиме. Мы специально провели измерения с весьма высоким разрешением ($\approx 0,1 \text{ мэВ}$) [96] и обнаружили, что в области температур от 5–10 К до порядка 40–50 К в YbB_{12} нет признаков квазиупругого рассеяния. При превышении этой температуры оно появляется и быстро увеличивается по интенсивности до максимальной величины при $T \sim 100 \text{ K}$, причём ширина с момента появления сигнала при низкой температуре изменяется слабо и исходно является достаточно большой, порядка 15–18 мэВ (полная ширина на уровне половины амплитуды — FWHM).

Область температур 50–80 К, в которой возникает квазиупругий сигнал, соответствует области радикальной перестройки спектра неупругих возбуждений, показанной в интегральном виде на рис. 21. Перестройка происходит [99, 101] вследствие исчезновения всех трёх неупругих пиков и замещения их одним широким переходом при энергии порядка 22 мэВ (M_h [101]) и квазиупругим сигналом (рис. 22б), уже без какой-либо выраженной q -зависимости. Таким образом, спектр магнитных возбуждений при $T > 80 \text{ K}$ характеризуется квазиупругим и неупругим пиками одноузельного типа. Количественно он может быть интерпретирован на основе представлений о сильно демпфированном расщеплении в КЭП¹¹ для мультиплета $J = 7/2 \text{ Yb}^{3+}$, что соответствует свойствам кондо-режима, характерного для тяжелофермионных систем (см. раздел 3.1). Важно, что именно в этом температурном диапазоне осуществляется переход металл–изолятор и образуется (при понижении температуры) щель порядка 10 мэВ в спектре электронов проводимости.

Исследования с введением немагнитных изоэлектронных [97, 101] или неизоэлектронных (изменение d-электронной конфигурации) дефектов [102] (замещение Yb атомами Lu и Zr соответственно) позволили установить

¹¹ Масштаб расщепления в КЭП для Yb^{3+} , оценённый экспериментально, составляет порядка 12 мэВ по нейтронным измерениям примесного (10 %) иона Er^{3+} в YbB_{12} [97].

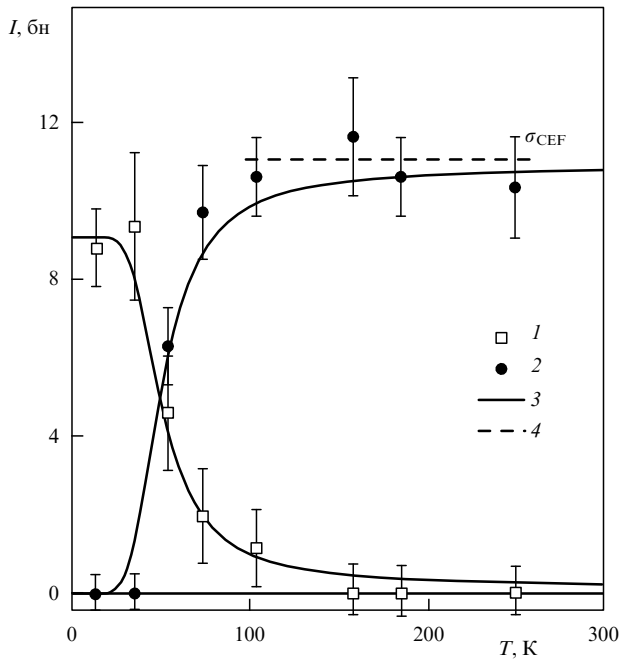


Рис. 21. Температурная зависимость парциальных вкладов (см. рис. 20 и 22) в интенсивность магнитного рассеяния нейтронов на YbB_{12} : 1 — низкотемпературный режим, сумма M_1 , M_2 и M_3 ; 2 — высокотемпературный режим: сумма M_h на энергии 22 мэВ (рис. 22б) и квазиупругого сигнала; 3 — результаты расчёта при предположении высокого вырождения d-состояний в зоне проводимости на основе представлений [106] об одноузельной природе спектра возбуждений; 4 — полная интенсивность магнитного рассеяния нейтронов на переходах между уровнями Yb^{3+} , расщеплёнными в кристаллическом поле. (Из работы [101].)

ряд важных обстоятельств. Так, нарушение когерентности (замещение Yb атомами Lu, вплоть до достижения значительной концентрации лютетия, более 50 % [101]) (рис. 22) наиболее существенно отражается в основном на резонансной моде, при этом практически не меняя щелевого характера низкотемпературного спектра и его трансформации по температуре. В то же время относительно небольшая (порядка 20 % [102]) примесь неизоэлектронного типа (Zr) приводит к частичному подавлению щели и к практически полному подавлению резонансной моды, а также к существенно более плавному, почти термодинамически равносному, переходу к высокотемпературному режиму. В области высоких ($T > 120$ K) температур спектры всех замещённых соединений и исходного YbB_{12} идентичны, как видно из рис. 22б.

Таким образом, в YbB_{12} осуществляется совместное формирование немагнитного, но кооперативного (дисперсия возбуждений!) основного состояния со своим специфическим спектром возбуждений, включая резонансную моду, спиновую и зарядовую щели. Щель при этом является скорее локальной, чем когерентной, по природе. То есть в основе формирования такого спектра возбуждений основного состояния должны лежать как локальные, так и кооперативные взаимодействия.

В одной из недавних работ [103] исследовалось влияние изоэлектронной, но магнитной примеси (ион Tm^{3+} с основным состоянием в КЭП — триплетом Γ_5 , несущим магнитный момент порядка $4,7 \mu_B$, что существенно превышает магнитный момент основного квартета Γ_8 для Yb^{3+} , имеющий величину порядка $2,2 \mu_B$). Оказалось, что

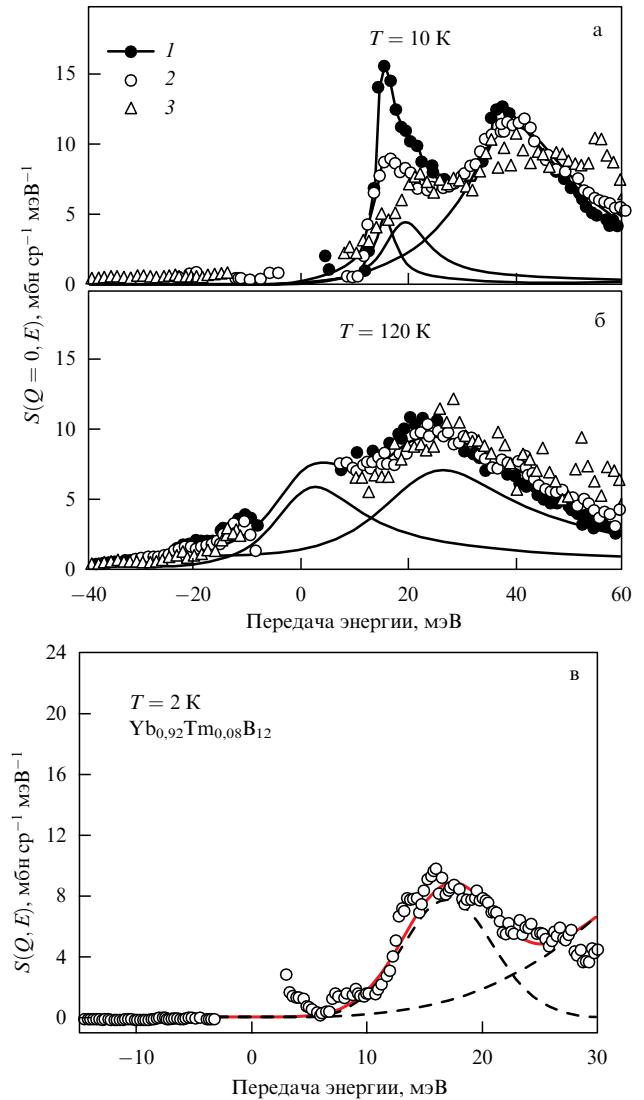


Рис. 22. Спектры магнитных возбуждений $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$, $x = 0$ (1), 0,25 (2), 0,75 (3) при температурах $T = 10$ K (а) и 120 K (б). Кривыми показаны результаты подгонки закона рассеяния лоренцианами (в том числе квазиупругим при $T = 120$ K) с учётом температурного фактора. (Из работы [101].) (в) Спектр магнитных возбуждений иона Yb в $\text{Yb}_{0,92}\text{Tm}_{0,08}\text{B}_{12}$ при температуре $T = 2$ K. Кривыми показаны результаты подгонки закона рассеяния лоренцианами при энергиях 18 и 40 мэВ с учётом температурного фактора (из работы [103]). Резонансная мода при энергиях 15 мэВ отсутствует (ср. с рис. а).

примесь туллия в количестве менее 10 % (рис. 22в) подавляет и резонансную моду, а также понижает температуру закрытия щели, а 15 % туллия приводят уже к частичному подавлению щели даже при температуре 2 K. Однако переход в высокотемпературный режим остаётся узким по температуре, как и в исходном YbB_{12} , в отличие от перехода в системе $(\text{YbZr})\text{B}_{12}$. Обнаруженный эффект подавления щели и резонансной моды магнитной изоэлектронной примесью может быть обусловлен формированием в РЗ-подрешётке магнитных дефектов, которые нарушают кооперативное состояние (кондовского типа) f-электронов иттербия и электронов проводимости. По-видимому, это наиболее радикальный способ нарушения условий формирования состояния кондо-изолятора вследствие своего рода "недокомпенсации" магнитных моментов локализованных f-электронов ионов иттербия.

Природа резонансной моды в YbV_{12} , очевидно, отлична от характерной для самариевых систем. Её форм-фактор в YbV_{12} соответствует стандартному f -электронному [96, 98], а q -зависимость и повторяемость в обратной решётке свидетельствуют о кооперативной природе возбуждения, обусловленной, как принято считать, обменным взаимодействием. В связи с этим было предложено несколько моделей, основанных как на рассмотрении баланса эффектов КЭП и обмена в условиях гибридизации [106] и на щелевой структуре спектра [107], так и на влиянии эффектов димеризации в магнитной подрешётке [108]. Относительно смены режимов в очень узком (если сравнить его с другими характерными величинами: энергией возбуждений, шириной квазиупругого пика) температурном диапазоне значимых идей пока не предложено, кроме предположения о существовании "скрытого параметра" (hidden parameter), благодаря которому происходит "переброс" системы из одного режима в другой.

3.3.2. Особенности динамики решётки. Ввиду возможности существования скрытого параметра, ответственного за столь резкий переход при понижении температуры от спин-флуктуационного, похожего на тяжелофермионный, режима к режиму со щелью и синглетным основным состоянием, представляет интерес поиск возможных аномалий в атомной динамике как одной из "внешних" подсистем, вероятно, связанных со спин-электронной.

Динамика кристаллической решётки была исследована экспериментально на уровне полного спектра фонной плотности состояний с разделением на парциальные (два типа атомов) составляющие с использованием развитого в Курчатовском институте метода "изотопного контраста". Были выполнены масштабные (хотя и спектрально ограниченные, до ~ 10 ТГц) исследования на уровне дисперсионных кривых [104]. На их основе проведены расчёты в рамках модели силовых констант. Это позволило установить сильную иерархичность взаимодействий $M-M$, $M-V$, $V-V$, т.е. тяжёлый ион M достаточно слабо связан в трёхмерном кластерном каркасе на основе кубооктаэдров V_{12} . Затем были осуществлены расчёты *ab initio* динамики решётки [109] в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory — DFT) и приближения локальной плотности (Local-Density Approximation — LDA), продемонстрировавшие сильные и слабые стороны этого подхода, в частности, практически идеально была воспроизведена плотность состояний в области борных частот, чего нельзя сказать о колебаниях R_3 -иона.

Каких-либо температурных аномалий в энергии фонных ветвей экспериментально обнаружено не было. Однако при детальном изучении акустических фононов [105], имеющих вблизи границы зоны Бриллюэна энергию порядка 15 мэВ (т.е. близкую к 15-мэВ-ной резонансной моде и 20-мэВ-ному "надщелевому" магнитному пику), было обнаружено необычное температурное поведение их интенсивности. Оно характерно для определённых областей значений волнового вектора (преимущественно вблизи границы зоны) и определённых поляризации, выделенных по идентичности с симметрией магнитных дипольных возбуждений.

Этот эффект свидетельствует о существовании определённого взаимодействия между магнитной и фонной подсистемами и служит указанием на возможную роль

фонной подсистемы в формировании основного состояния. Интересно, что наблюдается не перенормировка частот, а перенормировка интенсивностей, что в наиболее обобщённом виде проиллюстрировано в обзоре [79] (см. там рис. 20). Возможно, что это является формой проявления гибридизации мод в условиях иерархичных межзонных взаимодействий в многокомпонентной системе с высокой кристаллической симметрией. Эти вопросы обсуждаются, в частности, в обзоре [79], посвящённом особенностям динамики решётки боридов.

На примере YbV_{12} видно, что нейтронные спектроскопические исследования кондо-изолятора и других систем в их углублённом и комплексном варианте, а также в совокупности с использованием других методов позволяют получить достаточно неожиданные и нетривиальные результаты, позволяющие определить направления развития теоретических моделей в области физики СКЭС.

3.4. Дальний магнитный порядок в тяжелофермионных и промежуточновалентных системах

В подавляющем большинстве случаев дальний магнитный порядок (ДМП) в R_3 -соединениях обусловлен наличием локализованных магнитных моментов на R_3 -ионах. Исключением из этого ряда являются оксидные соединения с переходными металлами, некоторые ферропниктиды и феррохалькогениды, ставшие предметом активных исследований в последнее десятилетие ввиду их сверхпроводимости с достаточно высокими критическими температурами [110, 111], а также некоторые немногочисленные интерметаллические соединения.

Таким образом, в большинстве случаев под ДМП интерметаллических R_3 -соединений подразумевается пространственно упорядоченное когерентное состояние хорошо определённых магнитных моментов со спектром возбуждений магнетонного типа.

Казалось бы, нарушение "идеальности" состояния локализованного момента f -оболочки, т.е. появление гибридизации с зонными состояниями и, как следствие, спиновых флуктуаций (см. разделы 3.1, 3.2), в дополнение к обычным для R_3 -интерметаллидов эффектам кристаллического поля, должно легко разрушать ДМП как пространственно-когерентное состояние хорошо определённых магнитных моментов. Очевидным основанием для такого представления служит то, что температуры упорядочения обычно невысоки и соизмеримы с типичной температурой Кондо (T_K). В большинстве случаев это так и есть: тяжелофермионные системы (CeAl_3 , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 и т.д.), промежуточновалентные (CePd_3 , CeNi и т.д.), кондо-изоляторы ($\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$, YbV_{12} , SmV_6 и т.п.) имеют немагнитное основное состояние, часто рассматриваемое как аналог немагнитного синглета.

Тем не менее к настоящему времени известно о ряде исключений из этого общего представления, которые весьма интересны с точки зрения анализа "экзотических" условий возникновения дальнего магнитного порядка. Ниже мы рассмотрим некоторые варианты конкуренции и сосуществования ДМП и спиновых флуктуаций.

3.4.1. Магнитное упорядочение в тяжелофермионных системах. Для ряда редкоземельных интерметаллических соединений, в основном базирующихся на церии (Ce) и в меньшей степени на иттербии (Yb), относящихся преимущественно к структурам типа REM_2X_2 (далее

структуры 1–2–2), экспериментально был обнаружен переход из тяжелофермионной фазы в магнитоупорядоченную, как правило, антиферромагнитного типа. Фактически это означало, что при понижении температуры наблюдались характерные признаки тяжелофермионного состояния, т.е. логарифмическое возрастание электросопротивления, достаточно большая константа Зоммерфельда в теплоёмкости, но по достижении некоторой температуры (температуры Нееля T_N) величиной от нескольких кельвинов до примерно 10 К происходил фазовый переход в состояние с антиферромагнитным ДМП.

Цериевые и иттербиевые кондо-системы могут рассматриваться как "зеркальные" аналоги с точки зрения f -электронной нестабильности, так как в первом случае на оболочке есть один слабосвязанный электрон, а во втором — одна слабосвязанная дырка. Примеры таких систем: CeCu_2Ge_2 ($T_K \sim 8$ К, $T_N \sim 4$ К), CeAg_2Ge_2 ($T_K \sim 3$ К, $T_N \sim 7$ К), CeAg_2Si_2 ($T_K \sim 5$ К, $T_N \sim 10$ К) [112], CePd_2Si_2 ($T_K \sim 9$ К, $T_N \sim 10$ К) [113] — и ряд других соединений на основе иттербия: YbAuCu_4 ($T_N = 0,6$ К), YbPdCu_4 ($T_N = 0,8$ К), YbBe_{13} ($T_N = 1,3$ К), YbPd ($T_N = 0,5$ К) [48, 114]. Урановые соединения, такие как U_2Zn_{17} , URu_2Si_2 , являются яркими представителями актинидных тяжелофермионных систем с антиферромагнитным порядком [115], а в последнем случае и с последовательным переходом сверхпроводящим переходом ($T_N \sim 17$ К, температура сверхпроводящего перехода $T_c = 1,2$ К при большой величине постоянной Зоммерфельда (для $T > T_N$), 180 мДж моль $^{-1}$ К $^{-2}$).

Для ряда этих и других соединений были выполнены детальные исследования спектра магнитных возбуждений с помощью неупругого рассеяния нейтронов [48, 112–117]. Они позволили достаточно детально представить особенности спектра магнитных возбуждений, характерные для концентрированных кондо-систем, систематику квазиупругого рассеяния в зависимости от температуры вблизи и после перехода в упорядоченное состояние и в конечном счёте связать эти результаты с обобщённой фазовой диаграммой на основе представлений С. Дониаха (S. Doniach) [118]. Остановимся более подробно на цериевых соединениях, для которых основные результаты нейтронных исследований представлены в работах [112, 113, 116, 117].

Нейтронная спектроскопия позволяет проанализировать две области спектра возбуждений: возбуждения, связанные с переходами между подуровнями основного J -мультиплета, и возбуждения, связанные с нижним состоянием этого мультиплета (результат расщепления в КЭП) и обусловленные спиновыми флуктуациями. В последнем случае масштаб энергии флуктуаций существенно превышает релаксационное уширение стабильного состояния магнитного момента, описываемое так называемым законом Коринги ($\Gamma \sim (0,1–0,01) k_B T$). Характерные экспериментальные результаты, полученные для систем 1–2–2 на основе Ce, приведены на рис. 23 [117] для неупругой части спектра и на рис. 24 [116] для температурной зависимости ширин квазиупругого пика.

В неупругой части спектра (см. рис. 23) наблюдаются весьма широкие пики в спектральной функции (по сравнению с таковыми в обычной картине для РЗ-ионов со стабильными f -электронными состояниями, расщеплёнными на подуровни кристаллическим полем). Спектры такого вида характерны для парамагнитных тяжелофер-

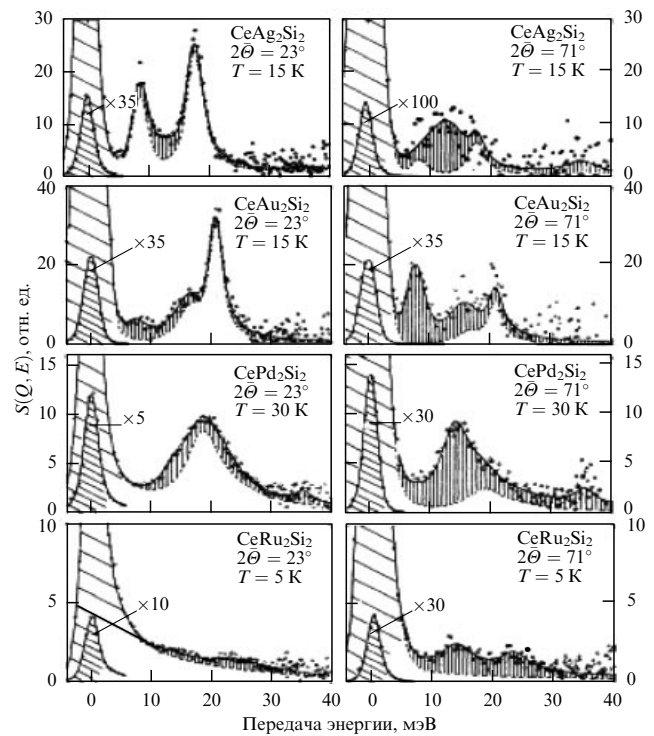


Рис. 23. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на соединениях CeX_2Si_2 ($X = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Ru}$) под малыми ($13^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$) и большими ($68^\circ \leq 2\theta \leq 74^\circ$) углами рассеяния. Косой штриховкой выделена область упругого некогерентного пика от ядерного рассеяния. Вертикальная штриховка обозначает вклад от рассеяния на фонах. Незаштрихованная область под ней даёт магнитную составляющую спектральной функции. Сплошные кривые — результаты подгонки с учётом расщепления в кристаллическом поле (для $X = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$). Для Ru показано, что наблюдается чисто квазиупругий сигнал. (Из работы [117].)

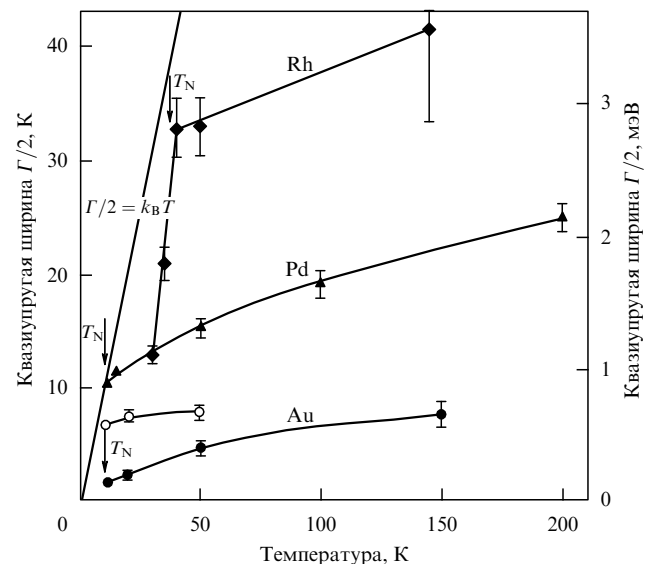


Рис. 24. Зависимость ширины квазиупругой линии в спектре рассеяния нейтронов от температуры образца для CeAu_2Si_2 (тёмные кружки — подгонка лоренцианом, светлые кружки — подгонка гауссианом), CePd_2Si_2 (треугольники) и для CeRh_2Si_2 (ромбы). Стрелками обозначены температуры Нееля. Линии проведены на глаз. Линия $\Gamma/2 = k_B T$ показывает максимально возможную для тепловой релаксации ширину. (Из работы [116].)

мионных систем (ТФ), таких как CeAl_3 , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 (см. раздел 3.1), и они обычно ассоциируются с сильно демпфированными за счёт спиновых флуктуаций возбуждениями для расщеплённых в КЭП состояний.

Ширина квазиупругого сигнала (см. рис. 24) в области температур выше температуры магнитного упорядочения также соответствует как по величине, так и по характеру температурной зависимости типичному поведению для ТФ-систем на основе Се. С понижением температуры при приближении к температуре Нееля отмечается изменение формы квазиупругой линии вследствие появления составляющей типа гауссиана, предположительно из-за флуктуаций, предшествующих установлению ДМП. Однако при температурах ниже T_N ширина начинает резко убывать и не пересекает линию $\Gamma/2 = k_B T$, соответствующую пределу тепловой релаксации. В этом заключается существенное отличие от парамагнитных ТФ-систем, в которых величина $\Gamma_{QE}/2 = k_B T_{sf}(T)$ выходит на константу порядка $T_{sf} = T_K$, преодолевая тепловой предел по мере понижения температуры. Интенсивность квазиупругого сигнала также резко убывает и, по всей видимости, вместо квазиупругого пика спектр в области малых энергий (до 3 мэВ) и низких температур (менее 2 К) обусловлен мягкими магнными возбуждениями.

В работе [116] предлагается интерпретация наблюдаемой для ряда вышеприведённых цериевых систем совокупности свойств на основе идеи работы [118] о конкуренции межйонного взаимодействия типа РККИ и рассеяния электронов проводимости на f-электронах, иллюстрируемая на рис. 25.

Зависимость T_K от J_{sf} (J на рис. 25) носит экспоненциальный характер, а для T_{RKKY} закон является квадратичным [42], как показано соответствующими штриховыми кривыми на рис. 25. В результате по мере возрастания J_{sf} режим основного состояния с ДМП должен сменяться спин-флуктуационным режимом (кондо-рассеяние). Оценки величины J_{sf} позволяют [116] расположить рассматриваемые системы CeM_2Si_2 ($M = \text{Au}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}$) в определённой последовательности на данной

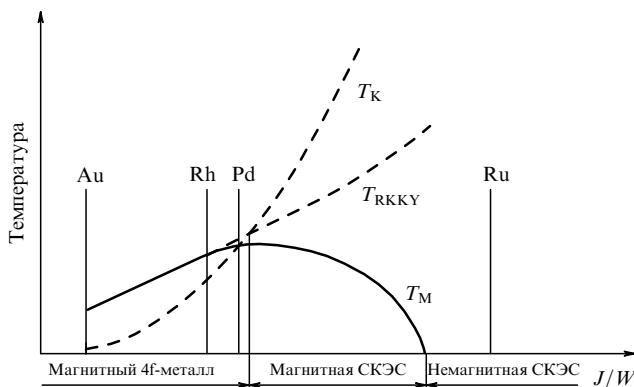


Рис. 25. Классификация концентрированных кондо-систем по отношению между двумя характерными взаимодействиями (косвенным обменным и кондовским), определяемыми температурами T_{RKKY} и T_K (штриховые кривые). T_M (сплошная кривая) соответствует температуре магнитного перехода (здесь $T_M = T_N$), J — обменный интеграл (входит в определение T_{RKKY} и T_K) между 4f-электронами и электронами проводимости, W — масштабный множитель. Вертикальными отрезками указаны оценки величины параметра J/W для CeM_2Si_2 -систем ($M = \text{Au}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}$). (Из работы [116].)

диаграмме вблизи точки пересечения зависимостей T_K и T_{RKKY} . Наблюдается согласие их экспериментальных характеристик и теоретической кривой для T_M , в смысле перехода из области основного состояния с ДМП к спин-флуктуационному режиму. Авторы [116] отмечают, что полученное из данных нейтронной дифракции уменьшение упорядоченного магнитного момента по отношению к моменту свободного иона как раз и объясняется сочетанием эффектов кристаллического поля и эффекта Кондо.

Необходимо отметить, что ТФ-состояние для систем на основе Се или Yb обычно связано с очень небольшим отклонением валентности от целочисленной. Это подтверждается многочисленными измерениями рентгеновских спектров L_3 -края и обычно рассматривается как необходимое условие применения теории возмущений при рассмотрении эффектов гибридизации в кондо-режиме. Усиление гибридизации приводит к приближению f-уровня к энергии Ферми и, соответственно, к усилению зарядовой нестабильности, т.е. к существенному отклонению валентности от целочисленной. В системах такого типа при низких температурах ДМП не реализуется из-за быстрых спиновых флуктуаций с энергией порядка 10^2 К, что и определяет характер спектра магнитного отклика таких систем. Однако имеются исключения и из этого "правила", о которых речь пойдёт ниже.

3.4.2. Магнитный порядок в промежуточновалентном TmSe. Первым экспериментально обнаруженным в 1980-х годах примером сочетания "сильной" f-электронной нестабильности и ДМП является полупроводниковое соединение TmSe со структурой каменной соли. В этом материале валентность Tm далека от целочисленной ($v \approx 2,58$) и почти не зависит от температуры, но при температурах, меньших $T_N = 3,45$ К для образца стехиометрического состава устанавливается магнитный порядок типа АФМ-1 [119–121] со сравнительно малым (по сравнению с магнитным моментом Tm^{2+} или Tm^{3+} (см. ниже)) магнитным моментом — $(1,7 \pm 0,2) \mu_B$. Существенным обстоятельством, которое рассматривается как ключевое для реализации ДМП в условиях "сильной" промежуточной валентности, является наличие для каждой из конкурирующих электронных конфигураций магнитного момента m_{eff} : для Tm^{2+} ($4f^{13}, {}^2F_{7/2}$) $m_{\text{eff}} = 4,5 \mu_B$ и для Tm^{3+} ($4f^{12}, {}^3H_6$) $m_{\text{eff}} = 7,5 \mu_B$. Причём эффектами кристаллического поля, как показано в [122], можно пренебречь ввиду превышающей их по масштабу энергии валентных флуктуаций. Наличие магнитных моментов служит ключевым элементом ряда моделей [123–127], претендующих на объяснение свойств, в первую очередь спектра магнитных возбуждений, этого материала.

Спектр магнитных возбуждений TmSe достаточно необычен для промежуточновалентной системы прежде всего своей температурной эволюцией, исследованной в ряде работ [123, 128, 129], в которых использовались как поликристаллические, так и монокристаллические образцы. В широком диапазоне температур это типичный спектр ПВ-системы, определяемый достаточно широким ($\Gamma/2 = 6$ мэВ) квазиупругим сигналом (рис. 26).

При уменьшении температуры до значения ниже 100 К спектр радикально трансформируется. В нём появляется неупругая составляющая, энергия которой достигает 10 мэВ, а интенсивность постепенно увеличи-

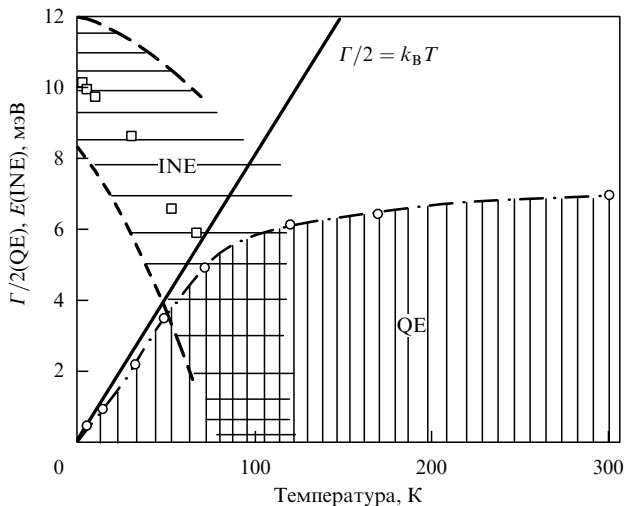


Рис. 26. Температурная зависимость ширины $\Gamma/2$ квазиупругого пика (полуширина на половине высоты, HWHM) (кружки) и энергии E неупругой линии (квадраты), её ширина обозначена полосой с горизонтальной штриховкой, ограниченной штриховыми кривыми, в нейтронном спектре TmSe. (Из работы [123].)

вается по мере понижения температуры, при этом ширина квазиупругого пика уменьшается, не превышая значения $\Gamma_{QE}/2 = k_B T$ при температурах вплоть до температуры упорядочения T_N , — при $T < T_N$ квазиупругий сигнал не детектируется, вместо него появляется слабый неупругий пик с энергией порядка 1 мэВ, связываемый авторами [123] с магнным возбуждением. Доминирующая при низких температурах в спектре неупругая составляющая локализуется вблизи энергии 10 мэВ, и при $T < 50$ К она уже обладает заметной дисперсией и модуляцией интенсивности с максимумом интенсивности и минимумом энергии вблизи границы зоны $Q = (q, 0, 0)$, где q — нечётное число (рис. 27). Выяснение природы этого возбуждения, имеющего кооперативный характер, рассматривалось как ключевой элемент для объяснения происхождения ДМП на фоне промежуточной валентности.

Дополнительные исследования на образцах с высокой степенью замещения Tm немагнитными Y и La, выполненные в [127], позволили однозначно показать, что происхождение собственно возбуждения является *одноионным*. Согласно с этим результатом модельные представления о связи неупругого возбуждения с валентными флуктуациями и магнитным упорядочением в основном состоянии, которые были развиты в работах [124–126], позволяют интерпретировать основное состояние как обусловленное *временной* когерентностью¹², возникающей между двумя конкурирующими электронными конфигурациями, каждая из которых несёт определённый магнитный момент. Как следует из экспериментальных данных [119, 120], упорядоченный магнитный момент оказывается в несколько раз меньшим магнитного момента в каждой из этих конфигураций.

Надо отметить, что Tm (а также Eu) имеет несколько электронов на f-оболочке, в отличие от Ce или Yb, которые в трёхвалентном состоянии имеют один электрон

¹² Исходно рассматривалась и альтернативная модель [130], предполагающая *пространственную* когерентность для описания неупругого пика, но она оказалась несовместимой с результатами [127].

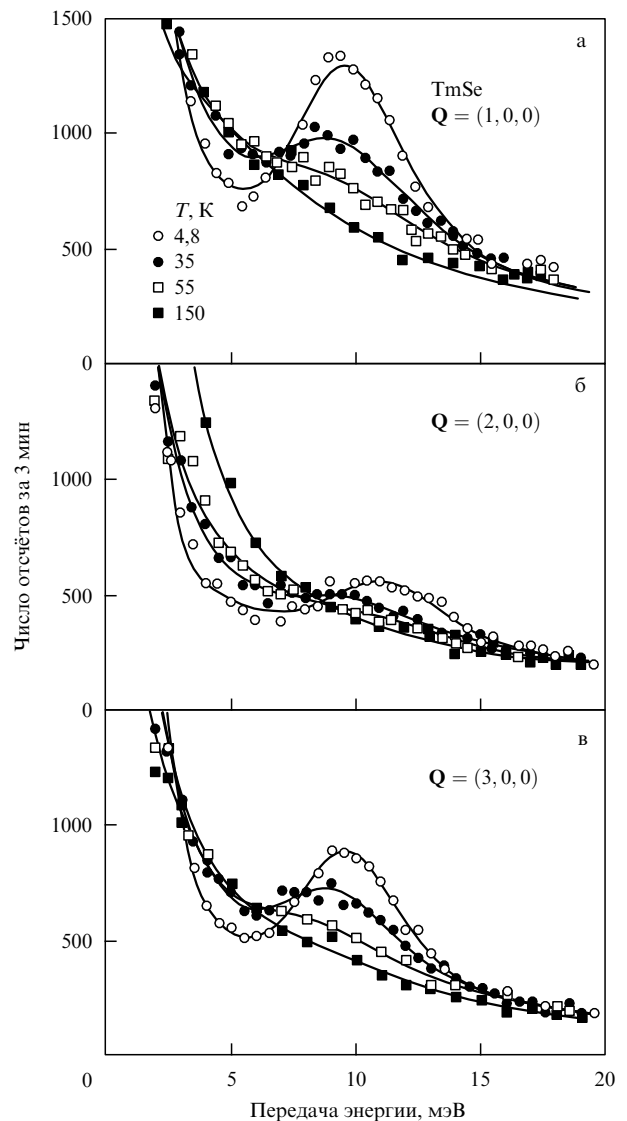


Рис. 27. Спектры неупругого рассеяния для монокристалла TmSe, измеренные на трёхосном спектрометре при $k_f = 3,88 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_f = 30,5$ мэВ) на границах и в центре кристаллической зоны Бриллюэна, $Q = (q, 0, 0)$: (а) $q = 1$, (б) $q = 2$, (в) $q = 3$. С возрастанием температуры интенсивность резко убывает, максимум интенсивности и минимум энергии приходятся на границу зоны. (Из работы [129].)

и, соответственно, одну дырку. Кроме того, единственные электроны в зоне проводимости для TmSe — это делокализовавшиеся в результате гибридизации с собственными d-состояниями f-электроны. Указанная особенность существенным образом отличает TmSe от других ПВ-систем с металлическим основным состоянием. Наличие в TmSe неупругого пика, весьма сходного по своим параметрам с резонансной модой, наблюдаемой в кондо-изоляторах, ПВ-системах (а также в высокотемпературных сверхпроводниках — купратах и ферропниктидах), позволяет рассматривать это возбуждение как общий признак сильнокоррелированных электронных систем, в которых есть спиновая или спиновая и зарядовая щели.

3.4.3. Антиферромагнитное упорядочение в промежуточно-валентных тройных интерметаллидах $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Примером металлической системы, сочетающей в себе характерные (и взаимоисключающие на первый взгляд!)

элементы свойств магнитоупорядоченного основного состояния вышерассмотренных тяжелофермионных и промежуточновалентных РЗ-соединений, служит ряд твёрдых растворов замещения на основе европия — $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Этот ряд относится к обширному структурному классу соединений тетрагональной симметрии ($I4/mmm$) типа ThCr_2Si_2 (или CeAl_2Ga_2), обозначенному здесь (см. раздел 3.4.1) как 1–2–2. В то же время результаты, полученные для этой системы, показывают недостаточность имеющихся на сегодняшний день теоретических моделей (см. раздел 3.4.2), предполагающих возможность описания сочетания ПВ-состояния с состоянием ДМП. Кратко остановимся на основных результатах исследования этого соединения методами нейтронной дифракции и спектроскопии, а также комплементарными спектроскопическими методами, которые подробно описаны в работах [131–135].

Ещё на начальной стадии исследований промежуточновалентного соединения EuCu_2Si_2 было обнаружено, что при замещении кремния германием в определённой области концентраций кремния ($x \sim 0,75$) реализуется основное состояние с признаками тяжелофермионного [136]. Детальное исследование термодинамических, магнитных и кинетических свойств полного ряда твёрдых растворов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, выполненное в [131], позволило авторам предложить вариант фазовой диаграммы для низкотемпературной области. Основной результат — наличие признаков магнитоупорядоченного основного состояния, предположительно антиферромагнитного типа, в широкой области концентрации ($0 < x \leq 0,65$) с максимальной $T_N \sim 14$ К, которое накладывалось на промежуточновалентное состояние Eu во всей области концентраций ^{13}x [137]. Кроме того, авторами [131] были получены однозначные свидетельства формирования тяжелофермионного основного состояния в области концентраций $0,7 < x < 0,8$. Дальнейшее возрастание концентрации кремния, вплоть до полного замещения им германия, как показали наши результаты [132, 138], формировало низкотемпературное спин-щелевое состояние, сменяемое (аналогично тому, как это происходило в CeNi , YbV_{12} , других кондо-изоляторах) состоянием с сильными спиновыми флуктуациями при температурах выше 100–150 К (для EuCu_2Si_2 было зафиксировано значение $\Gamma_{QE}/2 \geq 120$ К). Причём при всех x система оставалась металлом.

Отметим, что спектры магнитного отклика для области концентраций $0,7 < x < 1,0$ демонстрируют [132, 135] весьма сильную температурную эволюцию (рис. 28 и 29), при этом важной чертой спектров является полное отсутствие какого-либо указания на спектральные особенности, присущие как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} при низких температурах. Напомним, что для Eu^{2+} -конфигурации ($4f^7$) в парамагнитном состоянии следует ожидать мощного ($\sigma_{\text{mag}} = 38,5$ бн) квазиупругого сигнала с температурно-зависимой шириной, для Eu^{3+} ($4f^6$) — характерного межмультиплетного перехода ($\sigma_{\text{mag}} = 7,4$ бн) на энергии 45 мэВ.

Важной особенностью спектра магнитных возбуждений является существование двух пиков в его неупругой части, которые, судя по их характеристикам (формфактор, температурная зависимость энергии, интенсивность

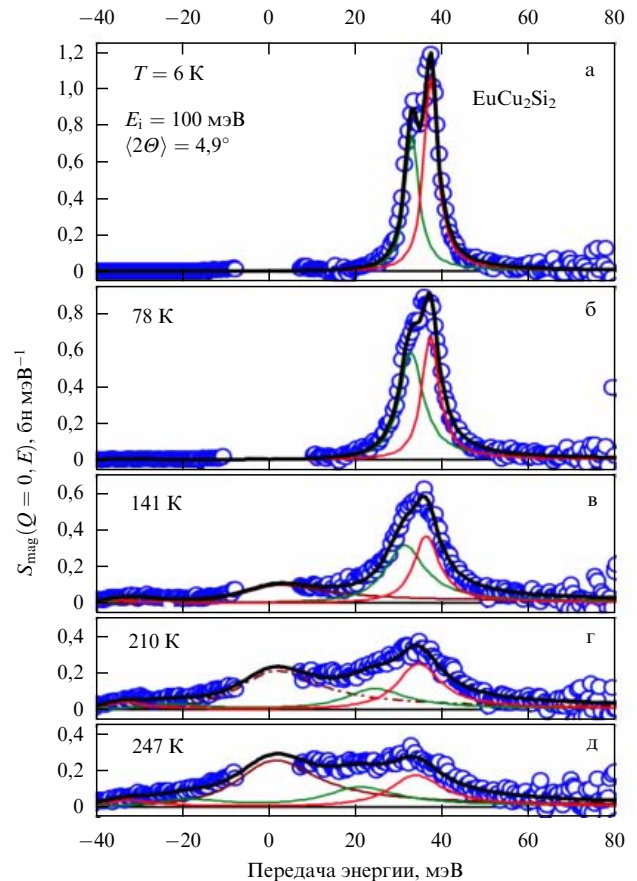


Рис. 28. Спектры магнитных возбуждений в EuCu_2Si_2 , измеренные под малым углом рассеяния нейтронов, $\langle 2\theta \rangle = 4,9^\circ$. Начальная энергия нейтронов $E_i = 100$ мэВ. Спектры приведены к $Q = 0$ при предположении, что формфактор двойного пика равен магнитодипольному формфактору спин-орбитального перехода ${}^7F_0 - {}^7F_1$ для Eu^{3+} . Кружки — эксперимент, кривые — подгонка лоренцианами (видно, что на рис. в–д в спектре присутствует квазиупругое рассеяние). (Из работы [132].)

(см. рис. 29)), имеют физические различия. Как показано в работе [132], их энергия систематически зависит от валентности европия, но описывается разными степенными зависимостями (рис. 30), а интенсивность пика при более высокой энергии (Ex2) полностью соответствует (рис. 29б) ожидаемой для спин-орбитального возбуждения ${}^7F_0 - {}^7F_1$ для Eu^{3+} с учётом средней валентности. Таким образом, не может даже гипотетически идти речи о расщеплении состояния 7F_1 в КЭП как о источнике наличия двух указанных пиков. Эти обстоятельства позволили предположить, что пик Ex2 соответствует перенормированному спин-орбитальному возбуждению, связанному с переходом $J = 0 - J = 1$ в Eu^{3+} , а пик Ex1 представляет собой резонансную моду, обусловленную спектром возбуждений из истинного основного состояния смешанной волновой функции промежуточновалентного европия, по аналогии с таковой для SmB_6 или $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ (см. раздел 3.2.2).

Результаты детальных исследований валентного состояния рентгеноспектроскопическим (L_3 -край XANES) и ядерно-резонансным (изомерный сдвиг в эффекте Мёссбауэра) методами, дальнего магнитного порядка и спектральных особенностей (рассеяние нейтронов) в их взаимосвязи приведены в работах [133–135]. Основные положения выглядят следующим образом.

¹³ Ранее было установлено, что в этом классе соединений ионы меди не несут магнитного момента.

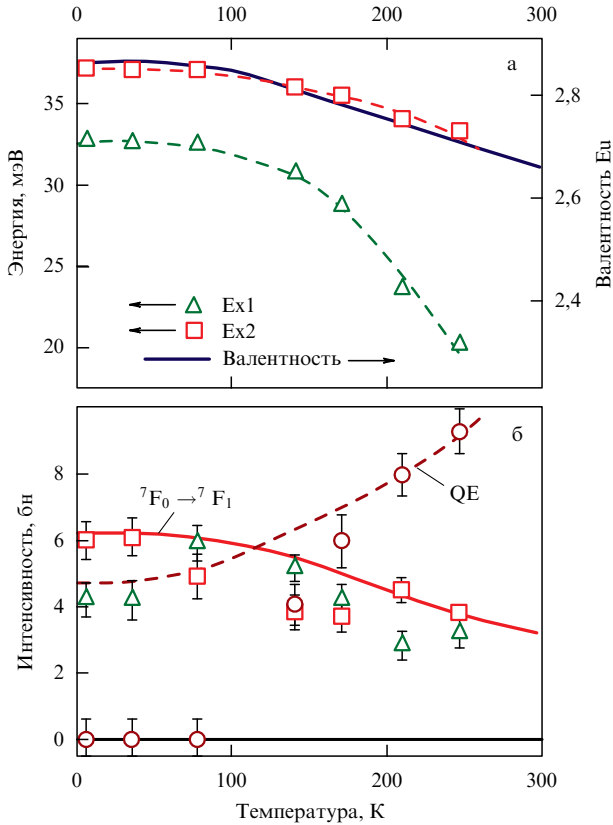


Рис. 29. Температурные зависимости энергий (а) и интегральных интенсивностей (б) для пиков Ex1 (треугольники), Ex2 (квадраты) и квазиупругого пика (QE) (кружки). На рисунке а сплошная кривая соответствует зависимости средней валентности (правая шкала), штриховые кривые проведены через экспериментальные точки на глаз. На рисунке б сплошной кривой показаны результаты расчёта для гипотетического пика перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ от Eu^{3+} , штриховой кривой — результаты расчёта для гипотетического квазиупругого пика от Eu^{2+} , учитывающего зависимость валентности от температуры. (Из работы [132].)

Валентность европия отличается от целочисленной для всего диапазона x в ряду соединений от EuCu_2Ge_2 до EuCu_2Si_2 , изменяясь соответственно от 2,2 до 2,85 ($T = 5$ К). При этом ПВ-состояние европия остаётся однородным, т.е. отсутствует пространственное разделение на состояния $2+$ и $3+$. Здесь надо сделать некоторую оговорку, так как в литературе нет полного согласия относительно достоверности количественной оценки валентности Eu вблизи $2+$ при измерениях с помощью как XANES, так и мёсбауэровской спектроскопии. Но, не вдаваясь в технические детали возможных паразитных эффектов, отметим, что в данном случае есть ряд серьёзных аргументов [135], позволяющих с высокой степенью достоверности считать область $0,4 < x < 1,0$ соответствующей ПВ-состоянию европия. Что касается меньших x , вплоть до нуля, то в этом случае существуют соображения в пользу варианта с валентностью $2+$, хотя наша оценка совокупности имеющихся данных даёт основание придерживаться приведённых в [133–135] результатов, упомянутых выше.

Дальний магнитный порядок носит антиферромагнитный (АФ) характер со спиральной структурой и вектором $\mathbf{k} = (1/3, 0, 0)$. Упорядоченный магнитный момент не достигает максимального значения для Eu^{2+} во всём диапазоне составов, последовательно уменьшаясь по

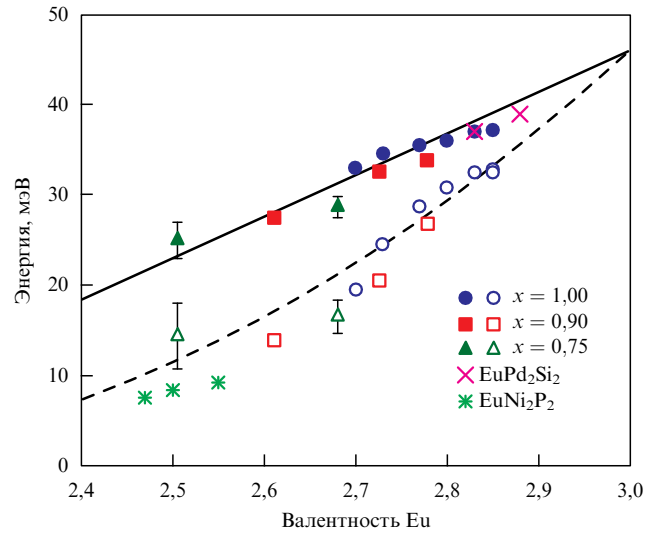


Рис. 30. Зависимость энергий неупругих пиков для $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ (Ex1 — светлые символы, Ex2 — тёмные), EuPd_2Si_2 и EuNi_2P_2 от валентности Eu (из работы [132]). Различные символы соответствуют разным составам и температурам. Кривые — результаты модельного расчёта, описанного в [132]. Экстраполяция валентности к значению $3+$ даёт величины энергий обоих пиков около 45 мэВ, что соответствует энергии спин-орбитального возбуждения иона Eu^{3+} . Значения энергий для неупругих пиков EuPd_2Si_2 и EuNi_2P_2 взяты из работ [139, 140] соответственно, а значения валентности для Eu — из работ [141, 142].

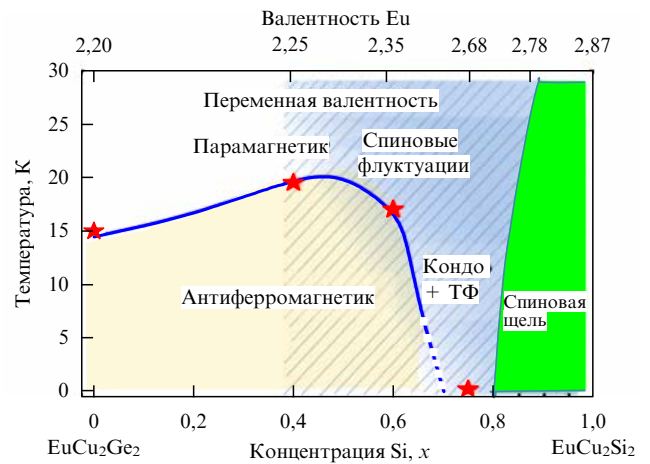


Рис. 31. (В цвете онлайн.) Магнитная фазовая диаграмма для $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, основанная на термодинамических данных [131] (сплошная синяя кривая) и последующих нейтронных результатах [133–135]. Звёздами отмечены величины T_N , полученные из дифракционных нейтронных экспериментов [133]. Область в правой части рисунка, выделенная зелёным цветом, соответствует режиму основного состояния со спиновой щелью; косой штриховкой обозначена область с экспериментально обнаруженными спиновыми флуктуациями, в которых наблюдается квазиупругий сигнал в нейтронном спектре. Значения валентности на верхней шкале соответствуют области температур ниже 30 К по результатам [132]. (Из работы [135].)

мере возрастания концентрации кремния. Температура Нееля при этом изменяется немонотонно, как и было установлено в [131], достигая максимума вблизи $x = 0,5$ и затем резко убывая до нуля. Последовательность основных состояний представлена на диаграмме рис. 31.

Есть довольно широкая область концентраций, примерно от $x = 0,4$ до $x = 0,65$, в которой ДМП сосуществует со спиновыми флуктуациями, не превышающими теплового предела (как в магнитных ТФ-системах (см. раздел 3.4.1)), такое сосуществование не наблюдалось для TmSe.

Наиболее удивительным фактом является сочетание максимально нецелочисленной валентности (около 2,5), реализуемой в области x порядка 0,65–0,75, с тяжелофермионным основным состоянием, в том числе и вблизи его границы с АФ ДМП. Фактически ТФ-состояние формируется на основе спин-щелевого (спин-флуктуационного — при высоких температурах) состояния, если исходить от состояния с $x = 1$ с валентностью 2,85. Напротив, для цериевых и иттербиевых систем ТФ-состояние реализуется при малых отклонениях валентности от целочисленной (соответственно $3+$ и $2+$) и описывается на основе представлений об эффекте Кондо, т.е. фактически в рамках теории возмущений со слабой гибридизацией. Отметим, что для TmSe с высокой, как и для европия, степенью промежуточной валентности ТФ-состояние вообще не наблюдалось.

Возможно, экспериментальным "ключом" к выяснению природы этого необычного, впервые обнаруженного явления может служить именно анализ концентрационной (физически концентрация Si/Ge определяет валентность европия) зависимости параметров спектра магнитных возбуждений, т.е. взаимосвязи параметров квазиупругой составляющей (всегда существующей при высокой температуре) и неупругих возбуждений с валентностью (рис. 32). Действительно, при $0,75 < x < 1,00$ и высоких температурах ширина квазиупругого пика значительно превышает значения, типичные для ТФ-систем (ср. с рис. 24), хотя при низких температурах квазиупру-

го рассеяния нет совсем (т.е. основное состояние — немагнитный синглет). При этом энергия неупругих возбуждений сравнительно велика, но она убывает по мере уменьшения x от 1 до 0,8. При $x = 0,75$ энергия и ширина неупругих пиков практически соизмеримы, а квазиупругое рассеяние существует во всём диапазоне температур, имея уже *относительно небольшую ширину, близкую к параметрам ТФ-систем*.

Таким образом, несмотря на возрастание отклонения валентности от целочисленного значения по мере уменьшения концентрации кремния x , формируется спектр возбуждений, аналогичный характерному для "классических" ТФ-систем (см. раздел 3.1). Дальнейшее уменьшение x (ниже 0,7) сопровождается убыванием квазиупругой ширины, и, так же как и в магнитных ТФ-системах, появляются условия для перехода к основному состоянию с ДМП. Этому сценарию способствует наличие вблизи энергии Ферми не только f -состояний, но и других зон, связанных с медью и кремнием, что отличает данный сценарий от соответствующего кристаллу ионного типа TmSe. Следствием этого же обстоятельства, возможно, является отсутствие в EuCu_2Si_2 перехода металл–диэлектрик, характерного для типичных кондо-изоляторов, т.е. сильные корреляции и формирование спиновой щели не сопровождаются в этом соединении подавлением металлической проводимости, что обусловлено мультисонной структурой на уровне Ферми.

Следует также отметить принципиальное отличие европиевой системы от TmSe, состоящее в том, что у Eu^{3+} , несмотря на наличие шести электронов на f -оболочке, основное состояние представляет собой спин-орбитальный синглет, т.е. оно немагнитно и отделено от ближайшего магнитного триплета энергией в 45 мэВ. И только перенормировка магнитного спектра в ПВ-состоянии с возрастанием x и закрытие спиновой щели создают условия для формирования спин-флуктуационного основного состояния, несущего локальный магнитный момент.

Теоретических представлений, соответствующих описанию мультиселённых электронных состояний в промежуточновалентных системах, не так много. Кроме указанных выше (относительно TmSe см. раздел 3.4.2) работ следует упомянуть публикацию [143], где рассматривается (в связи с ранними работами по свойствам Eu и $\text{Eu}(\text{Pd}, \text{Ag})_2\text{Si}_2$) "расширенная s - f -модель", в которой, наряду с гибридизацией типа Кондо, присутствует независимое обменное взаимодействие, что и позволяет сосуществовать валентным флуктуациям с АФ ДМП. Модель предсказывает немонотонное поведение T_N по мере возрастания гибридизации, как и наблюдалось в случае серии образцов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$. Однако ясно, что очевидное существование ТФ-режима в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ исключает этот механизм из рассмотрения по причине положительной величины s - f -взаимодействия, предполагаемой в [143]. Следует также отметить недавнюю работу [144], в которой мультиселённое состояние f -оболочки рассматривается на основе промежуточного подхода между L - S - и j - j -типами связи, что позволяет получить кондо-режим для иона Eu^{2+} .

3.4.4. Магнитные кондо-изоляторы: системы на основе церия типа $\text{CeM}_2\text{Al}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 1–2–10. Развитие в последние годы исследований нового класса цериевых систем с формулой $\text{CeM}_2\text{Al}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) (далее

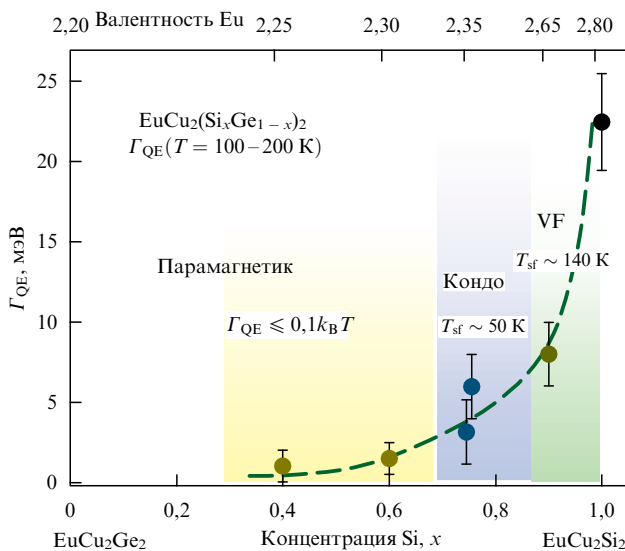


Рис. 32. (В цвете онлайн.) Концентрационная зависимость ширины квазиупругого пика (FWHM) для серии образцов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ для области промежуточных (100–200 K) температур. Верхняя шкала — валентность европия при этих температурах. Различными цветами выделены зоны, соответствующие: состоянию с промежуточной валентностью и спиновой щелью (VF) (зелёный цвет); кондо-режиму с ТФ-основным состоянием (Кондо) (фиолетовый цвет); наличию спиновых флуктуаций в парамагнитной фазе и ДМП при низких температурах (жёлтый цвет). (Из работы [135].)

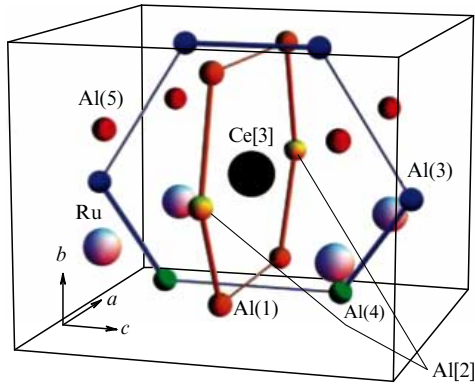


Рис. 33. Элементарная ячейка и расположение атомов для соединения $CeRu_2Al_{10}$ (из работы [146]). Структурные позиции Al[2] выделены предположительно, с точки зрения гибридационного взаимодействия (см. ниже).

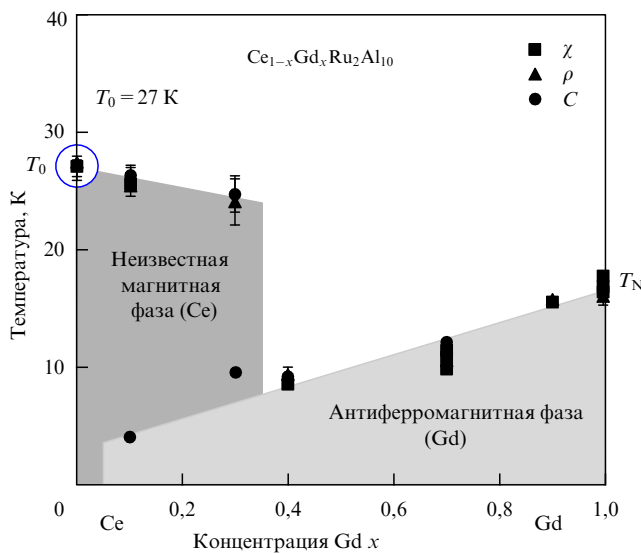


Рис. 34. Магнитная фазовая диаграмма системы $Ce_{1-x}Gd_xRu_2Al_{10}$ по данным работы [149]. Разными символами обозначены температуры фазового перехода в упорядоченное состояние, определённые по магнитной восприимчивости χ , электросопротивлению ρ и теплоёмкости C .

систем 1–2–10), существенно обогатило физику кондо-изоляторов новыми необычными и интересными фактами.

Со структурной точки зрения эти соединения, хотя они и имеют орторомбическую симметрию кристаллической решётки типа $Cmcm$, отчасти сходны с гекса- и додекаборидами (рис. 33), в том смысле, что РЗ-ион находится в центре кластера (полиэдра), образованного атомами M и Al , в результате чего расстояние $Ce-Ce$ достаточно велико, порядка $5,2 \text{ \AA}$ [145].

Казалось бы, нет оснований рассчитывать на сильное взаимодействие магнитных моментов РЗ-ионов, и действительно в системе на основе Gd с максимальным для РЗ-ионов в составе соединений локальным моментом порядка $7 \mu_B$ температура Нееля не превышает 18 K для $GdRu_2Al_{10}$ (упорядочения в подрешётке d-элемента в системах такого типа нет). Однако в соответствующей цериевой системе T_N оказалось порядка 27 K (рис. 34), а в $CeOs_2Al_{10}$ — даже выше: $T_N = 29 \text{ K}$. Только $CeFe_2Al_{10}$ остаётся парамагнитным при температурах вплоть до значений ниже 1 K [147, 148].

По характеру зависимости температуры упорядочения от концентрации гадолиния на рис. 34 можно предположить, что физические механизмы упорядочения различны по природе, так как введение больших моментов гадолиния в магнитную подрешётку церия приводит к резкому уменьшению температуры упорядочения и лишь затем к некоторому её возрастанию.

При температурах, превышающих температуру упорядочения, во всех системах наблюдается максимум магнитной восприимчивости [147, 148] (рис. 35), экспоненциальное возрастание электросопротивления, признаки достаточно высокой электронной плотности на уровне Ферми [150, 151]. Кроме того, спектры L_3 -края рентгеновского поглощения $CeFe_2Al_{10}$ указывают на нецелочисленную валентность церия [152]. Таким образом, все системы 1–2–10 демонстрируют признаки типичной для кондо-изоляторов совокупности свойств, соотносящейся с возможностью формирования зарядовой и спиновой щели при дальнейшем понижении температуры. Более того, как показали измерения электросопротивления $CeRu_2Al_{10}$ под высоким давлением [151], по мере возрастания

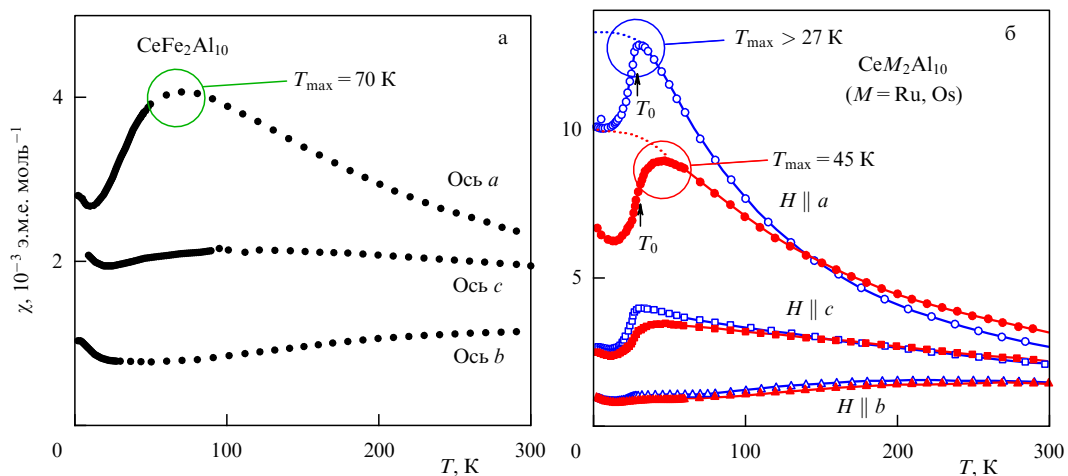


Рис. 35. Анизотропия магнитной восприимчивости для соединения CeM_2Al_{10} , измеренная на монокристаллических образцах [147, 148]. Кружками отмечены положения максимумов магнитной восприимчивости в зависимости от температуры, стрелками показаны значения, соответствующие температурам магнитного фазового перехода T_0 (ниже положения максимумов).

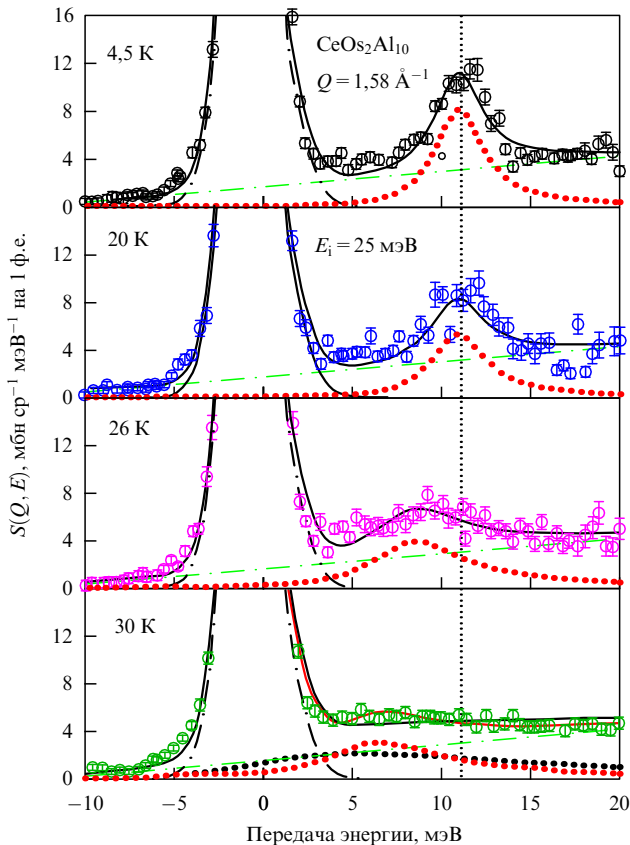


Рис. 36. (В цвете онлайн.) Температурная зависимость спектра неупругого рассеяния нейтронов, измеренного для поликристаллического образца $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ в области малого переданного импульса нейтронов (начальная энергия $E_i = 25$ мэВ), где доминирует магнитное рассеяние нейтронов [157] (ф.е. — формульная единица). Пик, соответствующий магнитному возбуждению, показан пунктирной (красной) кривой, вертикальная прямая позволяет оценить температурный сдвиг энергии пика (см. текст).

тания давления примерно до 2 ГПа развивается электронная щель, которая при дальнейшем повышении

давления схлопывается, при давлениях выше 4 ГПа формируется металлическое (и парамагнитное) основное состояние.

Тем не менее формирование дальнего антиферромагнитного порядка для $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ и $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ является надёжно установленным фактом, основывающимся, в том числе, на дифракции нейтронов на моно- и поликристаллических образцах [153, 154]. Причём удивительно, что по результатам нейтронных исследований [155, 156] магнитные моменты на Ce очень малы ($\sim 0,3 \mu_B$), а их направление (вдоль оси c) не совпадает с лёгкой осью a , соответствующей анизотропии магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур. Таким образом, ориентация и величина магнитных моментов в упорядоченном состоянии не согласуются с магнитокристаллической анизотропией и значением температуры упорядочения.

Исследования спектров магнитных возбуждений выполнялись на поли- и монокристаллических образцах этих соединений [153, 157–159] с целью определения структуры спектра (у кондо-изоляторов, как отмечено выше, есть типичные особенности) и его связи с магнитным фазовым переходом, а также других деталей температурной эволюции. Эксперименты, выполненные на времяпролётных спектрометрах с поликристаллическими образцами в широком диапазоне температур и переданных энергий, показали, что спектр магнитных возбуждений характеризуется наличием довольно узкого пика в области малых энергий: около 8–10 мэВ в $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ (рис. 36) и $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ (рис. 37а) и 10–14 мэВ в $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ (рис. 37д).

Этот пик практически исчезает при температурах выше T_N или температуры максимума в статической магнитной восприимчивости (для $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$), а замещает его, как видно из рис. 37, квазиупругое рассеяние с шириной в несколько мэВ. Наряду с последним в спектре наблюдалась область магнитного рассеяния без выраженной структуры, простирающаяся до энергий в несколько десятков мэВ, очевидно, связанная с сильно демпфированными магнитными возбуждениями.

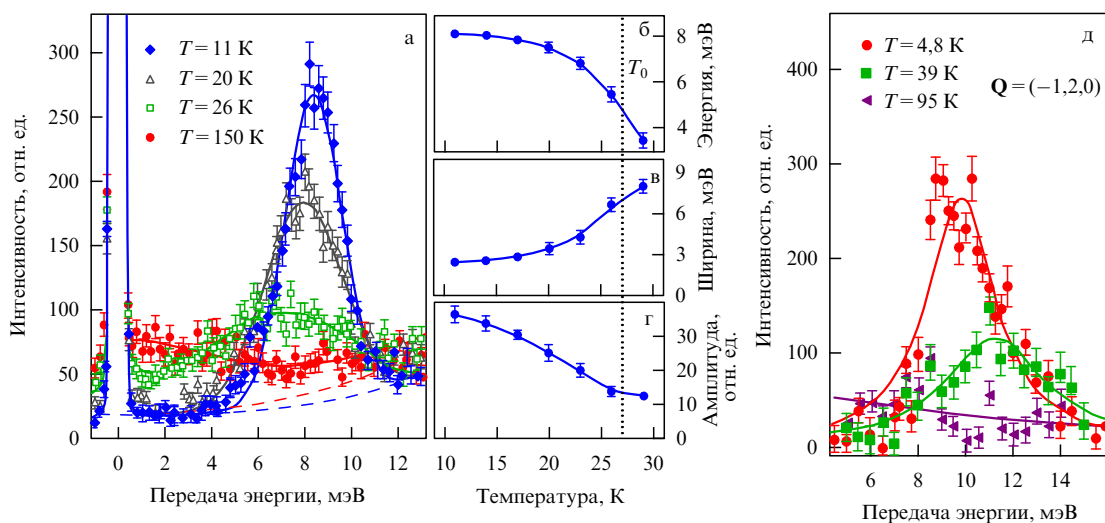


Рис. 37. (В цвете онлайн.) Влияние температуры на спектры и их характеристики для $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ [153] и $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ [159]. (а) Спектры поликристаллического $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$, измеренные на трёхосном спектрометре с $E_i = 5$ мэВ. Температурные зависимости (б) энергии пика в спектре $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$, (в) его ширины на полувысоте (FWHM) и (г) его амплитуды. (д) Спектры монокристалла $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$, измеренные на трёхосном спектрометре с $E_i = 14,7$ мэВ в центре зоны Бриллюэна $(-1, 2, 0)$, идентичной магнитной зоне, установленной для $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$.

Детальные исследования на монокристалле с использованием трёхосных спектрометров, в том числе с поляризационным анализом, позволили изучить структуру низкоэнергетических возбуждений и её температурную эволюцию. Для $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ [158], в частности, было установлено, что в области энергий 5–8 мэВ существуют два дисперсионных возбуждения антиферромагнитного типа, т.е. с максимумом энергии в центре кристаллической зоны Бриллюэна. Наличие двух возбуждений согласуется с двухатомностью (по церию) примитивной ячейки этой структуры. Повышение температуры приводит к понижению энергии возбуждений [153, 157] (рис. 37б), как и ожидается для антиферромагнетика с щелью в центре магнитной зоны.

Характер и особенности дисперсии энергии и интенсивности двух наблюдаемых низкоэнергетических мод достаточно хорошо воспроизводятся расчётами на основе феноменологической модели анизотропного обменного взаимодействия в приближении среднего поля для антиферромагнитных магнонов. Модель даёт правильную ориентацию магнитных моментов в упорядоченном состоянии, но, естественно, за счёт того, что обменная константа вдоль оси c оказывается во много раз больше, чем по другим направлениям [158]. Это приводит к величине расчётного упорядоченного момента, в три раза большей соответствующего экспериментального значения [155, 156]. Последнее в свою очередь может быть воспроизведено в результате расчёта расщепления в кристаллическом поле, учитывающего экспериментальный результат для анизотропии (лёгкая ось — a) в парамагнитном состоянии. Таким образом, выясняется, что для магнитного кондо-изолятора простая комбинация кристаллического поля и обменного взаимодействия не позволяет описать магнитные свойства одноионного и кооперативного состояний с единых позиций, даже если и отвлечься от проблемы очень высокой T_N .

Соединение $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ без дальнего порядка по своим свойствам является существенно менее "конфликтным", практически демонстрируя хорошее "подобие" свойств в сопоставлении с типичным кондо-изолятором YbV_{12} . Эксперименты с монокристаллом на трёхосном спектрометре [159] позволили детально изучить структуру низкоэнергетической части спектра $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$. Фактически при температурах ниже 50 К в спектре имеется спиновая щель порядка 15 мэВ, т.е. нет признаков спиновых флуктуаций и соответствующего квазиупругого сигнала. Резонансная мода имеет дисперсию антиферромагнитного типа, однако существует принципиальное отличие от случая упорядоченного $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$. Хотя повышение температуры и ослабляет дисперсию, но мода не смягчается, как антиферромагнон, а наоборот, смещается вверх по энергетической шкале (рис. 37д), к границе щели, как и предсказывается теорией для возбуждения типа спинового экситона в парамагнетике [160]. Анизотропия интенсивности этого возбуждения соответствует одноионному представлению.

Можно предположить, что $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ является типичным, правда с учётом анизотропии и наличия двух магнитных ионов в примитивной ячейке, кондо-изолятором. В то же время два других соединения требуют привлечения дополнительных механизмов для объяснения наблюдаемых особенностей магнитного поведения. К этой проблеме прежде всего относятся соображения

[146] относительно возможной роли гибридизации в формировании анизотропии взаимодействия f - s -электронов, в частности, сильной гибридизационной составляющей вдоль оси a , обусловленной, возможно, взаимодействием $\text{Ce}-\text{Al}$ [2], как показано на рис. 33. Другой существенный момент связан с возможной близостью этих систем, как предполагается в [161], к границе перехода от локализованного магнетизма к зонному (зонный характер усиливается по мере движения от Ru к Os и Fe).

4. Заключение.

Роль нейтронной спектроскопии в развитии физических представлений о природе необычных свойств систем с сильными электронными корреляциями

В настоящем обзоре приведён ряд, на наш взгляд (конечно, субъективный и поэтому далеко не полный), интересных и важных с точки зрения демонстрации особенностей физики СКЭС экспериментальных результатов. При этом мы практически не углублялись в теоретические аспекты развивавшихся параллельно модельных представлений, так как иначе это привело бы к неприемлемо большому объёму обзора.

В заключение сформулируем основные физические результаты, полученные благодаря использованию метода нейтронной спектроскопии за прошедший с середины 1970-х годов период развития исследований СКЭС. Наряду с этим, опираясь на приведённые в обзоре примеры недавних и текущих исследований, демонстрирующие уникальные возможности этой методики в решении фундаментальной задачи исследования условий формирования необычных физических свойств этого класса систем, отметим следующие проблемы, требующие анализа и решения.

1. Систематическими экспериментальными исследованиями обоснованы представления о кристаллическом поле в металлах как о существующем факторе формирования физических свойств систем, содержащих локализованные моменты спин-орбитального происхождения. Установлено, что симметричные свойства потенциала КЭП определяются ближайшим кристаллическим окружением магнитного иона и являются основой феноменологического описания эффектов КЭП, при этом весьма существенную роль в определении параметров потенциала играют электроны проводимости. Эти результаты были получены в отделе физики твёрдого тела Института атомной энергии им. И.В. Курчатова (ныне — Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт") и Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединённого института ядерных исследований в 1970-х–1980-х годах. Дальнейшее развитие нейтронно-спектроскопических исследований СКЭС, в частности, благодаря усилиям уральских учёных (Институт физики металлов УрО РАН) было неразрывно связано с поддержкой грантами Российского фонда фундаментальных исследований и международным научно-техническим сотрудничеством.

2. Модель наведённого дальнего магнитного порядка с фазовым переходом через "мягкую моду" на основе представлений о поляризационном механизме формирования магнетизма в системах с синглетным основным состоянием получила экспериментальное подтверждение

в результате исследований систем с низкосимметричным потенциалом КЭП.

3. Чувствительность эффектов КЭП к структурным и зарядовым характеристикам локального окружения позволила исследовать тонкие особенности пространственно неоднородных состояний в высокотемпературных сверхпроводниках. Этот подход является дополнительным источником физической информации о локальных особенностях атомной и электронной структуры, получаемых, как правило, методом рентгеновской спектроскопии поглощения (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) (см., например, [162, 163]). Взаимодополняемость, очевидно, имеет важное значение для выяснения микроскопической природы сверхпроводимости в оксидах. В дальнейшем развитии нейтронных исследований СКЭС акцент ещё больше сместился на изучение динамики "аномальных" систем, демонстрирующих необычные физические свойства, существенно отличающиеся от свойств простых интерметаллидов с локальными моментами.

4. Исследования тяжелофермионных систем, прежде всего "классического" соединения CeAl_3 , CeCu_2Si_2 и ряда других, позволили установить микроскопические особенности эффекта Кондо, т.е. явления, получившего название "динамическое экранирование" локального момента. Наряду с оценкой характерной энергии соответствующих спиновых флуктуаций для связанного состояния локализованного момента и спина электрона проводимости, было показано, что это "экранирование" не связано с перераспределением зарядовой плотности в кристалле, но оно, тем не менее, вносит перенормировку в энергии расщепления и волновые функции уровней КЭП собственно кондовского иона. Очевидно, эти эффекты имеют гибридационное происхождение. Характерная температура, при которой происходит перестройка динамического магнитного отклика, порядка масштаба расщепления в КЭП. При этом собственно локальный магнитный момент не исчезает по мере приближения температуры к нулю, а практически полностью сохраняется.

5. Выполнено комплексное исследование динамических эффектов в магнитной и решёточной подсистемах "классических" промежуточновалентных систем на основе Sm : SmB_6 и $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$. Обнаружено формирование синглетного немагнитного основного состояния, отделённого щелью от континуума магнитных возбуждений. Исследована "резонансная" магнитная мода с валентно-зависимыми формфактором и энергией, что позволило связать её со спектром возбуждений частично делокализованного f -электронного состояния. Важной особенностью электрон-фононного взаимодействия в таких системах является экспериментально обнаруженное резонансное нарушение адиабатического приближения. Все эти, а также ряд других эффектов обусловлены наличием низкоэнергетических спиновых и зарядовых возбуждений в спектре нового основного промежуточновалентного состояния, реализующегося на каждом РЗ-ионе.

6. Качественно схожая картина (спиновая щель, щелевые моды, фононные аномалии в динамике кристаллической решётки и т.п.) была выявлена в цикле работ по нейтронной спектроскопии металлической валентно-нестабильной системы на основе CeNi . Важной особенностью этого ПВ-соединения является формирование спиновой щели (т.е. полное подавление квазиупругой

компоненты в спектре магнитного отклика при понижении температуры) на фоне сохранения металлического основного состояния. По-видимому, одна из существенных физических предпосылок указанных явлений — это относительно сложная зонная структура на фоне более низкой локальной симметрии и более сложной кристаллической структуры. Вместе с тем относительная роль локальных и кооперативных эффектов в этих соединениях нуждается в изучении и анализе.

7. Выполнен цикл работ по исследованию взаимовлияния и конкуренции разномасштабных взаимодействий в прототипном кондо-изоляторе YbB_{12} — каркасно-кластерной системе со связанными переходами металл–диэлектрик и магнетик–немагнетик. Обнаружены резонансная щелевая мода, аномалии в динамике кристаллической решётки, сопровождающие формирование немагнитного и непроводящего основного состояния, показана связь этих особенностей с гибридационными, обменными эффектами и эффектами кристаллического поля.

8. Проведены систематические исследования промежуточновалентного соединения на основе Eu , $\text{EuCu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$, единственного из известных, в котором ПВ-состояние сочетается с последовательностью спинщелевого, тяжелофермионного режимов и затем дальнего антиферромагнитного порядка. Показано, что в основе этой последовательности лежит структура спектра магнитных возбуждений ПВ-иона европия, поставлен вопрос о формулировке адекватных модельных представлений. Аналогичная проблема — поиск адекватных моделей — исключительно актуальна и для магнитных кондо-изоляторов в серии $\text{CeM}_2\text{Al}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ — d -металлы).

Полученные для кондо-изоляторов, цериевых, европиевых ПВ- и ГФ-систем экспериментальные результаты, такие как обнаружение и количественная характеристика спиновых флуктуаций, спиновой щели, других особенностей спектра возбуждений (резонансная мода и т.п.), являются важными физическими достижениями на основе уникальных возможностей нейтронной методики. Полученные результаты не вписываются в полной мере в существующие представления как одноионного, так и кооперативного характера. Для их объяснения необходимо развитие более адекватных модельно-теоретических представлений (в частности, о сочетании дальнего магнитного порядка, тяжелофермионного состояния и валентных флуктуаций, о сущности кооперативных явлений в кондо-изоляторе и т.п.). Следует отметить, что наличие резонансной моды, обнаруженной нами в обсуждаемом классе систем, характерно и для купратных и ферро-пниктидных высокотемпературных сверхпроводников, а также для тяжелофермионных сверхпроводников, редкоземельных и актинидных. Таким образом, спектральные характеристики свидетельствуют о некоторой общности проблем.

Важным, на наш взгляд, элементом для обеспечения построения обобщающих моделей является установление общих закономерностей формирования различных типов основного состояния твердотельной системы в результате взаимовлияния *основных физических факторов: КЭП–обмен–гибридизация* — на фоне внутриатомных взаимодействий, формирующих электронные оболочки.

В связи с этим представляется актуальным развитие исследований таких состояний и их взаимной пере-

стройки в системах, основанных на элементах из середины РЗ-ряда. Дело в том, что для таких систем пока имеется гораздо меньше экспериментальных данных, чем для систем на основе элементов из начала (Ce) и конца (Yb) редкоземельного ряда. Это одна из важных задач нейтронно-спектроскопических исследований в настоящий момент и на ближайшую перспективу.

Автор глубоко признателен И.П. Садикову за идеи по постановке экспериментов и неоценимый личный вклад в развитие нейтронных исследований по данному направлению, В.Н. Лазукову, А.С. Иванову, А.Ю. Румянцеву за непосредственное участие в исследованиях и всестороннюю поддержку работ, Ю.М. Кагану, Л.А. Максимову и К.А. Кикоину за постоянный и стимулирующий интерес к данному направлению. Очень большой вклад в наши совместные работы внесли Ж.-М. Миньо, А. Фурер, Р. Экелстон, Р. Бюли, А.В. Мирмельштейн, В.Г. Орлов, А.П. Менушенков, Е.А. Горемычкин, О.Д. Чистяков, Н.Ю. Шицевалова, В.Б. Филиппов, А.В. Грибанов. Плодотворное творческое сотрудничество с коллегами Е.В. Нефёдовой, Е.С. Клементьевым, К.С. Немковским и Н.Н. Тиденом в течение многих лет позволяло ставить и решать интересные задачи.

Автор благодарит за частичную финансовую поддержку Российский научный фонд (грант 14-22 00098) (разделы 1, 2, 4 обзора), а также Российский фонд фундаментальных исследований (грант 14-02-01002-офи-м) (раздел 3 обзора).

Список литературы

- Marshall W, Lovesey S W *Theory of Thermal Neutron Scattering: the Use of Neutrons for the Investigation of Condensed Matter* (Oxford: Clarendon Press, 1971)
- Holland-Moritz E, Wohleben D, Loewenhaupt M *Phys. Rev. B* **25** 7482 (1982)
- Balcar E, Lovesey S W *Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1989)
- Turberfield K S et al. *Phys. Rev. Lett.* **25** 752 (1970)
- Taylor K N R, Darby M I *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall, 1972); Пер. на русск. яз.: Тейлор К, Дарби М *Физика редкоземельных соединений* (М.: Мир, 1974)
- Rainford B et al. *J. Phys. C* **1** 679 (1968)
- Furrer A, Kjems J, Vogt O *J. Phys. C* **5** 2246 (1972)
- Furrer A, Warming E *J. Phys. C* **7** 3365 (1974)
- Алексеев П А и др. *ФТТ* **18** 676 (1976)
- Алексеев П А и др. *ФТТ* **18** 2509 (1976); Alekseev P A *Sov. Phys. Solid State* **18** 1466 (1976)
- Loewenhaupt M, Rainford B D, Steglich F *Phys. Rev. Lett.* **42** 1709 (1979)
- Aksenov V L et al. *J. Phys. F* **11** 905 (1981)
- Walter U, Holland-Moritz E *Z. Phys. B* **45** 107 (1981)
- Alekseev P A et al. *Phys. Status Solidi B* **114** 161 (1982)
- Alekseev P A et al. *Phys. Status Solidi B* **119** 651 (1983)
- Горемычкин Е А, Мюле Э *Письма в ЖЭТФ* **39** 469 (1984); Goremychkin E A, Mühle E *JETP Lett.* **39** 570 (1984)
- Fulde P, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 2 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1979) p. 295
- Fulde P, Loewenhaupt M *Adv. Phys.* **34** 589 (1986)
- Newman D J, Ng B *Rep. Prog. Phys.* **52** 699 (1989)
- Holland-Moritz E, Lander G H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 19 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1994) p. 1
- Furrer A, Podlesnyak A, in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* (Ed. D R Vij) (New York: Springer, 2006) p. 257
- Cooper B R, in *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (Ed. R J Elliott) (London: Plenum Press, 1972) p. 17
- Birgeneau R J, Als-Nielsen J, Bucher E *Phys. Rev. B* **6** 2724 (1972)
- Mulders A M et al. *Phys. Rev. B* **56** 8752 (1997)
- Алексеев П А и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 110 (2002); Alekseev P A et al. *JETP Lett.* **76** 99 (2002)
- Tiden N N et al. *Physica B* **378–380** 1085 (2006)
- Furrer A *J. Supercond. Novel Magn.* **21** 1 (2008)
- Furrer A et al. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** 627 (1991)
- Staub U et al. *Phys. Rev. B* **50** 4068 (1994)
- Mesot J, Furrer A *J. Supercond.* **10** 623 (1997)
- Mirmelstein A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **11** 7155 (1999)
- Mirmelstein A et al. *J. Supercond.* **15** 367 (2002)
- Stewart G R *Rev. Mod. Phys.* **56** 755 (1984)
- Andres K, Graebner J E, Ott H R *Phys. Rev. Lett.* **35** 1779 (1975)
- Murani A P et al. *Solid State Commun.* **36** 523 (1980)
- Murani A P, Knorr K, Buschow K H J, in *Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Proc. of the Second Intern. Conf. on Crystal Field Effects in Metals and Alloys, Zürich, Switzerland, September 1–4, 1976* (Ed. A Furrer) (New York: Plenum Press, 1977) p. 268
- Goremychkin E A, Natkaniec I, Mühle E *Solid State Commun.* **64** 553 (1987)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **217** 241 (1996)
- Сашин И Л, Горемычкин Е А, Осборн Р *ФТТ* **49** 311 (2007); Sashin I L, Goremychkin E A, Osborn R *Phys. Solid State* **49** 322 (2007)
- Алексеев П А и др. *Письма в ЖЭТФ* **39** 477 (1984); Alekseev P A et al. *JETP Lett.* **39** 580 (1984)
- Alekseev P A, Bühner W *Physica B* **190** 131 (1993)
- Мошалков В В, Брандт Н Б *УФН* **149** 585 (1986); Moshchalkov V V, Brandt N B *Sov. Phys. Usp.* **29** 725 (1986)
- Алексеев П А и др. *Письма в ЖЭТФ* **43** 586 (1986); Alekseev P A et al. *JETP Lett.* **43** 758 (1986)
- Киселев М Н, Мищенко А С *ЖЭТФ* **113** 1843 (1998); Kiselev M N, Mishchenko A S *JETP* **86** 1008 (1998)
- Newns D M, Hewson A C, in *Valence Fluctuations in Solids. Santa Barbara Institute for Theoretical Physics Conf., Santa Barbara, Calif., January 27–30, 1981* (Eds L M Falicov, W Hanke, M B Maple) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 27
- Вайнштейн Э Е, Блохин С М, Падерно Ю Б *ФТТ* **6** 2909 (1964); Vainshtein É E, Blokhin S M, Paderno Yu B *Sov. Phys. Solid State* **6** 2318 (1965)
- Hirst L L *Adv. Phys.* **27** 231 (1978); *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1285 (1974)
- Loewenhaupt M, Fischer K H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 16 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1993) p. 1
- Lander G H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 17 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1993) p. 635
- Wachter P, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 19 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1994) p. 177
- Holland-Moritz E, Wohleben D, Loewenhaupt M *Phys. Rev. B* **25** 7482 (1982)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **281–282** 34 (2000)
- Кикоин К А, Мищенко А С *ЖЭТФ* **104** 3810 (1993); Kikoin K A, Mishchenko A S *JETP* **77** 828 (1993)
- Kikoin K A, Mishchenko A S *J. Phys. Condens. Matter* **7** 307 (1995)
- Alekseev P A et al. *Europhys. Lett.* **10** 457 (1989)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **180–181** 281 (1992)
- Alekseev P A *Physica B* **186–188** 365 (1993)
- Mignot J-M, Alekseev P A *Physica B* **215** 99 (1995)
- Alekseev P A et al. *Europhys. Lett.* **23** 347 (1993)
- Mignot J-M et al. *Physica B* **199–200** 430 (1994)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **186–188** 384 (1993)
- Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** 289 (1995)
- Boucherle J-X et al. *Physica B* **206–207** 374 (1995)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **259–261** 351 (1999)
- Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **108** 1064 (1995); Alekseev P A et al. *JETP* **81** 586 (1995)
- Alekseev P A et al. *J. Solid State Chem.* **133** 230 (1997)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **312–313** 333 (2002)
- Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **65** 153201 (2002)
- Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **74** 035114 (2006)
- Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **12** 2725 (2000)
- Алексеев П А и др. *ФММ* **77** (6) 60 (1994)
- Lazukov V N et al. *Europhys. Lett.* **33** 141 (1996)
- Алексеев П А и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 947 (1996); Alekseev P A et al. *JETP Lett.* **63** 1000 (1996)
- Clementyev E S et al. *Physica B* **234–236** 864 (1997)
- Clementyev E S et al. *Phys. Rev. B* **57** R8099 (1998)
- Clementyev E S et al. *Physica B* **259–261** 42 (1999)
- Clementyev E S et al. *Phys. Rev. B* **61** 6189 (2000)

78. Lazukov V N et al. *Phys. Status Solidi C* **1** 3174 (2004)
79. Алексеев П А *УФН* **185** 353 (2015); Alekseev P A *Phys. Usp.* **58** 330 (2015)
80. Mook H A, McWhan D B, Holtzberg F *Phys. Rev. B* **25** 4321(R) (1982)
81. Mook H A et al. *Phys. Rev. B* **18** 2925 (1978)
82. Holland-Moritz E, Kasaya M *Physica B + C* **136** 424 (1986)
83. Shapiro S M, Birgeneau R J, Bucher E *Phys. Rev. Lett.* **34** 470 (1975)
84. Fuhrman W T et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 036401 (2015)
85. Kuramoto Y, Muller-Hartmann E, in *Valence Fluctuations in Solids. Santa Barbara Institute for Theoretical Physics Conf., Santa Barbara, Calif., January 27–30, 1981* (Eds L M Falicov, W Hanke, M B Maple) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 139
86. Лазуков В Н, Тиден Н Н, Немковский К С "Роль магнитных корреляций в формировании спектров элементарных возбуждений в промежуточновалентном соединении CeNi", Препринт ИАЭ-6235/9 (М.: РНЦ "Курчатовский институт", 2001)
87. Sujata P et al. *Mod. Phys. Lett. B* **2** 537 (1988)
88. Murani A P et al. *Phys. Rev. B* **48** 10606(R) (1993)
89. Okamura H et al. *Phys. Rev. B* **58** R7496 (1998)
90. Iga F, Shimizu N, Takabatake T *J. Magn. Magn. Mat.* **177–181** 337 (1998)
91. Nefedova E V et al. *Phys. Rev. B* **60** 13507 (1999)
92. Riseborough P S *Adv. Phys.* **49** 257 (2000)
93. Aeppli G, Fisk Z *Comments Condens. Matter Phys.* **16** 155 (1992)
94. Adroja D T et al. *Optoelectron. Advanced Mat.* **10** (7) 164 (2008)
95. Bouvet A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** 5667 (1998)
96. Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **63** 064411 (2001)
97. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** 2631 (2004)
98. Mignot J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 247204 (2005)
99. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 137204 (2007)
100. Nemkovski K S et al. *Phys. Procedia* **42** 18 (2013)
101. Немковский К С и др. *ФТТ* **52** 878 (2010); Nemkovski K S et al. *Phys. Solid State* **52** 936 (2010)
102. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. B* **81** 125108 (2010)
103. Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **89** 115121 (2014)
104. Rybina A V et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **92** 012074 (2007)
105. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 205601 (2012)
106. Liu S H *Phys. Rev. B* **63** 115108 (2001)
107. Akbari A, Thalmeier P, Fulde P *Phys. Rev. Lett.* **102** 106402 (2009)
108. Barabanov A F, Maksimov L A *Phys. Lett. A* **373** 1787 (2009)
109. Rybina A V et al. *Phys. Rev. B* **82** 024302 (2010)
110. Chen G F et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002 (2008)
111. Изюмов Ю А, Курмаев Э З *УФН* **178** 1307 (2008); Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Phys. Usp.* **51** 1261 (2008)
112. Knopp G et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77** 420 (1988)
113. Grier B H et al. *J. Phys. C* **21** 1099 (1988)
114. Severing A et al. *Physica B* **163** 409 (1990)
115. Aeppli G, Broholm C, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 19 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1994) p. 123
116. Severing A, Holland-Moritz E, Frick B *Phys. Rev. B* **39** 4164 (1989)
117. Severing A et al. *Phys. Rev. B* **39** 2557 (1989)
118. Doniach S *Physica B + C* **91** 231 (1977)
119. Bucher E et al. *Phys. Rev. B* **11** 500 (1975)
120. Möller H B, Shapiro S M, Birgeneau R J *Phys. Rev. Lett.* **39** 1021 (1977)
121. Launois H et al. *Phys. Rev. Lett.* **44** 1271 (1980)
122. Furrer A, Bühner W, Wachter P *Solid State Commun.* **40** 1011 (1981)
123. Loewenhaupt M, Holland-Moritz E *J. Appl. Phys.* **50** 7456 (1979)
124. Mazzaferro J, Balseiro C A, Alascio B *Phys. Rev. Lett.* **47** 274 (1981)
125. Alascio B et al., in *Valence Instabilities. Proc. of the Intern. Conf., Zürich, Switzerland, April 13–16, 1982* (Eds P Wachter, H Boppart) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 493
126. Schlottmann P, Falicov L M *Phys. Rev. B* **23** 5916 (1981)
127. Holland-Moritz E *J. Magn. Magn. Mater.* **38** 253 (1983)
128. Greir B H, Shapiro S M, in *Valence Fluctuations in Solids. Santa Barbara Institute for Theoretical Physics Conf., Santa Barbara, Calif., January 27–30, 1981* (Eds L M Falicov, W Hanke, M B Maple) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 325
129. Mignot J-M, Alekseev P A *Physica B* **215** 99 (1995)
130. Fedro A J, Sinha S K, in *Valence Fluctuations in Solids. Santa Barbara Institute for Theoretical Physics Conf., Santa Barbara, Calif., January 27–30, 1981* (Eds L M Falicov, W Hanke, M B Maple) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 329
131. Hossain Z et al. *Phys. Rev. B* **69** 014422 (2004)
132. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 375601 (2012)
133. Alekseev P A et al. *Письма в ЖЭТФ* **99** 185 (2014); *JETP Lett.* **99** 164 (2014)
134. Alekseev P A et al. *Phys. Procedia* **71** 303 (2015)
135. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. B* **94** 195101 (2016)
136. Levin E M et al. *Phys. Status Solidi B* **161** 783 (1990)
137. Fukuda S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 3189 (2003)
138. Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **132** 22 (2007); Alekseev P A et al. *JETP* **105** 14 (2007)
139. Holland-Moritz E et al. *Phys. Rev. B* **35** 3122 (1987)
140. Holland-Moritz E et al. *Z. Phys. B* **77** 105 (1989)
141. Wortmann G et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **49** 325 (1985)
142. Perscheid B, Sampathkumaran E V, Kaindl G *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48** 410 (1985)
143. Bulk G, Nolting W *Z. Phys. B* **70** 473 (1988)
144. Hotta T *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 114707 (2015)
145. Muro Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 083707 (2009)
146. Hanzawa K *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 084704 (2010)
147. Kondo A et al. *Phys. Rev. B* **83** 180415(R) (2011)
148. Takesaka T et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **200** 012201 (2010)
149. Kobayashi R et al. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **80** SA044 (2011)
150. Strydom A M *Physica B* **404** 2981 (2009)
151. Nishioka T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 123705 (2009)
152. Adroja D T et al. *Phys. Rev. B* **87** 224415 (2013)
153. Robert J et al. *Phys. Rev. B* **82** 100404(R) (2010)
154. Mignot J-M et al. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **80** SA022 (2011)
155. Khalyavin D D et al. *Phys. Rev. B* **82** 100405(R) (2010)
156. Kato H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 073701 (2011)
157. Adroja D T et al. *Phys. Rev. B* **82** 104405 (2010)
158. Robert J et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 267208 (2012)
159. Mignot J-M et al. *Phys. Rev. B* **89** 161103(R) (2014)
160. Riseborough P S *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 127 (2001)
161. Hoshino S, Kuramoto Y *Phys. Rev. Lett.* **111** 026401 (2013)
162. Menushenkov A et al. *Z. Kristallog.* **225** (11) 487 (2010)
163. Menushenkov A P et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **27** 925 (2014)

Neutron spectroscopy and strongly correlated electrons: a view from the inside

P.A. Alekseev. National Research Centre "Kurchatov Institute", pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation; National Research Nuclear University "MEPhI", Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russian Federation. E-mail: alekseev_pa@nrcki.ru, pavel_alekseev-r@mail.ru

Neutron spectroscopy results concerning the characteristic features of electronic states in strongly correlated electron systems are reviewed. It is shown that the effects of crystal electric field, exchange interaction and local-itinerant electron hybridization, separately or in combination, manifest themselves in the spectral features of magnetic neutron scattering. The review discusses information that can be obtained from these spectra to be used to investigate the nature of the heavy-fermion, intermediate-valence and a number of other nontrivial types of ground state occurring in this class of systems. Problems with interpreting experimental results are pointed out, suggesting the need for the development of the existing models.

Keywords: inelastic magnetic neutron scattering, rare earth intermetallic compounds, crystal electric field, magnetic ordering, heavy fermions, valence instability

PACS numbers: 61.05.F–, 61.66.Dk, **63.20.–e**, **75.10.–b**, 75.30.Mb, 75.40.Gb

Bibliography — 163 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (1) 65–98 (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037785>

Received 25 February 2016, revised 7 April 2016

Physics – Uspekhi **60** (1) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.04.037785>