

# ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

*А. Андреефф, Л. П. Каун, Т. Фрауенхейм*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

*Б. Липпольд*

Университет им. Карла Маркса, Лейпциг

*В. Мати*

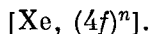
Центральный институт ядерных исследований АН ГДР, Россендорф

Дан обзор результатов неупругого магнитного рассеяния нейтронов в интерметаллических соединениях редкоземельных (ИСПЗ). Работа состоит из двух частей. В первой части рассматриваются одночастичные возбуждения, ИСПЗ систематизируются по структуре решетки. Полученные результаты анализируются с помощью феноменологической теории кристаллического поля с целью определения параметров кристаллического поля. Эти параметры сравниваются между собой внутри изоструктурных рядов соединений. Во второй — рассматриваются коллективные возбуждения, которые приводят к магнитному фазовому переходу (ФП) и ФП Яна — Теллера.

A survey is given of the inelastic neutron scattering in intermetallic rare earth compounds. The review consists of two parts. In the first part is looked at the one particle excitation. The intermetallic rare earth compounds are systematized corresponding the crystal structure. Results are analyzed by the phenomenological crystal field theory to get the parameters of the crystal field. These parameters are compared together within isostructural compounds. In the second part are reviewed the collective excitations, which are caused by magnetic phase transition and the Jahn — Teller effect.

## ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения являются сегодня одной из наиболее интенсивно исследуемых групп элементов периодической системы. Они обладают следующей электронной структурой:



Приведенное на рис. 1 радиальное распределение заряда показывает, что  $4f$ -электроны находятся глубоко внутри остова ксенона. Они экранируются  $5s$ - и  $5p$ -электронами и сильно локализованы. Влияние кристаллического окружения на  $4f$ -электроны по своему

действию эквивалентно внешнему электрическому полю. Это электрическое поле образуется зарядовым распределением вблизи рассматриваемого иона, которое зависит, с одной стороны, от зарядового состояния лиганда, и с другой стороны, от кристаллической симметрии. Под влиянием указанного внешнего поля снимается вырождение по  $M_J$  энергетических состояний  $4f$ -электронов свободного иона (частный случай эффекта Штарка), что приводит к возникновению так называемых «уровней кристаллического поля».

Типичное расщепление электронных мультиплетов в металлических редкоземельных соединениях порядка 20 мэВ. Это соот-

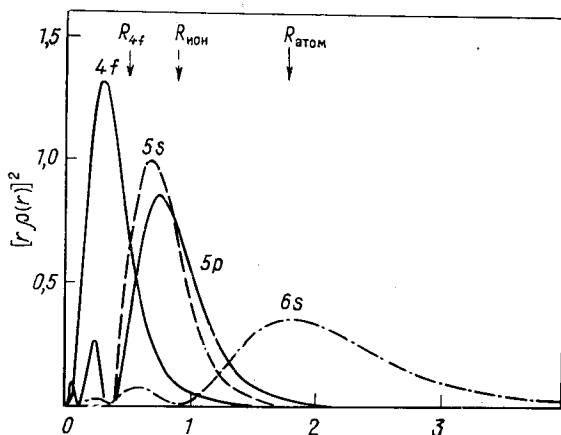


Рис. 1. Радиальное распределение плотности заряда для  $4f$ -,  $5s$ -,  $5p$ -,  $6s$ -электронов иона  $Gd^{3+}$  [7]

ветствует температуре  $\sim 220$  К. Расстояние уровней кристаллического поля друг от друга составляет приблизительно 5,5 мэВ, что в температурных единицах соответствует 60 К. По сравнению с взаимодействиями электронов между собой и с атомным ядром в свободном ионе ( $> 1$  эВ) кристаллическое поле (КП) можно рассматривать как возмущение. Появление тонкой структуры электронных мультиплетов оказывает влияние на физические свойства и процессы в твердом теле (эффекты кристаллического поля), которые заметно зависят от энергетических расстояний, характера уровней и их заселенности.

Исследование явлений кристаллического поля начало сильно развиваться после 40-х годов. Особое стимулирование получили эти работы в связи с развитием твердотельных мазеров и лазеров, принцип действия которых тесно связан со свойствами уровней кристаллического поля [1]. Непосредственное отношение они имеют также к технике получения сверхнизких температур

( $T < 1$  К) с помощью адиабатического размагничивания [2]. Большую часть экспериментальных результатов дали оптические исследования (спектры поглощения, флюоресценции [3], инфракрасная спектроскопия [4]). Из-за их высокого энергетического разрешения перечисленные методы позволяют определять энергии уровней с точностью до 0,1 мэВ. С помощью поляризационных измерений [5] и изучения тонкой структуры оптических линий получается дополнительная информация о свойствах уровней кристаллического поля и связи кристаллического поля с колебаниями решетки.

Косвенные выводы о положении уровней кристаллического поля и их характеристики можно получить из измерения температурной зависимости некоторых макроскопических свойств [6]. В удельной теплоемкости кристалла тонкая структура мультиплета основного состояния выражается в появлении аномалии Шоттки. В общем определении удельная теплоемкость выражается следующим образом:

$$C = \partial U / \partial T, \quad (1)$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы;  $T$  — температура. Если рассматривать только систему  $4f$ -электронов, то ее внутренняя энергия

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n g_n \exp(-E_n/kT). \quad (2)$$

Здесь  $Z = \sum_n g_n \exp(-E_n/kT)$  — статистическая сумма системы;  $g_n$  — степень вырождения  $n$ -го уровня. Отсюда получаем выражение для аномалии Шоттки:

$$C_{\text{Шоттки}} = \frac{1}{Z^2 k T^2} \left[ Z \sum_n g_n E_n^2 \exp(-E_n/kT) - \left( \sum_n g_n E_n \exp(-E_n/kT) \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Энтропия иона при высокой температуре

$$S = k \ln \left( \sum_n g_n \right)_{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

Выигрыш в энтропии при увеличении температуры

$$\Delta S = S - k \ln g_1 = \int_0^{\infty} \frac{1}{T} C_{\text{Шоттки}} dT. \quad (5)$$

Этот выигрыш энтропии можно определить численным интегрированием кривой экспериментально измеренной удельной тепло-

емкости, что дает критерий для определения степени вырождения основного состояния.

Некоторую информацию о тонкой структуре основного мультиплета дает магнитная восприимчивость. Из статистической термодинамики следует

$$\chi = \partial^2 F / \partial H^2 |_{H=0}, \quad (6)$$

где  $F$  — свободная энергия — определяется соотношением

$$F = -kT \ln Z$$

( $Z$  зависит от магнитного поля  $H$ ). Энергия  $E_n$   $n$ -го электронного состояния получается по теории возмущений:

$$E_n = E_n^0 + \mu_B g H \langle n | \mathbf{J} | m \rangle + \mu_B^2 g^2 H^2 \sum_{n \neq m} \frac{|\langle n | \mathbf{J} | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (7)$$

Таким образом магнитная восприимчивость описывается следующим выражением:

$$\chi(T) = \frac{N \mu_B^2 g^2}{Z} \left\{ \sum_n \frac{|\langle n | \mathbf{J} | n \rangle|^2}{kT} \exp(-E_n/kT) + 2 \sum_{n \neq m} \frac{|\langle n | \mathbf{J} | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \exp(-E_n/kT) \right\}. \quad (8)$$

Кюри-член восприимчивости зависит от диагональных матричных элементов. Если диагональные элементы основного состояния равны нулю ( $\langle n | \mathbf{J} | n \rangle = 0$ ), даже при очень низких температурах не появляется магнитной упорядоченности. Восприимчивость в этом случае не зависит от температуры. Соединения с таким свойством называются парамагнетиками Ван Флека.

Расщепление мультиплета основного состояния вследствие влияния кристаллического поля проявляется также в удельном электросопротивлении металлов. В нормальных металлах электросопротивление обусловлено процессами рассеяния электронов на фононах, структурных дефектах решетки, примесных атомах или поверхности при малых размерах образца. В металлических соединениях РЗЭ появляется дополнительный вклад в удельное сопротивление вследствие рассеяния электронов проводимости на уровнях КП. В работе [8] рассчитывался магнитный вклад в сопротивление на один ион:

$$\rho_m = \rho_0 \text{Sp} (P \cdot Q). \quad (9)$$

Матрицы  $P$  и  $Q$  содержат энергии  $E_n$  уровней кристаллического поля и их волновые функции  $|n\rangle$ :

$$P_{nm} = \frac{\exp(-E_n/kT)}{Z} \frac{(E_m - E_n)/kT}{1 - \exp[(E_n - E_m)/kT]}; \quad (10)$$

$$Q_{nm} = |\langle n | \mathbf{J}_z | m \rangle|^2 + (1/2) (|\langle n | \mathbf{J}_+ | m \rangle|^2 + |\langle n | \mathbf{J}_- | m \rangle|^2). \quad (11)$$

Электросопротивление зависит сложным образом от уровней КП. Сделать однозначные выводы для схемы уровней КП из таких измерений очень сложно.

В последние десять лет успешно использовалось неупругое рассеяние нейтронов (НРН) как метод исследования эффектов кристаллического поля. Этот метод дает прямые данные о положении энергетических уровней кристаллического поля. Дифференциальное сечение рассеяния нейтронов из состояния  $|k\rangle$  в состояние  $|k'\rangle$  на ядре с изменением состояния ядра образца  $|\lambda\rangle$  на  $|\lambda'\rangle$  дается общим выражением [14]:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{k'\lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle k'\lambda' | \hat{V} | k\lambda \rangle|^2 \delta(E + E_\lambda - E_{\lambda'}). \quad (12)$$

Чтобы получить дифференциальное сечение для всех возможных процессов рассеяния, необходимо просуммировать по всем конечным состояниям  $|\lambda'\rangle$  и по всем начальным состояниям  $|\lambda\rangle$ , которые имеют вероятность  $P_\lambda$ :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda, \sigma} P_\lambda P_\sigma \times \\ &\times \sum_{\lambda', \sigma'} |\langle k'\sigma'\lambda' | \hat{V} | k\sigma\lambda \rangle|^2 \delta(E + E_\lambda - E_{\lambda'}). \end{aligned} \quad (13)$$

Суммированием по  $\sigma$  и  $\sigma'$  учитывается, что пучок нейтронов не поляризован. Соотношение (13) является основным для описания любого процесса рассеяния. Отдельные процессы рассеяния характеризуются конкретным видом потенциала взаимодействия  $\hat{V}$ . Однако в любом случае можно предположить, что  $\hat{V}$  является функцией расстояния нейтрона от ядра мишени:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j \hat{V}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (14)$$

Здесь сумма по  $j$  означает суммирование по всем ядрам. В таком случае можно написать сечение рассеяния в виде двух факторов:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\overline{\hat{V}(\boldsymbol{\kappa})}|^2 S(\boldsymbol{\kappa}, \omega). \quad (15)$$

Величина  $V(\boldsymbol{\kappa}) = \int d\mathbf{r} \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r})$  зависит только от двухчастичного потенциала и определяется конкретной формой взаимодействия. Корреляционная функция  $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$  содержит фактор и описывает корреляцию системы для определенного характера взаимодействия (магнитное или ядерное рассеяние).

Одним из основных процессов взаимодействия нейтронов с соединениями РЗЭ является помимо ядерного рассеяния магнитное рассеяние на  $4f$ -электронах. При этом передается энергия

от нейтрона электрону, или наоборот, причем электронная система переходит в другое энергетическое состояние. Положение максимумов в спектре НРН соответствует определенным энергиям переходов, а интенсивности их пропорциональны вероятностям переходов. Для непроводящих соединений метод НРН является хорошим дополнением к оптическим исследованиям. В отличие от последних с помощью НРН исследуются не электрические дипольные переходы между уровнями кристаллического поля из мультиплета основного состояния в мультиплеты, более высоколежащие, а магнитные дипольные переходы, происходящие между уровнями кристаллического поля основного мультиплета. НРН не зависит от оптических свойств поглощения материала образца. Последнее обстоятельство имеет особое значение при изучении эффектов кристаллического поля в металлических соединениях. Вследствие большого поглощения электронами проводимости оптические методы исследования в случае металлов практически не пригодны и неупругое рассеяние нейтронов является пока единственным способом для наблюдения уровней КП. Задачей исследований металлических соединений РЗЭ является получение достаточного количества экспериментальных данных о расщеплении энергетических уровней под действием КП. При этом экспериментальные результаты анализируются с помощью феноменологической теории кристаллического поля в целях определения параметров КП (см. разд. 1). Значения параметров и сравнение их, например по ряду изоструктурных соединений, дают определенную информацию о свойствах металлической матрицы, в которую заключены редкоземельные ионы. Из-за связи магнитных РЗ-ионов между собой появляется ряд особенностей, которые выходят за рамки относительно простого описания (см. разд. 3). Оказывается полезным разделить интерметаллические соединения РЗЭ на две большие группы: первая — партнер РЗЭ немагнитный, вторая — партнер имеет магнитный момент. Магнитные свойства первой группы определяются полностью взаимодействием между редкоземельными ионами. Во второй группе надо различать в принципе три типа взаимодействия: РЗ-РЗ-взаимодействие, РЗ-магнитный партнер и взаимодействие между собой магнитных ионов партнеров РЗ. Для изучения второй группы необходимо точное знание связи первого и третьего типов взаимодействия. Поэтому методом НРН исследовались до сих пор главным образом интерметаллические соединения первой группы.

#### 1. ОСНОВЫ Описания кристаллического поля [6, 12]

Поскольку в настоящее время еще не существует удовлетворительной микроскопической теории кристаллического поля, используется феноменологическое описание кристаллического поля

с помощью эквивалентных операторов. Эквивалентные операторы представляют собой формальные преобразования в целях облегчения расчетов. Потенциал кристаллического поля представляется в виде ряда по шаровым функциям, зависящим от пространственных координат  $x, y, z$ . Задачей расчетов является определение собственных значений  $4f$ -электронов в кристаллическом поле, для чего необходимо определить матричные элементы с помощью  $4f$ -волновых функций. Угловая часть волновой функции характеризуется полным моментом количества движения и его проекцией. В шаровых функциях, являющихся тензорными операторами, можно заменить координаты соответствующими компонентами оператора полного момента количества движения. Тем самым получаются эквивалентные операторы  $O_l^m$ , которые являются функциями только оператора момента количества движения и его компонент. При этом исходят из того, что можно ограничиться одним изолированным мультиплетом (например, основным мультиплетом) редкоземельного иона, и исследуют его расщепление в кристаллическом поле. Полный момент количества движения  $\mathbf{J}$  ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) рассматривается как хорошее квантовое число, и оператор гамильтониана кристаллического поля записывается в следующем виде [9]:

$$H_{\text{КП}} = \sum_{l=2, 4, 6} \sum_{m=l}^l B_l^m O_l^m(J, J_+, J_-, J_z). \quad (16)$$

Параметры кристаллического поля  $B_l^m$  содержат информацию о кристаллическом поле следующим образом. Симметрию кристаллического поля определяет число отличных от нуля  $B_l^m$ . Чем выше симметрия кристаллического поля, тем меньше число отличных от нуля параметров кристаллического поля. Значения  $B_l^m$  определяют силу кристаллического поля. Относительные значения  $B_l^m$  между собой определяют вид расщепления мультиплета, т. е. порядок следования уровней кристаллического поля.

Ограничение суммирования по  $l$ ,  $l = 2, 4, 6$ , происходит из-за того, что рассматриваются только  $4f$ -электроны РЗ-ионов. Для иллюстрации зависимости числа слагаемых в операторе гамильтониана кристаллического поля от симметрии приведены операторы гамильтониана для кубической и гексагональной точечной симметрий:

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{КП, куб}} &= B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4]; \\ H_{\text{КП, гекс}} &= B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^8 O_6^8. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

С помощью этих операторов гамильтониана в [10, 11] рассчитано и протабулировано расщепление мультиплетов в кубическом

и гексагональном кристаллическом поле со всеми значениями  $J$ , которые наблюдаются в РЗ-ионах ( $2 \leq J \leq 8$ ).

Параметры кристаллического поля  $B_l^m$  можно разделить на определенные составные части, которые нагляднее показывают вклады от самого кристаллического поля и РЗ-иона, который служит в качестве зонда для измерения кристаллического поля:

$$B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle K_l^m \Theta_l. \quad (18)$$

Здесь  $\Theta_l$  — приведенные матричные элементы, протабулированные для всех РЗ-ионов [12];  $\langle r^l \rangle$  — радиальные интегралы от волновых функций  $4f$ -электронов, которые в зависимости от метода расчета (нерелятивистского [7] или релятивистского [13]) принимают различные значения. Параметры  $A_l^m$  содержат собственно информацию о создаваемом зарядовом окружении зонда кристаллическим полем. Так как  $K^m$  являются только числовыми факторами, в последующем они будут включены в  $A_l^m$  и обозначаться как  $A_l = A_l^m K_l^m$ . Для сравнения кристаллических параметров различных соединений следует брать величины  $A_l \langle r^l \rangle$  или только  $A_l$ .

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Для определения параметров КЭП используется модель эффективных точечных зарядов (МЭТЗ) и ее модификации. В модели точечных зарядов электрическое поле на месте атома в кристалле определяется суммарным потенциалом всех соседних ионов, которые рассматриваются как точечные заряды, расположенные на месте ядра.

Ниже дается обзор параметров кристаллического поля для металлических и интерметаллических редкоземельных соединений, определенных главным образом с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Для полноты в некоторых случаях будут привлечены результаты других методов исследования КЭП. Следует заметить, что до сих пор исследования концентрировались на соединениях с кубической кристаллической структурой. Для гексагональных соединений есть первые результаты систематического определения параметров кристаллического поля, в то время как для соединений с более низкой симметрией результатов по рассеянию нейтронов практически нет.

Прежде чем начать изложение результатов, модифицируем данное в (15) общее выражение сечения рассеяния. Для анализа экспериментов по исследованию кристаллического поля методом неупругого рассеяния нейтронов сечение рассеяния в дипольном



приближении имеет вид [15]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left( \frac{1,91e^2}{2m_0c^2} g_J \right)^2 \frac{k'}{k} f^2(\kappa) \times \\ \times \sum_{n, m} P_n |\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \gamma_{nm}^2}} \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{E_n - E_m - E}{\gamma_{nm}} \right)^2 \right]. \quad (19)$$

Здесь  $|n\rangle$  — волновые функции кристаллических уровней с энергиями  $E_n$ ;  $f(\kappa)$  — магнитный форм-фактор РЗ-иона;  $\kappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  — вектор передачи импульса. В эксперименте наблюдаются переходы между уровнями, обусловленными кристаллическим полем, при передаче энергии нейтронов  $E$  с полуширинами переходов  $\gamma_{nm}$ .

Интенсивность отдельных пиков пропорциональна матричному элементу, который в случае поликристаллических образцов дается следующим выражением (дипольное приближение):

$$|\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 = (1/3) \{ |\langle n | J_{+} | m \rangle|^2 + |\langle n | J_{-} | m \rangle|^2 + 2 |\langle n | J_z | m \rangle|^2 \}. \quad (20)$$

Вероятность  $P_n$ , что система находится в состоянии  $|n\rangle$ , дается фактором заселенности уровней кристаллического поля, который подчиняется статистике Больцмана:

$$P_n = \exp(-E_n/kT) / \sum_{n=1}^{2J+1} \exp(-E_n/kT). \quad (21)$$

Выражение (21) для сечений рассеяния справедливо только для малых значений переданного импульса ( $\kappa \rightarrow 0$ ). Поэтому при анализе экспериментов важно знать, до каких значений  $\kappa$  можно использовать (21), не допуская грубых ошибок. Для  $\text{Pr}^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле [16] рассматривалось выражение полного сечения для рассеяния нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями. Сравнение результатов работы [16] с расчетом по формуле (20) представлено на рис. 2. Видно, что для  $\kappa > 5,5 \text{ \AA}^{-1}$  появляются отклонения от точного значения больше 1%.

Сравнивая расстояния между положениями уровней кристаллического поля и вероятности переходов, рассчитанных с помощью теории, с положениями пиков и их интенсивностями в экспериментальном спектре неупруго рассеянных нейтронов, можно определить набор параметров кристаллического поля для исследуемого вещества. До тех пор пока полуширины  $\gamma_{nm}$  остаются малыми (1—2 мэВ) и в спектре наблюдаются хорошо разрешенные пики, неупругое рассеяние нейтронов является очень чувствительным методом для определения параметров кристаллического поля.

**2.1. Исследование кристаллического поля в редкоземельных соединениях с кубической кристаллической структурой.** В настоящем разделе обсуждаются результаты исследования кристалли-

ческого поля в металлических и интерметаллических редкоземельных соединениях с кубической структурой. Рассмотрение ограничивается четырьмя типами кубической структуры, для которых имеется ряд результатов, позволяющих проследить определенные тенденции.

*Структура типа NaCl(BI).* Соединения с элементами V и VI главных подгрупп периодической РЗЭ (пниктиды и халькогениды)

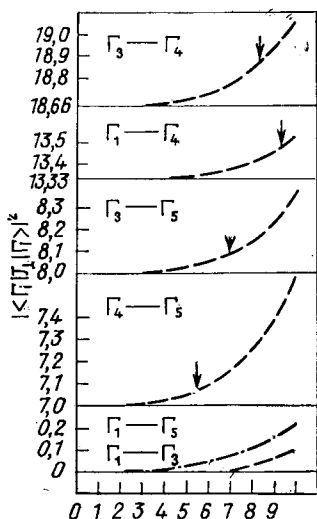


Рис. 2. Вероятности перехода между кристаллическими уровнями в кубическом поле в зависимости от передачи импульса  $x$  для  $\text{Pr}^{3+}$

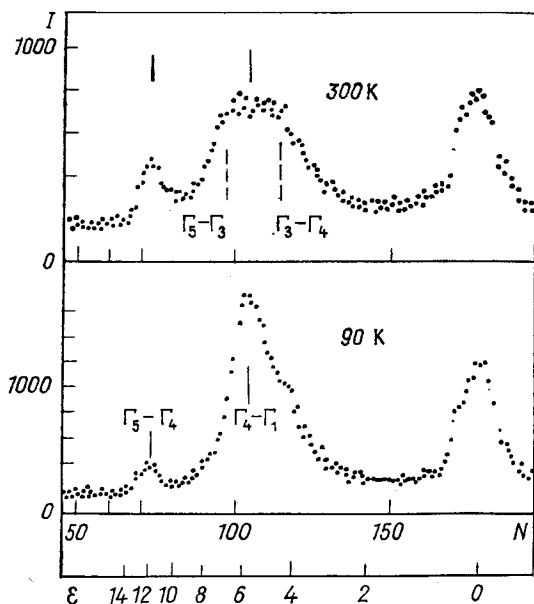


Рис. 3. Спектр нейтронов по времени пролета  $\text{PrBi}$  [18]

с соотношением атомов 1 : 1 имеют структуру типа NaCl. С точки зрения изучения кристаллического поля они являются наиболее систематически исследованной группой веществ. Эксперименты по рассеянию нейтронов на  $\text{PrBi}$  [18] (рис. 3) были первыми, позволившими определить параметры кристаллического поля, и они явились началом применения неупругого рассеяния нейтронов для систематического исследования кристаллического поля в металлических редкоземельных системах. Монохалькогениды и монопниктиды РЗМ вплоть до нитридов обладают металлическими свойствами. Для пниктидов, из их положения в периодиче-

ской системе, следовало бы ожидать, что они образуют полупроводники типа  $A^{III}B^V$ . Электрическое сопротивление при комнатной температуре порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Ом·см, т. е. находится в типичной металлической области концентрации носителей, однако на 1—2 порядка ниже, чем у халькогенидов [19].

Редкоземельные соединения со структурой NaCl хорошо подходят для изучения кристаллического поля, так как взаимодействие магнитных ионов с кристаллическим полем у них значительно больше, чем магнитное обменное взаимодействие. Это выражается в отсутствии магнитного порядка или очень низкой температуры упорядочения ( $< 20$  К). На рис. 4 приведены соединения, для которых были определены параметры кристаллического поля с помощью неупругого рассеяния нейтронов. (Значения для соединений самария взяты из измерений аномалии Шоттки.) Основная часть экспериментов была проведена Биргенау и др. на спектрометре по времени пролета с прерывателем [18—21], а также Фуррером и др. на трехосном спектрометре [22—25] и МАРС-спектрометре [26].

На основе изложенного выше можно сформулировать два вопроса.

1. Как изменяются параметры кристаллического поля, если в соединении меняется партнер РЗ-иона?

2. Как изменяются параметры кристаллического поля, если в соединении при одном и том же партнере меняется РЗ-ион?

По первому вопросу в [19] было проведено систематическое исследование соединений празеодима. Для соединений неодима также имеются экспериментальные данные для параметров кристаллического поля, так что и здесь можно провести подобный анализ. Для всех соединений характерно преобладание вклада члена четвертого порядка в потенциал кристалла. Сравнение параметров КЭП четвертого порядка между собой как для соединений празеодима, так и для соединений неодима не показывает заметной разницы между монокалькогенидами и монопниктидами, хотя обе группы имеют разную концентрацию носителей заряда. Исключение составляют нитриды, которые являются больше полупроводниками, чем металлами. Зависимость значений  $A_4 (r^4)$  от  $a^{-5}$

	N	P	As	Sb	Bi	S	Se	Te
Ce		///	///	///	///			
Pr	///	///	///	///	///	///	///	///
Nd	///	///	///	///	///	///	///	///
Pm								
Sm		///		///				
Eu								
Gd								
Tb		///		///				
Dy								
Ho		///						
Er		///		///				
Tm	///	///	///	///	///			
Yb		///						

Рис. 4. Монопниктиды и монокалькогениды РЗ, для которых с помощью НРН определены параметры кристаллического поля

( $a$  — постоянная решетки) показывает, что постоянная решетки, по-видимому, является основным характерным параметром (рис. 5). Такая зависимость ожидается по модели точечных зарядов, в рамках которой параметры кристаллического поля для структуры типа NaCl при учете соседей 1 координационной сферы описываются [12]:

$$A_4 \langle r^4 \rangle = -\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle; \quad A_6 \langle r^6 \rangle = -\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^7} \langle r^6 \rangle, \quad (22)$$

где  $Z$  — заряд лиганда;  $R$  — расстояние до соседнего атома ( $R = a/2$  для структуры NaCl). Примечательно, что параметры

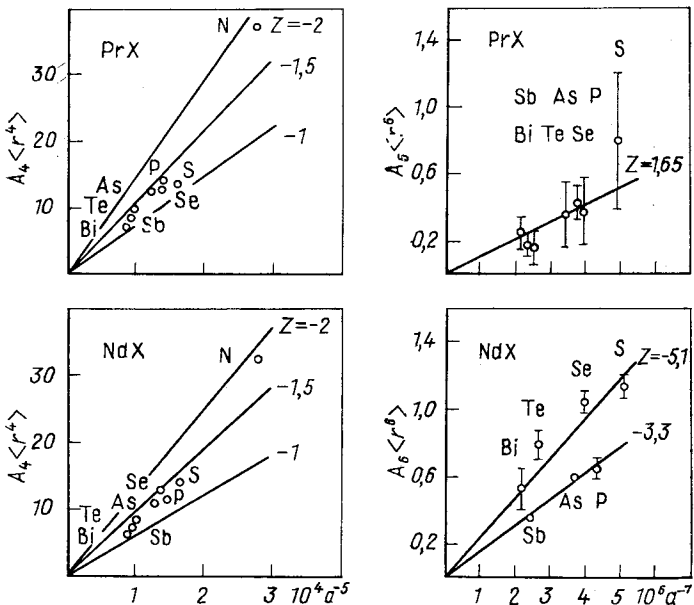


Рис. 5. Параметры кристаллического поля монохалькогенидов и монопниктидов празеодима и неодима в зависимости от степени постоянной решетки  $a$ . Точки — экспериментальные данные, линии — модель точечных зарядов

КЭП четвертого порядка с помощью модели точечных зарядов даже количественно правильно рассчитываются, если взять  $Z = -1,2 \pm 0,1$  для заряда лиганда и релятивистские радиальные интегралы [13] (см. рис. 5). Это в некоторой степени является неожиданным, поскольку МЭТЗ для изоляторов дает плохие количественные предсказания [27]. В металлических соединениях, кроме механизмов, влияющих на кристаллическое поле в изоляторах (эффект точечного заряда, проникновение заряда, ковалентность,

5s-, 5p-экранирование), должны действовать эффекты экранирования виртуально связанного 5d-состояния из-за наличия электронов проводимости. Тем не менее модель точечных зарядов «работает» без учета дополнительных эффектов.

Из рис. 5 видно, что для соединений празеодима в пределах погрешностей эксперимента  $A_6 \langle r^6 \rangle$  также является линейной функцией от  $a^{-7}$ . Однако соединения неодима показывают разницу между пниктидами и халькогенидами, выходящую за пределы экспериментальных погрешностей. У монохалькогенидов неодима вклад в кристаллическое поле шестого порядка больше, чем у монопниктидов. Эффективный заряд оказывается равным для соединений празеодима  $Z = -1,65$ , для монопниктидов неодима  $Z = -3,3$  и для монохалькогенидов неодима  $Z = -5,1$ , если используются релятивистские радиальные интегралы  $\langle r^6 \rangle$ . Различные значения зарядов для параметров четвертого и шестого порядков указывают на то, что эффекты экранирования и вклад от ковалентной связи яснее проявляются в шестом порядке потенциала КЭП. В этом смысле понятно и различное значение  $A_6 \langle r^6 \rangle$  для монопниктидов и монохалькогенидов неодима, т. е. в них выражается определенное влияние валентных электронов [19]. Равенство параметров КЭП шестого порядка для халькогенидов и пниктидов празеодима следует рассматривать как исключение.

На основе хорошего соответствия значений  $A_4 \langle r^4 \rangle$  с расчетами по модели точечного заряда и отсутствия указания на влияние электронов проводимости Бухер и Майта [28] пытались объяснить параметры КЭП атомистическим путем. Представление параметров КЭП четвертого порядка как функции от электроотрицательности партнера (рис. 6) показывает линейную зависимость и, кроме того, расщепление на пниктиды и халькогениды. Электроотрицательность X-атома слишком мала, чтобы притянуть все три электрона празеодима, так что эти соединения являются металлами, в то время как азот, имея большую электроотрицательность, образует неметаллические соединения.

Рассмотрим теперь второй вопрос — изменение параметров КЭП при замене редкоземельного иона в соединениях. На рис. 7 показаны модифицированные параметры КЭП  $A_\alpha \langle r^\alpha \rangle a^{\alpha+1}$  для пниктидов редких земель [21]. Сильно заметно anomальное поведение соединений церия, значения  $A_4 \langle r^4 \rangle$  для которых явно лежат ниже, чем для соседних редких земель. Это объясняется тем, что отдельный 4f-электрон атома Ce с большой вероятностью находится вблизи границы Ферми. Для параметров кристаллического поля четвертого порядка других соединений наблюдается определенная систематика по редкоземельному ряду. Сплошная линия получается из расчетов по МЭТЗ с помощью выражения (22)  $Z = -1,2$  и релятивистскими значениями для  $\langle r^4 \rangle$ . Совпадение с экспериментальными параметрами КЭП от Pr до Tb очень хоро-

шее. Для более тяжелых редкоземельных ионов  $Z = -2$  воспроизводило бы лучше измеренные величины. Скачкообразное изменение электронных свойств соединений в ряду, однако, маловероятно, поэтому наблюдаемое поведение скорее признак несовершенства модели точечных зарядов. Указать явно механизм, отвечающий за это, пока трудно. Наиболее вероятным является возрастающая доля ковалентной связи [21].

Для параметров шестого порядка в пределах относительно больших погрешностей было найдено постоянное значение для

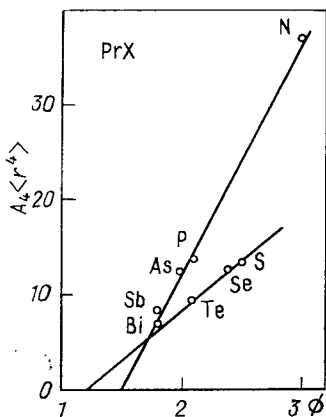


Рис. 6. Зависимость параметров кристаллического поля  $A_4 \langle r^4 \rangle$  соединений  $PrX$  от электроотрицательности атома  $X$ . Значения электроотрицательности взяты из [29]

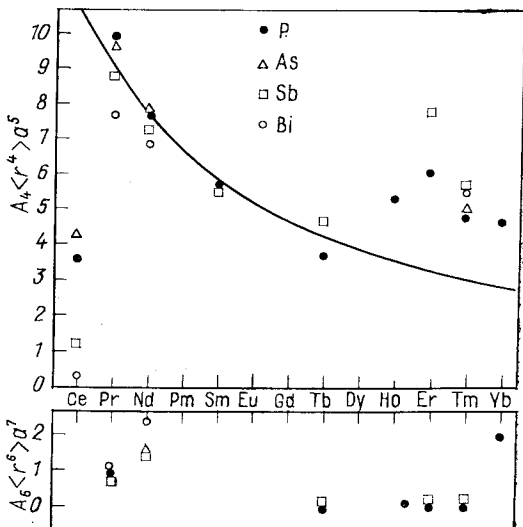


Рис. 7. Параметры кристаллического поля соединений РЗЭХ ( $X = P, As, Sb, Bi$ ).

Точки — экспериментальные данные, линия — модель точечных зарядов

$A_6 \langle r^6 \rangle a^7 \approx (0,1 \pm 0,06) \cdot 10^6 \text{ мВ} \cdot \text{Å}^7$  [с помощью (3.4)] (см. рис. 7). Это означает, что для расчета  $A_6 \langle r^6 \rangle$  модель эффективных точечных зарядов не годится. Она пригодна только для качественной оценки порядка величины параметров кристаллического поля.

**Структура типа  $CsCl(B2)$ .** Соединения РЗЭ с родием, палладием, медью, серебром, цинком и магнием кристаллизуются в структуре типа  $CsCl(B2)$ . Они являются второй наиболее интенсивно исследованной группой веществ. Структура типа  $CsCl$  хорошо пригодна для изучения зависимости параметров КЭП от валентности и величины атомов лигандов, а также электронной структуры в изоморфном ряду интерметаллических соединений. Главная часть результатов по этой группе веществ была полу-

чена Морином, Пиэрре и др. [31—35]. В качестве экспериментальных методов, кроме неупругого рассеяния нейтронов, использовалось измерение магнитной анизотропии на монокристаллах [33], нейтронографическое определение магнитной структуры, а также изучение магнитоупругих свойств [36].

У интерметаллических соединений наряду со взаимодействием с кристаллическим полем более сильно проявляется магнитное

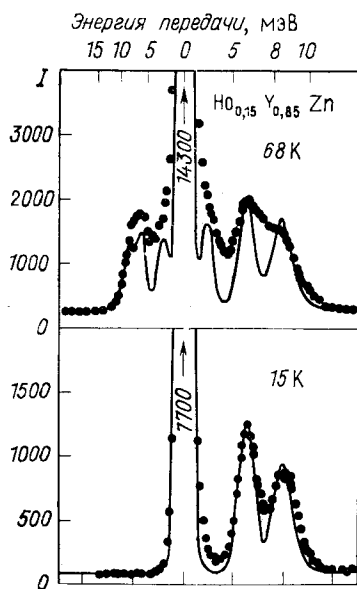


Рис. 8. Спектр рассеяния нейтронов для соединения  $\text{Ho}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{Zn}$ , измеренный на спектрометре по времени пролета  $IN = 7$  (ILL Гренобль). Линии — теоретическая подгонка [33]

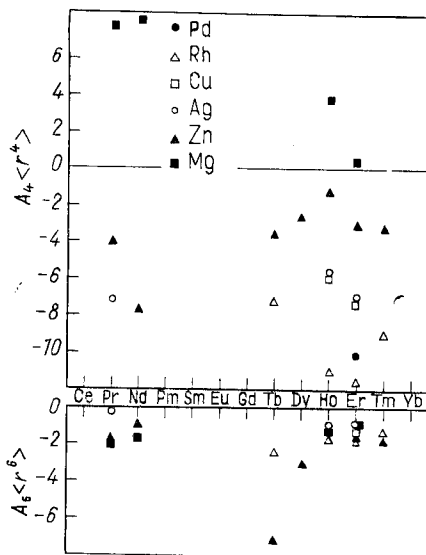


Рис. 9. Параметры кристаллического поля для интерметаллических соединений со структурой типа CsCl

обменное взаимодействие. Это выражается для многих соединений в температуре упорядочения 40 К и выше. Для уменьшения обменного взаимодействия в экспериментах по рассеянию нейтронов, как правило, употребляются разбавленные соединения [31—33]. На рис. 8 показан типичный спектр рассеянных нейтронов для CsCl-соединений.

На рис. 9 изображены найденные параметры кристаллического поля для указанного ряда соединений. При этом исследовалось не столько изменение параметров КЭП от редкоземельного иона, сколько влияние партнера по соединению на силу кристаллического поля при одном определенном ионе РЗМ. Наиболее полные

результаты имеются для соединений эрбия [31, 32] и гольмия [33]. В табл. 1 приведены параметры КЭП для обоих рядов соединений.

Таблица 1

Параметры кристаллического поля (мэВ) интерметаллических соединений гольмия и эрбия со структурой типа CsCl [30—33]

Партнер	Гольмий		Эрбий	
	$A_4 \langle r^4 \rangle$	$A_6 \langle r^6 \rangle$	$A_4 \langle r^4 \rangle$	$A_6 \langle r^6 \rangle$
Rh	$-10,77 \pm 1,6$	$-1,55 \pm 0,26$	$-10,6 \pm 0,9$	$-1,62 \pm 0,09$
Pd	—	—	$-10,08$	$-1,02$
Ag	$-5,77 \pm 0,060$	$-1,03 \pm 0,09$	$-6,3 \pm 0,3$	$-1,8 \pm 0,04$
Cu	$-5,86 \pm 0,69$	$-1,29 \pm 0,09$	$-7,25 \pm 0,55$	$-1,3 \pm 0,09$
Zn	$-1,21 \pm 0,34$	$-1,55 \pm 0,09$	$-3,11 \pm 0,040$	$-1,54 \pm 0,09$
Mg	$3,62 \pm 0,78$	$-1,12 \pm 0,09$	$0,31 \pm 0,25$	$-0,93 \pm 0,09$

Из таблицы видно, что параметры КЭП четвертого порядка преимущественно отрицательны и уменьшаются по абсолютной величине с изменением числа внешних электронов партнера в порядке следования Rh, Pd, Ag и Cu, Zn и Mg. Для магния значение  $A_4 \langle r^4 \rangle$  становится положительным. Значения параметров КЭП для изоэлектронных соединений, по-видимому, не связаны с изменением постоянной решетки. Параметры КЭП шестого порядка все отрицательны и имеют одинаковый порядок величины. По сравнению с соединениями типа NaCl вклад потенциала шестого порядка в случае соединений со структурой типа CsCl существенно больше.

Попытки рассчитать параметры кристаллического поля с помощью модели точечных зарядов [31] привели при учете второй координационной сферы (ионы РЗЭ) к отрицательному значению заряда лигандов в случаях Cu, Ag и  $Z \approx 0$  для Zn при хорошем воспроизведении значений  $A_4 \langle r^4 \rangle$ . Однако при этом значения  $A_6 \langle r^6 \rangle$  получаются на целый порядок заниженными. Тем самым модель точечных зарядов для соединений структуры CsCl теряет практическое значение для качественного определения параметров КЭП. Примечательным является то, что для параметров КЭП четвертого порядка получается линейная зависимость от значения разности электроотрицательности ионов РЗМ и лигандов (рис. 10). Последнее рассматривается как указание на перенос зарядов в обсуждаемых соединениях [32]. В отличие от этого параметры  $A_6 \langle r^6 \rangle$  не подчиняются какой-либо подобной закономерности (см. рис. 10).

Для объяснения изменений параметров КЭП в соединениях гольмия и эрбия проводилось несколько теоретических исследований, в которых рассматривалась роль электронов проводимости в формировании кристаллического поля [37]. Вклад эффективного



заряда лигандов по расчетам с помощью ОПВ — волновых функций — является очень маленьким ( $|A_4 \langle r^4 \rangle| < 1$  мэВ;  $A_6 \langle r^6 \rangle \approx \approx -0,1$  мэВ). Расчеты показали, что вследствие анизотропного распределения электронов проводимости получается прямой кулоновский вклад, который по абсолютному значению дает правильный порядок величины  $A_4 \langle r^4 \rangle$ , а также зависимость его от типа

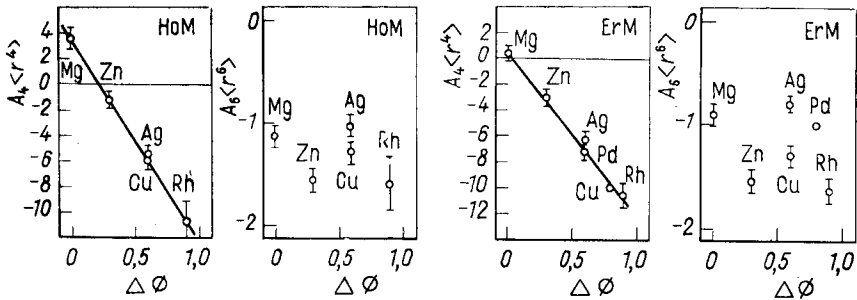


Рис. 10. Параметры кристаллического поля соединений гольмия и эрбия со структурой CsCl в зависимости от разности электроотрицательности. Значения электроотрицательности взяты из [29]

партнера. Причиной изменения  $A_4 \langle r^4 \rangle$  является возрастающая локализация  $d$ -электронов зоны проводимости на редкоземельном ионе при переходе от Rh к Zn и отсутствия  $d$ -электронов в Mg. Знак рассчитанных  $A_4 \langle r^4 \rangle$  получается неправильным, так что нужно предположить еще дополнительный вклад того же порядка величины, но с обратным знаком, например, анизотропный обмен между  $4f$ -электронами и электронами зоны проводимости. Наблюдаемые величины для  $A_6 \langle r^6 \rangle$  этими расчетами не воспроизводятся. Последнее объясняется обычно тем, что ковалентные эффекты играют большую роль и электроны проводимости имеют вблизи редкоземельного иона слабый  $f$ -характер [37].

На изоструктурных соединениях легких редкоземельных ионов Pr и Nd также проведены эксперименты по рассеянию нейтронов в целях определения параметров КЭП, но эти эксперименты не удалось однозначно описать одним набором параметров КЭП [35]. Здесь не хватает еще той полноты данных, как в случае соединений гольмия и эрбия.

**Структура типа  $MgCu_2$  (C15).** Кубическая структура фазы Лавеса типа  $MgCu_2$  (C15) представляет собой самую большую семью изоструктурных редкоземельных соединений. Доказано существование соединений РЗЭМ<sub>2</sub> почти для всех редкоземельных атомов с  $M = Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir$  [9, 41]. Систематическое изучение кристаллического поля с помощью неупругого рассеяния нейтронов до сих пор, однако, было про-

ведено только на соединениях РЗЭ  $Al_2$ . Поэтому мы ограничимся здесь указанным рядом соединений. Все эти соединения обнаруживают магнитный порядок, поэтому ряд экспериментов по рассеянию нейтронов проводился на разбавленных образцах [42—44]. При экспериментах на концентрированных соединениях наблюдаются большие ширины линий переходов, обусловленных кристаллическим полем, которые осложняют однозначное определение

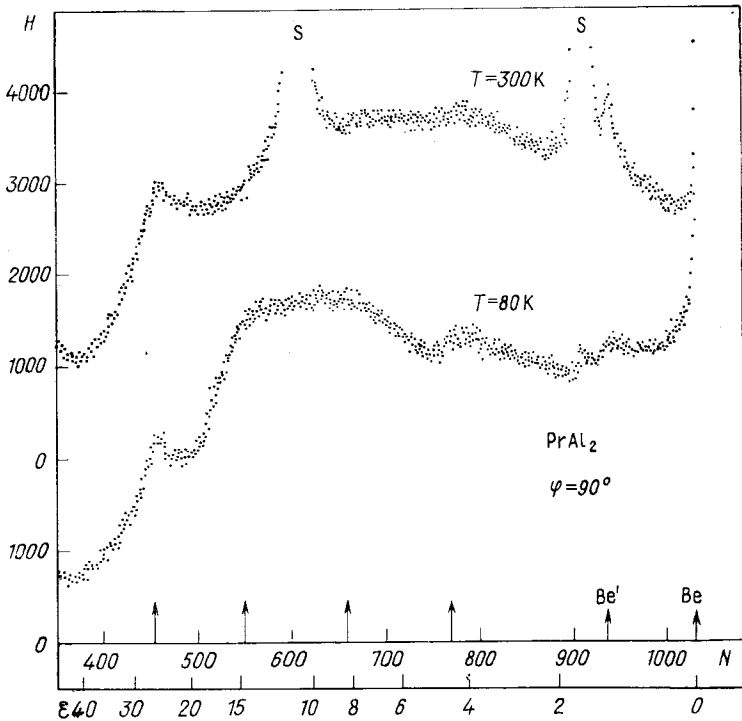


Рис. 11. Спектр рассеяния нейтронов на  $PrAl_2$  [46].

Из-за больших ширин линий переходов между кристаллическими уровнями спектр показывает слабую структуру

параметров КЭП [45, 46] (рис. 11). Параметры кристаллического поля определялись также из исследований магнитных элементарных возбуждений с помощью неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллах [47—49] и из экспериментов по намагничиванию монокристаллов [50, 51].

Если рассчитать из экспериментально полученных параметров кристаллического поля  $B_4^0$  и  $B_6^0$ ,  $A_4$  и  $A_6$ , применяя релятивистские радиальные интегралы  $\langle r^n \rangle$  [13], то получится результат,

представленный на рис. 12 [51]. Параметры КЭП вдоль ряда РЗЭ  $Al_2$  почти не зависят от редкоземельного иона, так что для параметров КЭП выполняется простое отношение:

$$B_4^0 \sim \langle r^4 \rangle \beta_J a^{-5}; \quad B_6^0 \sim \langle r^6 \rangle \gamma_J a^{-7}, \quad (23)$$

где  $\beta_J, \gamma_J$  — численные факторы (см. [12]). Этот результат объясняется следующим образом: или вклад электронов проводимости

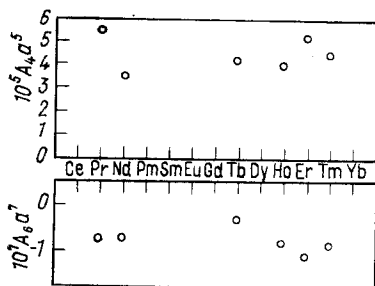


Рис. 12. Приведенные параметры кристаллического поля  $A_\alpha a^{-(\alpha+1)}$  для соединений РЗЭ  $Al_2$ , полученные из экспериментальных значений  $B_e^m$  при использовании релятивистских радиальных интегралов  $\langle r^\alpha \rangle$  [13]

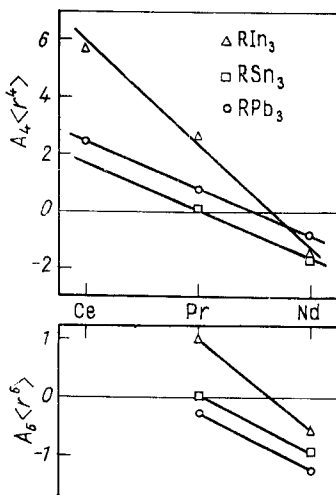


Рис. 13. Изменение параметров кристаллического поля для структуры типа  $Cu_3Au$  в зависимости от иона РЗЭ [53]

в потенциал кристаллического поля мал, или их влияние вдоль редкоземельного ряда не меняется [51]. Постоянство  $A_6 a^7$  указывает на то, что в указанной группе соединений, в противоположность рассмотренным выше, и параметры КЭП шестого порядка подчиняются определенной систематике.

Найденные в [45] параметры КЭП для  $HoAl_2$  и  $TmAl_2$  в эту картину не вписываются. Правда, в экспериментах по рассеянию нейтронов наблюдалось только от одного до двух неупругих пиков, так что интерпретация могла быть и неоднозначной. Результатов исследования кристаллического поля с помощью неупругого рассеяния нейтронов в соединениях с другими партнерами пока еще нет. Эксперименты на  $PrNi_2$  показывают значения параметров КЭП, близкие к значениям для  $PrAl_2$  [52].

*Структура типа  $Cu_3Au$  ( $L1_2$ ).* В кубической кристаллической структуре типа  $Cu_3Au$  исследования кристаллического поля с помощью неупругого рассеяния нейтронов и измерения восприимчивости проводились до сих пор главным образом на системах

РЗЭ  $X_3$ , где РЗЭ — легкие редкоземельные элементы Ce, Pr, Nd, а X — Pd, In, Sn, Tl, Pb [53—56]. В этой структуре кристаллизуется также и соединение  $Pr_3Tl$ , которое стало модельным веществом для исследования динамики так называемых синглет-триплет-систем и в последующем разделе будет рассмотрено несколько подробнее. В [53] изучались соединения РЗЭ (РЗЭ = Ce, Pr, Nd; X = In, Pb, Sn). Для параметров КЭП установлено, что с увеличением числа  $4f$ -электронов их значение уменьшается и, кроме того, происходит смена знака (рис. 13). Такое поведение объясняется делокализацией  $4f$ -электронов в начале редкоземельного ряда [53] или изменением вклада обменного взаимодействия в кристаллическое поле [57]. Для изоэлектронных соединений РЗЭ  $Sn_3$  и РЗЭ  $Pb_3$  параметры  $A_4 \langle r^4 \rangle$  и  $A_6 \langle r^6 \rangle$  имеют одинаковую зависимость от редкоземельного иона, в то время как для соединения РЗЭ  $In_3$  зависимость более сильная. Это можно рассматривать как косвенное доказательство влияния электронов проводимости.

Для параметров КЭП, полученных из нейтронных экспериментов на изоструктурных соединениях РЗЭ  $Pd_3$  [54], такого изменения не обнаружено. У них значения  $A_4 \langle r^4 \rangle$  оказались отрицательными и в рамках погрешности эксперимента почти равными друг другу; параметры  $A_6 \langle r^6 \rangle$  имеют положительные значения.

Исследования соединений ряда  $PrX_3$  (X = In, Tl, Sn, Sb) с помощью неупругого рассеяния нейтронов [55] дали параметры КЭП, в которых значения  $A_4 \langle r^4 \rangle$  обнаруживают систематическое изменение. С увеличением разности электроотрицательности значения  $A_4 \langle r^4 \rangle$  уменьшаются. Значение  $A_4 \langle r^4 \rangle$  для  $PrPd_3$  [54] также не противоречит этой тенденции, но построить линейную зависимость все же не удается, так как абсолютное значение для  $PrPd_3$  явно занижено. Для параметров  $A_6 \langle r^6 \rangle$  систематического изменения не найдено.

**2.2. Исследование кристаллического поля в редкоземельных интерметаллидах с гексагональной кристаллической структурой.** Экспериментов с помощью рассеяния нейтронов на интерметаллических соединениях с гексагональной кристаллической структурой до сих пор выполнено очень мало. Есть ряд данных для соединений РЗЭ  $Al_3$  (РЗЭ = Ce, Pr, Nd) со структурой типа  $Ni_3Sn$  [58—61]. Спектры этих соединений обнаруживают хорошо разрешенные пики, которые можно приписать переходам между кристаллическими уровнями. На рис. 14 изображен спектр неупруго рассеянных нейтронов на  $PrAl_3$  [58, 60]. Полученные параметры КЭП показывают, что члены второго, четвертого и шестого порядков приблизительно в равной степени участвуют в формировании кристаллического поля. При интерпретации результатов измерений восприимчивости и удельной теплоемкости на гексагональных соединениях для простоты вклад второго порядка в кристал-

лическое поле не учитывается. Поскольку при этом получается удовлетворительное объяснение измеренных величин, представляется, что указанным членом можно пренебречь.

Интерпретация спектров рассеянных нейтронов труднее, чем в случае кубического кристаллического поля, так как для гексагональной симметрии есть четыре независимых параметра КЭП (см. разд. 1). Для уменьшения числа независимых параметров вводится отношение  $V = B_6^g/B_0^g$ , которое обычно рассчитывается в рамках модели точечных зарядов. Приближение для определения этой величины на основе идеального отношения  $c/a$  гексагональной решетки дает  $V = 77/8$  и оказывается недостаточно хорошим. Для  $\text{PrAl}_3$  со значением  $V$ , рассчитанным из реальных параметров решетки, получается лучшее согласие с экспериментом, чем с  $V = 77/8$  [60]. Наши исследования с  $\text{PrNi}_5$  ( $\text{CaCu}_5$  — тип структуры) показывают, что изменением  $V$  можно улучшить совпадение экспериментально измеренного и рассчитанного спектров [62] (рис. 15).

В целом для интерметаллидов с гексагональной симметрией еще слишком мало результатов, чтобы можно было делать какие-то общие выводы. Исследования с этой группой веществ могут в будущем стать плодотворным направлением в исследованиях с помощью рассеяния нейтронов, так как, с одной стороны, экспериментальная техника в настоящее время достаточно развита и, с другой стороны, благодаря большому числу возможных переходов между кристаллическими уровнями в гексагональном КЭП, спектры рассеяния нейтронов могут содержать более богатую информацию.

**2.3. Выводы.** Из представленных результатов изучения кристаллического поля на редкоземельных соединениях можно сделать следующие выводы.

1. В редкоземельных соединениях структуры типа  $\text{NaCl}$  (пниктиды, халькогениды) существенный вклад в кристаллическое поле вносит член четвертого порядка. В интерметаллических соедине-

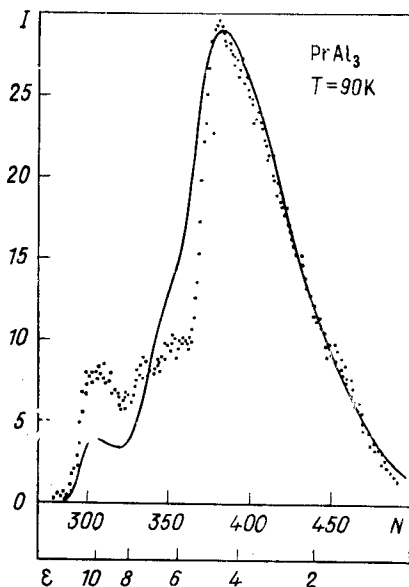


Рис. 14. Спектр рассеяния нейтронов на переходах между уровнями кристаллического поля гексагонального соединения  $\text{PrAl}_3$  [60]

ниях с другими типами кубических структур вклады от  $A_6 \langle r^6 \rangle$  одного порядка величины с вкладами  $A_4 \langle r^4 \rangle$ . Чем более выражен металлический характер веществ, тем сильнее вклад в потенциал кристалла членов шестого порядка.

2. Для параметров четвертого порядка в различных группах соединений возможно установить некоторую систематику, в то время как для параметров шестого порядка этого не удается.

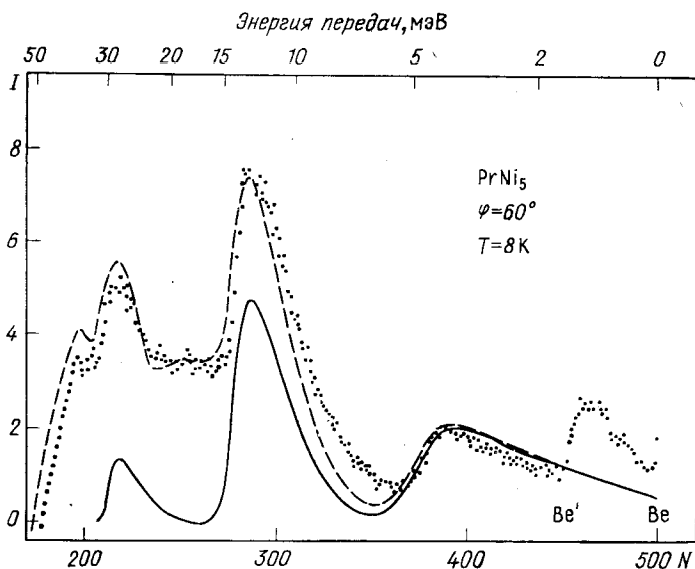


Рис. 15. Спектр рассеяния нейтронов на переходах между уровнями кристаллического поля гексагонального соединения  $\text{PrNi}_5$  [62]

3. Попытки качественного (линейная зависимость параметров КЭП от разности электроотрицательности) и количественного (расчеты зонной структуры для CsCl-структуры) объяснения параметров КЭП были успешными только для величины  $A_4 \langle r^4 \rangle$ .

4. Модель эффективных точечных зарядов дает хорошее согласие с экспериментом только для монопниктидов и монохалькогенидов РЗЭ. Для интерметаллических соединений она становится непригодной.

5. Экспериментальной информации о параметрах КЭП в гексагональных соединениях пока недостаточно, поэтому невозможно проследить какие-либо закономерности.

6. Влияние электронов проводимости на кристаллическое поле в интерметаллидах РЗМ пока не ясно. Из сделанных до сих пор исследований следует, что их роль незначительна.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КЭП НА КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В этом разделе рассматриваются аспекты поведения ансамбля невзаимодействующих ионов РЗЭ в эффективном окружении (точечные заряды + электроны проводимости + химическая связь), в частности, эффекты, вызванные обменным взаимодействием между РЗЭ-ионами в решетке, которые могут привести к упорядоченному состоянию при низких температурах. Неупругое рассеяние нейтронов является единственным в своем роде методом для изучения коллективных возбуждений в конденсированной среде. Вследствие двух главных типов взаимодействия тепловых нейтронов с веществом можно относительно легко наблюдать фононы и магнитные возбуждения, но трудно возбудить электронные квадрупольные переходы между различными кристаллическими уровнями. Из этого следует, что для изучения магнитных возбуждений (спиновых волн) неупругое рассеяние нейтронов (НРН) является главным методом исследования, в то время как при исследовании структурных фазовых переходов типа Яна — Теллера (квадрупольная связь) НРН ограничивается определением расщепления (схемы уровней) РЗЭ-ионов в кристаллическом поле.

В металлических соединениях РЗЭ существует ряд механизмов взаимодействия, которые приводят к эффективной обменной связи РЗЭ-ионов в различных узлах кристаллической решетки. Вследствие сильной локализации  $4f$ -электронов ( $\langle r_{4f}^2 \rangle^{1/2} \approx 0,45 \text{ \AA}$ ) их взаимодействие происходит не прямо, а косвенно через систему электронов проводимости или систему фононов. Вид и сила этих взаимодействий определяют кооперативное поведение металлических соединений РЗЭ. Можно выделить следующие механизмы взаимодействия.

а) Изотропное магнитное диполь-дипольное взаимодействие осуществляется косвенно через электроны проводимости. Оно определяет магнитное поведение металлических систем РЗЭ. Многие соединения РЗЭ обнаруживают магнитные фазовые переходы при температурах, меньших 100 К.  $4f$ -электроны (со спином  $S$ ) вызывают дальнедействующую осциллирующую спиновую плотность электронов проводимости (со спином  $s$ ), которая приводит к связи РЗЭ-ионов в различных узлах решетки. Гамильтониан взаимодействия  $4f$ -электронов с электронами проводимости имеет вид

$$H_{sf} = -\Gamma_{sf} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}, \quad (24)$$

где  $\Gamma_{sf}$  —  $sf$ -обменный интеграл. При описании связи двух РЗЭ-ионов, находящихся в узлах решетки  $i$  и  $j$  в модели эффективного  $ff$ -обменного взаимодействия (без явного учета системы решетки

и корреляции электронов проводимости), получается изотропное гейзенберговское обменное взаимодействие спинов вида

$$H_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \sum_{i, j} I_{ij} \mathbf{J}(i) \mathbf{J}(j). \quad (25)$$

Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия полный момент количества движения  $\mathbf{J}$  является хорошим квантовым числом. Косвенная магнитная обменная связь через электроны проводимости типа РККИ [63] зависит от концентрации электронов в зоне проводимости [64].

Особый экспериментальный и теоретический интерес представляет исследование природы индуцированного магнитного фазового перехода (ФП). Такие фазовые переходы обычно наблюдаются в системах с немагнитным основным состоянием. Типичными представителями являются  $\text{PtAl}_2$  [46] и  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  [65], которые подробно рассмотрены далее. Для систем с синглетным основным состоянием условием для наступления магнитной неустойчивости в приближении молекулярного поля (ММП) является следующее соотношение [71]:

$$h_m = 4I(0) \alpha^2 / \Delta > 1,$$

где  $\alpha = \langle 0 | J_z | 1 \rangle$ ;  $J_z$  — матричные элементы между основным состоянием  $|0\rangle$  и первым возбужденным состоянием  $|1\rangle$ ;  $\Delta$  — соответствующее энергетическое расстояние и  $I(0) - q = 0$  — фурье-компонента ферромагнитного обменного интеграла. Тем самым магнитный обмен должен достичь критической величины по отношению к действию кристаллического поля для того, чтобы наступил дальний магнитный порядок.

б) Квадрупольная связь ионов РЗЭ осуществляется через систему фононов и квадрупольное рассеяние электронов проводимости на системе  $4f$ -зарядов. Ряд металлических и неметаллических РЗЭ-соединений были изучены с помощью измерения скорости звука. Наблюдалась сильная температурная зависимость упругих констант и их смягчение вблизи точки фазового перехода. При этом можно наблюдать структурные фазовые переходы, которые выражаются в искажении решетки.

В указанном случае говорят о кооперативном фазовом переходе Яна — Теллера (ЯТ) [66]. Аномалии упругих свойств можно объяснить удовлетворительно с помощью связи фононов с ионами, находящимися под воздействием кристаллического поля, но не взаимодействующими между собой [67, 68], а также квадрупольным рассеянием электронов проводимости на распределении  $4f$ -зарядов [67, 69]. В модели эффективного взаимодействия оба механизма ведут к ион-ионному взаимодействию, гамильтониан кото-



рого для кубической решетки имеет вид

$$H_{\text{взаим}}^{\text{ЯТ}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij}(\alpha d) O_{\alpha d}^n(i) O_{\alpha d}^n(j), \quad (26)$$

где  $O_{\alpha d}^n(i)$  — тензорные операторы кубической точечной симметрии ( $\alpha$  — представление,  $d$  — размерность,  $n$  — степень вырождения). Эта эффективная связь ионов квадрупольного типа (взаимодействие Яна — Теллера), которая при условии

$$h_e = 4K(0)\beta^2/\Delta > 1$$

ведет к индуцированной структурной нестабильности;  $\beta$  — соответствующие матричные элементы квадрупольных операторов и  $K(0)$  описывает  $q=0$  фурье-компонента квадрупольного взаимодействия  $K_{ij}$ .

в) Между системой фононов и магнитно-взаимодействующей системой устанавливается связь. В этом случае получается связанный спектр фононов и магнитных возбуждений, которые при определенных условиях симметрии не могут пересекаться и даже должны отталкиваться [67, 70]. Если связь обеих систем достаточно велика ( $h_m > 1$  и  $h_{me} > 1$  или  $h_e > 1$ ), то могут наступить магнитный и структурный фазовые переходы при одной и той же температуре [71]. Характерные примеры металлических соединений РЗЭ, у которых имеют место названные выше фазовые переходы при одной и той же или различных температурах, а также соединений, в которых исследовался спектр элементарных возбуждений с помощью неупругого рассеяния нейтронов, приведены в табл. 2.

г) Также возможны мультипольные взаимодействия более высокого порядка, которые могут вести к фазовым переходам [72] высокой мультипольности. Так как они до сих пор экспериментально не наблюдались, мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением трех перечисленных механизмов взаимодействия.

**3.1. Системы с магнитным фазовым переходом.** Существует ряд экспериментальных возможностей для исследования магнитного фазового перехода (измерение удельной теплоемкости, намагничивания, восприимчивости, электропроводности и др.). Но только НРН дает возможность прямо изучать динамику спинов магнитных кристаллов и тем самым микроскопическую природу фазового перехода. Для этого в последние десять лет с помощью НРН для ряда РЗЭ и их соединений были проведены исследования температурного поведения спектров магнитных возбуждений.

Магнитные фазовые переходы II рода, имеющие место в рассматриваемой группе веществ, характеризуются наличием сингулярности статической магнитной восприимчивости. Эта сингулярность может вызываться смягчением ветви элементарных возбуждений или появлением так называемой центральной моды ( $\omega = 0$ )

Таблица 2

Характерные примеры металлических соединений РЗЭ с магнитными и структурными фазовыми переходами, исследованные с помощью НРН

Фазовый переход	Вещество	Исследованные характеристики
Магнитный $h_m > 1$	$\text{PrAl}_2$ , $\text{Pr}_3\text{Tl}$ , $\text{TbSb}$	Дисперсия и температурная зависимость магнитных элементарных возбуждений
	$\text{NdAl}_2$ , $\text{NdSb}$ , $\text{TbAl}_2$ , $\text{HoZn}$ , $\text{HoP}$ , $\text{HoFe}_2$ , $\text{ErFe}_2$ , $\text{Ho}_{0,88}\text{Tb}_{0,12}\text{Fe}_2$ $\text{PrSb}$ (под воздействием давления)	Дисперсия магнитных элементарных возбуждений при постоянной температуре
Структурный $h_e > 1$	$\text{PrCu}_2$ , $\text{TmCd}$ Диэлектрика: $\text{PrAlO}_3$ , $\text{TmVO}_4$ , $\text{DyVO}_4$ , $\text{TbVO}_4$	Скорость звука; связанный спектр возбуждений — фононы, магнитные возбуждения
Магнитный + структурный при одинаковой температуре, $h_m$ или $h_e > 1$ и $h_{me} > 1$	$\text{TbP}$ , $\text{TbAs}$ , $\text{TbSb}$ , $\text{DySb}$ , $\text{HoSb}$ , $\text{TbZn}$ , $\text{DyZn}$ , $\text{TbCu}$	Возбуждения кристаллических уровней в парамагнитной фазе
Магнитный + структурный при различной температуре	$\text{Pr}_3\text{Se}$ , $\text{TmZn}$	Возбуждения кристаллических уровней в парамагнитной фазе

соответствующей симметрии [65]. Для описания этого эффекта обычно употребляется следующее выражение для сечения рассеяния нейтронов:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{A}{[1 - \exp(-\omega/kT)]} \sum_{\alpha, \beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{\kappa_\alpha \kappa_\beta}{\kappa^2} \right) \times \\ \times \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega), \quad \beta\alpha = +, -, z, \quad (27)$$

где  $A$  — постоянная;  $\kappa$  и  $\omega$  — передачи импульса и энергии нейтронов и  $\mathbf{q} = \kappa - \tau$  ( $\tau$  — вектор обратной решетки). Фактор  $\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta / \kappa^2$  дает возможность различать продольные и поперечные возбуждения. Полюсы магнитной восприимчивости  $\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega)$  определяют поперечные и продольные возбуждения соответственно. Вычет восприимчивости на полюсах определяет интенсивность пиков в спектре неупругого рассеяния

нейтронов. В приближении молекулярного поля — хаотических фаз (ПМП — ПХФ) — полюсы динамической восприимчивости есть  $\delta$ -функции от  $\omega$ . Учетом процессов рассеяния более высокого порядка (с электронами проводимости или с фононами) можно объяснить времена жизни и тем самым ширины пиков.

3.1.1. Исследование природы магнитного фазового перехода. Для металлических соединений РЗЭ существует ряд модельных

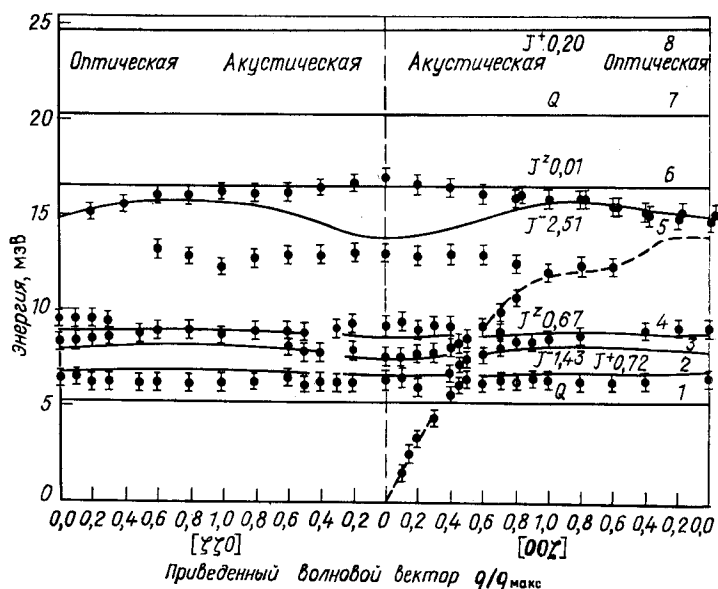


Рис. 16. Дисперсионные кривые спиновых волн на  $\text{PrAl}_2$  в направлении  $[00\xi]$  и  $[\xi\xi 0]$  [78]

веществ с немагнитным основным состоянием, в которых магнитный обмен превосходит критическую величину  $h_m > 1$ , таким образом, при низких температурах появляется магнитный фазовый переход. Вследствие магнитного обмена волновые функции возбужденных магнитных состояний примешиваются к немагнитному основному состоянию и индуцируют в нем магнитный момент.

Наиболее подробные исследования температурной зависимости спектров элементарных возбуждений вблизи ФП были проведены на кубических монокристаллах (или поликристаллах)  $\text{PrAl}_2$  [49],  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  [65],  $\text{TbSb}$  [73], которые мы рассмотрим.

1.  $\text{PrAl}_2$  — до сих пор единственное известное соединение, где основное состояние — немагнитный дублет. Соединение  $\text{PrAl}_2$  упорядочивается ферромагнитно ( $T_C = 32 \text{ K}$ ,  $h_m \approx 1,3$ ), момент насыщения при  $T = 0$  в направлении легкого намагничивания ( $z$ -ось)

составляет 80% момента свободного иона. Основной мультиплет  ${}^3H_4$ -расщепления в кубическом поле на  $\Gamma_3(0)$ ,  $\Gamma_4(\Delta)$ ,  $\Gamma_1((12/5)\Delta)$ ,  $\Gamma_5(\Delta')$  с  $\Delta = 2,36$  мэВ и  $\Delta' = 13,7$  мэВ [74]. С помощью НРН были проведены исследования магнитных элементарных возбуждений [49]. На рис. 16 представлены кривые дисперсии  $RgAl_2$  для возбуждений вдоль  $[0, 0, \xi]$ - и  $[\xi, \xi, 0]$ -направлений. Кривые показывают относительно слабые дисперсии. При  $\xi = 0,5$  в направлении  $[0, 0, \xi]$  видно взаимодействие продольного акустического фона с низколежащими магнитными возбуждениями. Штрихованная линия описывает дисперсионную кривую акусти-

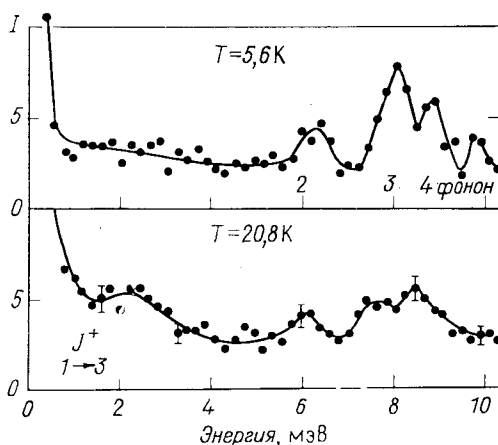


Рис. 17. Температурная зависимость рассеяния нейтронов на  $RgAl_2$  для  $q = (2\pi/a)$  [2; 2; 0,7]. Пик при энергии  $\approx 2$  мэВ ( $T = 20,8$  К) — переход между I и III возбужденными состояниями [78]

ческого фона при  $T = 300$  К. Подобное взаимодействие можно предположить и вблизи  $\xi = 0,4$  в направлении  $[\xi, \xi, 0]$ . Такое воздействие фононов на магнитные возбуждения получается в результате связи акустических фононов с магнитно-взаимодействующей системой. В этих областях, по-видимому, происходит оттапливание обоих возбуждений [70, 75].

Для самой интенсивной магнитной поперечной ветви (при энергии  $\approx 15$  мэВ) с самой сильной дисперсией наблюдается расщепление, которое, очевидно, сводится к двум независимым группам возбуждений для  $J_x$  и  $J_y$ , вызванное сильным анизотропным обменным взаимодействием [76]. Кроме того, в экспериментах с  $RgAl_2$  были измерены с возрастанием температуры спиновые волны, исходящие от возбужденных состояний (рис. 17), которые впервые наблюдались в  $TbAl_2$  [77]. Исследование температурной

зависимости магнитных возбуждений вблизи  $q = 0$  показало частичное смягчение их энергии, которая при фазовом переходе, однако, не доходит до нуля. Эксперименты с более высоким разрешением показали, что главная часть магнитного рассеяния вблизи

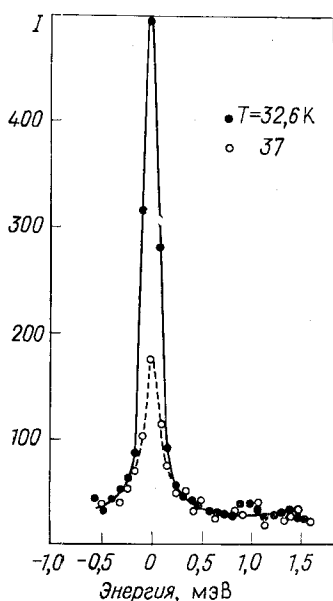


Рис. 18. Температурная зависимость рассеяния нейтронов на  $RgAl_2$  вблизи  $T_{\text{крит}}$  (выше  $T_{\text{крит}}$ ) для  $q = [2,06; 2,06; 0]$  [78]

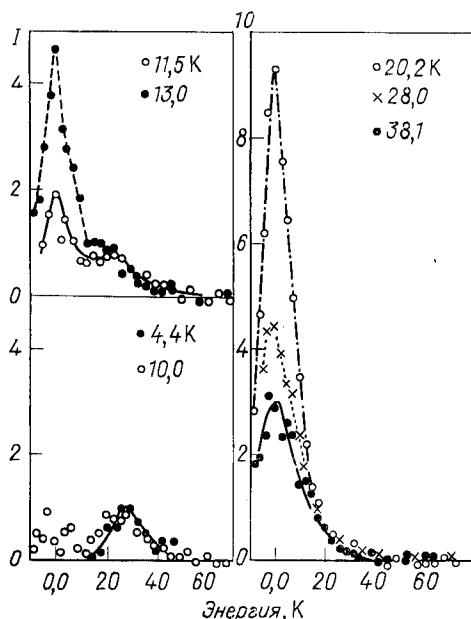


Рис. 19. Температурная зависимость спиновых волн и центрального пика в  $TbSb$  при  $q = [0,05; 0,05; 0,05] 2\pi/a$  [73].

$T \rightarrow T_{\text{крит}}$  является упругой (рис. 18) [78]. Это является экспериментальным указанием на появление центрального пика  $\omega = 0$ , интенсивность которого вследствие критических флуктуаций при фазовом переходе растет.

3.  $TbSb$  — антиферромагнетик с синглетным основным состоянием ( $T_N = 14,9$  К,  $h_m = 3,5$ ). Первый возбужденный уровень — триплет при  $\Delta = 1,2$  мэВ. Для этого соединения также подробно исследован спектр спиновых волн вблизи  $q = 0$  [73] и установлено аналогичное  $RgAl_2$  поведение. Частоты элементарных возбуждений при приближении к точке фазового перехода  $T \rightarrow T_N$  уменьшаются, оставаясь при  $T = T_N$  отличными от нуля. Также наблюдался центральный пик ( $\omega = 0$ ), интенсивность которого при приближении к точке ФП увеличивается (рис. 19).

3.  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  — наиболее интенсивно исследованное вещество — представляет собой яркий пример критического ферромагнетика ( $h_m = 1,014$ ) с основным состоянием — синглет ( $T_C = 11,5$  К). Момент насыщения для  $T = 0$  достигает  $\sim 20\%$  момента свободного иона. Схема расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле:  $\Gamma_1(0)$ ,  $\Gamma_4(\Delta)$ ,  $\Gamma_3((12/7)\Delta)$ ,  $\Gamma_5(\Delta')$  с  $\Delta = 4,5$  мэВ и  $\Delta' = 16$  мэВ [79]. Эксперименты по НРН при передаче импульса

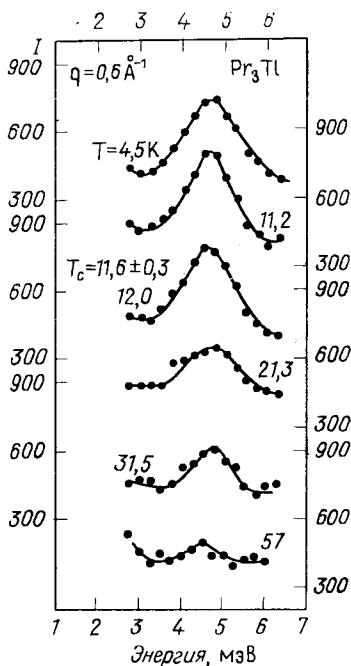


Рис. 20. Температурная зависимость рассеяния нейтронов на  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  при  $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  [84]

по НРН при передаче импульса  $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  показывают почти независимое от температуры положение магнитного возбуждения (рис. 20). Это можно объяснить только путем учета в расчетах всей схемы уровней [83]. Экспериментальная реализация случая  $q \rightarrow 0$ , для которого ожидается более сильная температурная зависимость (смягчение при фазовом переходе), была затруднена из-за примешивания прямого пучка нейтронов. Все же можно ожидать, что  $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -ветвь вблизи ФП станет полностью мягкой. У  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  также появляется критическое  $\omega = 0$ -рассеяние, как и у  $\text{PrAl}_2$  и  $\text{TbSb}$ , интенсивность которого при  $T_C$  сильно растет (рис. 24) [80]. Хотя критические отношения обмена к расщеплению кристаллическим полем  $h_m$  для  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  и  $\text{TbSb}$  отличаются (1 : 3), ожидается, что ФП описывается одним и тем же механизмом.

### 3.1.2. Исследование спиновых волн.

Здесь мы рассмотрим результаты исследований дисперсии спиновых волн при постоянной температуре в веществах с кубической и гексагональной структурой.

#### Кубическая структура

1.  $\text{NdAl}_2$  — основное состояние крамерсовский дублет и упорядочивается при  $T_C = 77,2$  К ферромагнитно. Энергии расщепления кристаллическим полем и обменная энергия в  $\text{NdAl}_2$  сравнимы по величине. Момент насыщения при  $T = 0$  составляет 76% момента свободного иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Исследования дисперсии спиновых волн с помощью НРН [92] указывают на существование трех независимых групп возбуждения для  $J_+$ ,  $J_-$  и  $J_z$ . На рис. 22 приведены дисперсионные соотношения для  $\text{NdAl}_2$  при  $T = 4,2$  К для волнового вектора в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Так как в  $\text{NdAl}_2$

на элементарную ячейку приходится два магнитных атома, наблюдались акустические и оптические ветви для всех операторов  $J_\alpha$  ( $\alpha = +, -, z$ ). Кроме того, вблизи центра зоны обнаруживается четвертое оптическое возбуждение. Оптические и акустические возбуждения на границе зоны вырождены. С помощью

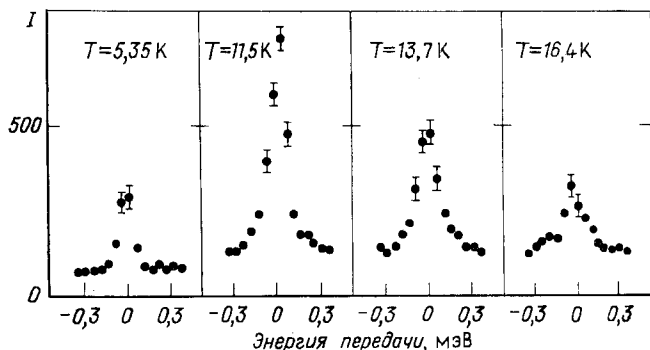


Рис. 21. Температурная зависимость интенсивности центрального пика в  $\text{Pr}_3\text{Ti}$  при  $q = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$  [80]

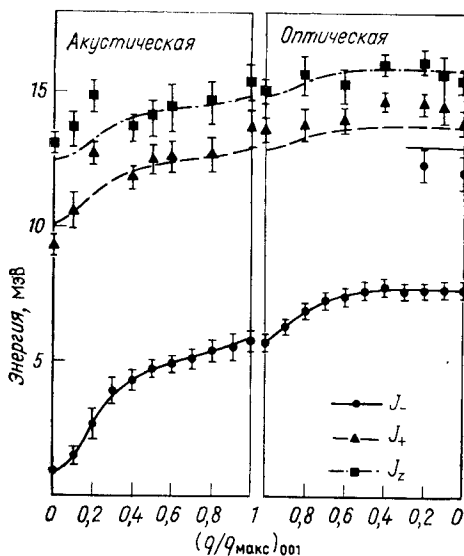


Рис. 22. Дисперсионные кривые магновов в  $\text{NdAl}_2$  при  $T = 4,2 \text{ K}$  для волнового вектора вдоль  $\langle 001 \rangle$ . Сплошные линии рассчитаны по псевдобозонной модели [92]

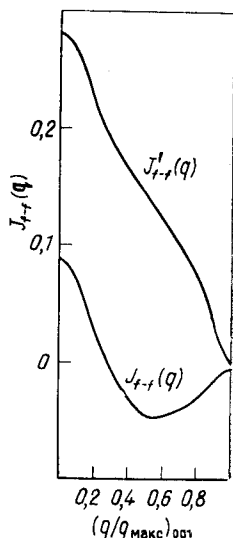


Рис. 23. Параметры обменного взаимодействия  $J_{f-f}$  и  $J'_{f-f}$  для  $\text{NdAl}_2$  при  $T = 4,2 \text{ K}$  в направлении  $\langle 001 \rangle$  [92]

теории псевдобозонов получается довольно хорошее описание экспериментальных дисперсионных кривых (сплошные линии на рис. 22) \*. Параметр обменного взаимодействия, полученный из анализа эксперимента, показывает РККИ-поведение (рис. 23).

2.  $TbAl_2$  — основное состояние синглет, первый возбужденный уровень — триплет. Сильное обменное взаимодействие приводит к ферромагнитному упорядочению при  $T_C = 105$  К. Момент насыщения при  $T = 0$  составляет  $\sim 89\%$  момента свободного иона  $Tb^{3+}$ . Магнитные возбуждения в упорядоченной фазе — спиновые волны с энергетической щелью в центре зоны. Она появляется вследствие анизотропии кристалла. Спектр магнитных возбуждений можно описать с помощью изложенного в 3.1.3 формализма. У этого вещества впервые наблюдалось взаимодействие между возбуждениями, исходящими из основного состояния и из возбужденных состояний [77]. Отмеченный эффект можно объяснить, учитывая всю схему уровней при теоретическом рассмотрении [86]. Он наблюдался позже также в  $RrAl_2$  (см. 3.1.4).

3.  $HoZn$  упорядочивается ферромагнитно при  $T_C = 75$  К и представляет собой систему триплет — дублет. Исследован спектр спиновых волн при  $T = 4,2$  К [93], измерены две ветви вдоль главных направлений симметрии. Результаты анализировались с помощью метода функций Грина (см. 3.1.3) и были воспроизведены кривые дисперсии, при этом учитывались биквадратичные обменные члены в операторе гамильтониана.

4.  $HoP$  — основное состояние дублет, первый возбужденный уровень — триплет, упорядочивается ферромагнитно при  $T_C = 5,5$  К. С помощью НРН измерены при  $T = 1,5$  К пять ветвей спиновых волн, энергетическое положение которых почти независимо от волнового вектора [94]. Результаты описывались при включении билинейных и квадрупольных взаимодействий в эффективный одноионный гамильтониан. При  $T = 4,2$  К в этом веществе наблюдалась спиновая волна, исходящая из возбужденного состояния.

5. РЗЭ-переходный металл соединения представляют особый интерес из-за возможности технического применения их в качестве постоянных магнитов и абсорбентов водорода. Измерения спиновых волн на этих системах проводились в целях изучения обменных взаимодействий, а также кристаллического поля и магнитоупругих свойств, например, на поликристаллических образцах  $ErFe_2$ ,  $HoFe_2$  [95] и монокристаллах  $ErFe_2$  [96],  $Ho_{0,88}Tb_{0,12}Fe_2$  [97] и  $HoFe_2$  [98]. В этих соединениях магнетизм определяется взаимодействием Fe — Fe или Fe — РЗЭ, значительно более силь-

\* Псевдобозонная теория при  $T = 0$  эквивалентна изложенной в разделе 3.1.3 теории спиновых волн многих уровней (СВМУ). Она непригодна при температурах порядка величин расщепления кристаллическим полем.



ным по сравнению с РЗМ—РЗМ-взаимодействием. Все эти вещества упорядочиваются магнитно при температуре значительно выше комнатной. В качестве примера на рис. 24 приведены дисперсионные кривые низколежащих первых трех ветвей спиновых волн для  $\text{HoFe}_2$  [98] в направлении  $[110]$  для комнатной температуры и  $T = 10$  К. Всего ожидается шесть спиновых волн, три недостающих на рисунке ветви лежат выше 200 мэВ и не могли наблюдаться с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Хорошее теоретическое описание этих экспериментов получается с помощью теории СВМУ (см. разд. 3.1.3) при учете кристаллического поля, а также изотропного обменного взаимодействия ближайших соседей (сплошные линии на рис. 24).

С помощью НРН были исследованы также спиновые волны в  $\text{NdSb}$  [101],  $\text{ErCu}$  [102] и  $\text{PrSb}$  [103], которые исследовались под давлением.

Гексагональная структура. Для гексагональных структур металлических соединений РЗМ исследований спиновых волн пока нет, исследовались только сами РЗМ. В то время как на тяжелых РЗМ с помощью НРН спектры спиновых волн исследовались довольно интенсивно [76, 99], для легких РЗМ есть только измерения температурной зависимости элементарных возбуждений, а также дисперсия на  $\text{Pr}$  и  $\text{Pr} - \text{Nd}$ -монокристаллах [76, 100]. Интерпретация НРН-спектров на РЗМ, их соединениях и расчет макроскопических свойств осуществляется обычно с помощью описанной в разд. 4.1.3 теории МП-ХФ при учете кристаллического поля и изотропного магнитного обменного взаимодействия. В случае некоторых соединений, и в особенности для тяжелых РЗМ, необходимо расширить этот гамильтониан с учетом эффектов анизотропии, а также магнитоупругих взаимодействий более высоких порядков.

3.1.3. Теория спиновых волн многих уровней. Теория спиновых волн для анизотропных РЗ-систем была развита в 1960—1962 гг. [81] при использовании преобразования Гольштейна — Примакова [82]. По мере увеличения экспериментальной информации о системах, в которых проявляется влияние кристаллического

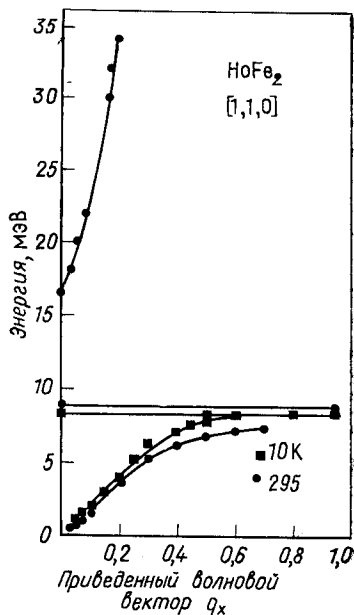


Рис. 24. Дисперсия магновов в  $\text{HoFe}_2$  при  $T = 300$  и  $10$  К в направлении  $\langle 110 \rangle$

поля, возникла необходимость в развитии теории, учитывающей по возможности точно кристаллическое поле. Были развиты псевдоспиновая и псевдобозонная теории для систем с кристаллическим полем [83], которые справедливы только при  $T = 0$  и тем самым допускают возбуждения, исходящие только от основного состояния. Спиновые волны, исходящие из возбужденных состояний, какие, например, наблюдались в  $\text{PrAl}_2$  и  $\text{TbAl}_2$ , и влияние их на полный спектр возбуждений при температуре  $T \sim \Delta/k$  как, например, взаимодействие двух ветвей в  $(\text{Pr}_{0,88}\text{La}_{0,12})_3$  [84] не могут быть описаны в рамках псевдобозонной теории. Влиянием ветвей, исходящих из возбужденных состояний, также полностью пренебрегается и в таких моделях, как синглет-синглет- и синглет-триплет-моделях. Эти модели предсказывают сильно зависящие от температуры полосы возбуждений, которые в действительности не обнаруживаются ( $\text{Pr}_3\text{Tl}$ ,  $\text{PrAl}_2$ ,  $\text{TbSb}$ ). В 1971—1972 гг. различные авторы [85, 86] независимо друг от друга обобщали эти теории. В указанных работах показано, что при учете всех уровней мультиплета основного состояния можно получить сравнительно простые выражения для описания спектра магнитных элементарных возбуждений с помощью комбинированной теории МП — ХФ для функций Грина магнитной восприимчивости  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ . Этот сравнительно простой способ теоретического описания, который дает хорошее согласие с экспериментальными данными, здесь кратко описан для дальнейшего обсуждения экспериментальных результатов.

В предположении, что в обсуждавшихся выше веществах эффекты анизотропии при магнитном обмене, мультипольности высшего порядка, влияние фононов на магнитную систему играют второстепенную роль ( $\text{PrAl}_2$  — исключение), исходным пунктом для теоретического описания спектра элементарных возбуждений является изотропный гамильтониан

$$H = H_{\text{МП}} + H_{\text{обм}}. \quad (28)$$

Здесь  $H_{\text{МП}}$  — гамильтониан, включающий в себя кристаллическое поле и молекулярное поле, является одноионным оператором гамильтониана

$$H_{\text{МП}} = H_{\text{КП}} - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{J}(i), \quad (29)$$

где  $\mathbf{h} = I(0) \langle \mathbf{J} \rangle$  — молекулярное поле, а  $H_{\text{обм}}$  в отличие от выражения (25) означает чистый двухионный вклад:

$$H_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} I_{ij} \delta \mathbf{J}(i) \delta \mathbf{J}(j);$$

$$\delta \mathbf{J}(i) = \mathbf{J}(i) - \langle \mathbf{J}(i) \rangle. \quad (30)$$

Диагонализацией  $H_{\text{МП}}$  рассчитывается параметр порядка  $\langle \mathbf{J} \rangle$ , одноионные энергии  $\omega_n$ , а также волновые функции состояний  $|n\rangle$  с помощью следующего соотношения самосогласованного приближения МП для

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \sum_n \langle n | \mathbf{J} | n \rangle \exp(-\omega_n/kT) / \sum_n \exp(-\omega_n/kT). \quad (31)$$

Для изучения динамики спиновой системы необходимо рассчитать зависимость элементарных возбуждений от  $q$  (расширение модели молекулярного поля). Для этого вводится следующая функция Грина [87]:

$$G_{\alpha\beta}(ij, t) = i\theta(t) \langle [\delta J_\alpha(i, t), \delta J_\beta(j, 0)] \rangle. \quad (32)$$

Для описания одноионных состояний вводятся операторы рождения и уничтожения  $c_n^+(i)$ ,  $c_n(i)$  [87]; тогда диагональное представление одноионного гамильтониана молекулярного поля имеет вид

$$H_{\text{МП}} = \sum_{i,n} \omega_n c_n^+(i) c_n(i). \quad (33)$$

Спиновые операторы в формуле (30) можно разложить по базису одноионных состояний:

$$\mathbf{J}(i) = \sum_{n,m} \langle m | \mathbf{J}(i) | n \rangle c_m^+(i) c_n(i). \quad (34)$$

Для операторов рождения и уничтожения действительны фермиевские перестановочные соотношения. Описание термодинамических свойств, как, например, параметра порядка, с помощью  $c$ -операторов справедливо только в самосогласованном приближении молекулярного поля [88]. В более высоком самосогласованном приближении типа хаотических фаз рассматривать термодинамику системы в рамках этих представлений физически неправильно, так как статистика одноионных состояний не простая фермиевская.

Для динамической восприимчивости в несамосогласованном приближении МП—ХФ получаем:

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{g_{zz}(\omega)}{1 + I(\mathbf{q}) g_{zz}(\omega)}; \quad \chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{g_{+-}(\omega)}{1 + (1/2) I(\mathbf{q}) g_{+-}(\omega)}, \quad (35)$$

где одноионная восприимчивость

$$g_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{m,n=1}^{2J+1} \frac{\langle m | J_\alpha | n \rangle \langle n | J_\beta | m \rangle (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (36)$$

( $f_n$  — заселенность энергетических уровней).

Самосогласованное расширение ПХФ для определения параметра порядка с помощью правил сумм спиновых величин ведет

к нефизическому учету флуктуаций [88]. Несамосогласованное ПМП — ПХФ является в настоящее время наиболее хорошим и простым методом для анализа и интерпретации экспериментов по НРН.

С помощью уравнений (35) удалось объяснить спектр магнитных возбуждений  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  и  $\text{TbSb}$  [65, 67]. На рис. 25 представлены

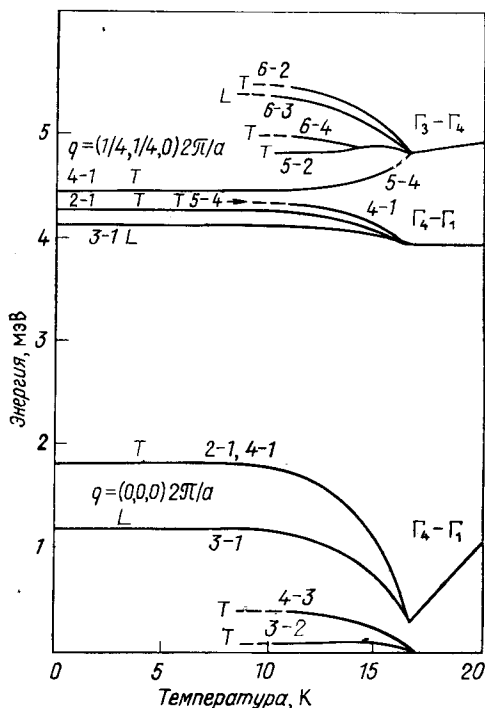


Рис. 25. Температурная зависимость магнитных возбуждений в феррофазе  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  ( $T_C = 11,6$  К) для центра зоны  $q = (0, 0, 0) 2\pi/a$  и для  $q = (1/4, 1/4, 0) 2\pi/a$  ( $L$  — продольный,  $T$  — поперечный)

расчетные магнитные возбуждения в  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  в зависимости от температуры для центра зоны  $q = (0, 0, 0) 2\pi/a$  и для  $q = (1/4, 1/4, 0) 2\pi/a$ . Возбуждения для  $q \approx 0$  (экспериментальная реализация очень трудна) показывают сильную температурную зависимость. Напротив, возбуждения в случае конечных значений  $q$  значительно слабее зависят от температуры, что подтверждается экспериментом (см. рис. 25). Частоты всех  $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -возбуждений (см. рис. 25) остаются конечными для конечных значений  $q$ , а также на краю зоны ( $q = 0$ ), т. е. они не полностью смягчаются при  $T \rightarrow T_{\text{крит}}$ . То же самое имеет место и для  $\text{TbSb}$ . В отличие от этого поперечные возбуждения внутри триплета  $\Gamma_4$  при  $T \rightarrow T_{\text{крит}}$  смягчаются и исчезают (см. рис. 25) в результате вырождения триплета при  $T \rightarrow T_{\text{крит}}$ . Указанные триплетные возбуждения приводят к расходимости поперечной статистической восприимчивости. Так как в этих индуцированных магнитных системах параметром порядка является  $\langle J_z \rangle$ , вблизи фазового перехода должна расходиться продольная статистическая восприимчивость. Однако мягких неупругих продольных возбуждений не найдено.

Смис и Буйерс [65], основываясь на расчетах ПМП — ПХФ для синглет-триплетной системы с учетом всей схемы уровней,

аргументируют, что динамика ФП для систем с синглетным основным состоянием и с вырожденным возбужденным состоянием соответствующей симметрии принципиально отличаются от простой синглет-синглет-модели. Они предсказывают, что ФП в системе  $\text{Pr}_3\text{Tl}$  (синглет — триплет) должен характеризоваться центральным пиком с расходящейся интенсивностью при  $T \rightarrow T_{\text{крит}}$  вследствие критического рассеяния  $\omega = 0$ . Этот факт подтверждается экспериментами НРН на  $\text{TbSb}$ ,  $\text{PrTl}$  и  $\text{PrAl}_2$  (см. рис. 18, 19 и 24). Расходящийся центральный пик наблюдался также при ФП Яна — Теллера [90], которому приписывают подобный электронный эффект. Для объяснения эффектов, наблюдавшихся в дисперсионных кривых  $\text{PrAl}_2$  (отталкивание фононной и магнитной ветвей), необходимо учесть влияние акустических фононов на магнитно-взаимодействующую систему (см. 3.3.2) [70, 75, 91], а также анизотропию в магнитном обмене [76].

Чтобы еще лучше понять индуцированный магнитный ФП желательно с помощью НРН проводить исследования температурной зависимости магнитных возбуждений и центрального пика на других веществах (по возможности монокристаллах), таких, как  $\text{PrMg}_2$ ,  $\text{PrGa}_2$ ,  $\text{PrZn}$ ,  $\text{Pr}_3\text{In}$ ,  $\text{PrNi}_2$ . Далее необходимо развить самосогласованную теорию МП для теоретического описания ФП с учетом флуктуаций (например, самосогласованную теорию хаотических фаз).

**3.2. Системы со структурной неустойчивостью.** Здесь на примере нескольких веществ показано, что эффекты кристаллического поля играют существенную роль в упругих свойствах металлических РЗЭ-соединений. Для анализа температурной зависимости макроскопических свойств (удельной теплоемкости, упругих констант и т. п.) необходимо знание расщепления электронных мультиплетов в кристаллическом поле, полученное, например, с помощью НРН.

Основополагающим механизмом для кооперативного эффекта Яна — Теллера (ЯТ) является то, что малые смещения ионов лигандов изменяют кристаллическое поле, которое действует на ЯТ-активный ион. Разлагая гамильтониан кристаллического поля по смещениям лигандов, получаем в конечном результате эффективную связь квадрупольного типа между РЗ-ионами, которая передается через систему фононов [70, 75]. В металлических системах эти смещения лигандов (фононы) взаимодействуют дополнительно с электронами проводимости, которые, в свою очередь, взаимодействуют через упругое и неупругое кулоновское рассеяние с РЗ-ионами, так что квадрупольное взаимодействие между ионами РЗЭ в металлических системах усиливается.

Существенные признаки квадрупольного взаимодействия [67]:

а) квадруполь-квадрупольное ( $Q-Q$ )-взаимодействие осуществляется через электроны проводимости и фононы;

б) внешнее поле напряжений (однородное или неоднородное) позволяет изучать эти взаимодействия;

в) ионы с немагнитным дублетным основным состоянием (например,  $\Gamma_3$  для кубической точечной симметрии РЗ-ионов) всегда показывают кооперативный ЯТ-фазовый переход при достаточно низких температурах;

г) в случае синглетного основного состояния индуцированный ФП Яна — Теллера наступает, если ( $Q - Q$ )-взаимодействие достаточно велико.

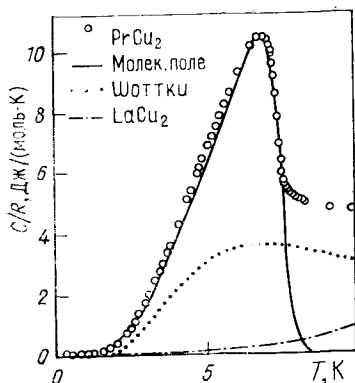
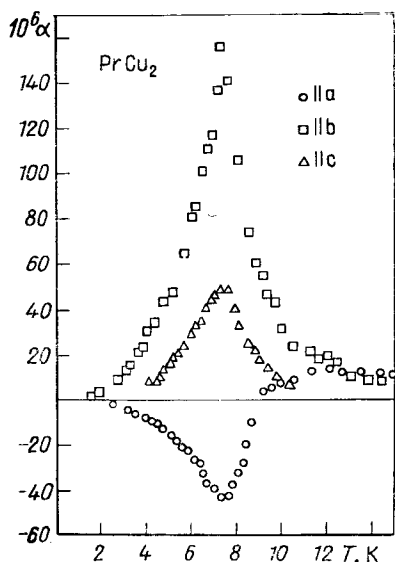


Рис. 26. Температурная зависимость удельной теплоемкости  $\text{PrCu}_2$  [107]

Рис. 27. Температурная зависимость линейного коэффициента расширения  $\alpha$  в  $\text{PrCu}_2$  вдоль осей a, b, c [104]



Упорядоченная фаза (квадрупольное упорядочение) в системе со структурным ФП теоретически рассматривается таким же образом, как и в случае упорядоченного магнитного состояния [67].

**3.2.1. Индуцированный структурный переход.** В отличие от непроводящих соединений в металлической системе пока известен один представитель, показывающий индуцированный коллективный ФП Яна — Теллера [104]. Интерметаллическое соединение  $\text{PrCu}_2$ , у которого до температуры 1 К не наблюдалось магнитного электронного порядка [105], имеет орторомбическую структуру типа  $\text{CeCu}_2$  (*Imma*) с четырьмя эквивалентными ионами Pr в элементарной ячейке. Основной мультиплет  $^3\text{H}_4$  полностью расщеплен, существуют только синглетные состояния. До сих пор не проводились измерения НРМ на этом веществе. Вообще такие системы с кристаллическим полем низкой симметрии дают вследствие большого числа возможных переходов очень сложные спектры.

В связи с получением низких температур методом адиабатического размагничивания соединение  $\text{PrCu}_2$  представляет интерес благодаря возможности найти магнитный ядерный порядок при относительно высоких температурах (несколько милликельвин) в результате сверхтонкой связи ядерных моментов [106]. Из температурной зависимости удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости вытекает, что магнитный ядерный порядок наступает при 54 мК [105] и, кроме того, в удельной теплоемкости

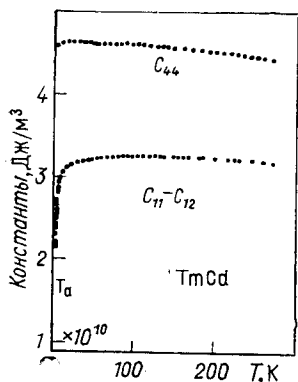


Рис. 28. Температурная зависимость упругих констант  $c_{44}$  и  $c_{11} - c_{12}$  в  $\text{TmCd}$  (частота — 10 МГц) [108]

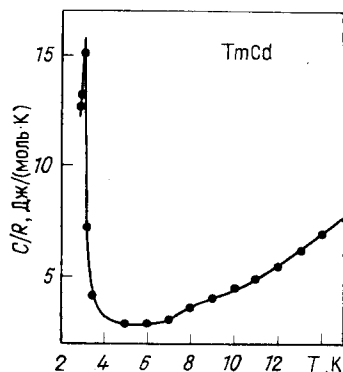


Рис. 29. Температурная зависимость удельной теплоемкости  $C/R$  в  $\text{TmCd}$  [108]

наблюдается ярко выраженный максимум при  $T = 6$  К. Новое измерение [107] подтвердило аномалию при 7,5 К (рис. 26). По величине и виду (острый пик) аномалии сделано заключение, что за нее ответственны аномалия Шоттки и переход Яна — Теллера. Это подтверждается как измерениями магнитной восприимчивости, так и измерениями линейных коэффициентов расширения в зависимости от температуры вдоль трех главных осей [104] (рис. 27). Из этого следует схема уровней для трех нижних синглетов при энергии 0; 0,52; 1,55 мэВ, причем только между двумя низшими уровнями проявляется квадрупольная связь.

**3.2.2. Кооперативный ФП Яна — Теллера в случае вырожденного основного состояния.** В системе  $\text{TmCd}$  был найден структурный ФП при  $T = 3,16$  К, который обосновывается ЯТ-эффектом [108]. Из поведения упругих констант (рис. 28) было сделано заключение о наличии кооперативного ФП Яна — Теллера без дополнительного наступления магнитного порядка. Последнее следовало из измерений магнитной восприимчивости до 40 мК (типичное ванфлековское поведение).

ФП — переход от кубической (типа CsCl) к тетрагональной структуре. Из измерения удельной теплоемкости (рис. 29) следует, что ФП является переходом I рода. Температурное поведение макроскопических свойств для  $T < 100$  К существенно подвержено влиянию кристаллического поля. Из удельной теплоемкости и электросопротивления для основного мультиплета  $^3H_6$  иона  $Tm^{3+}$  следует, что основное состояние — немагнитный дублет  $\Gamma_3$ , а первый возбужденный уровень должен лежать при 20 К. К сожалению, соединение  $TmCd$  совершенно непригодно для проведения экспериментов по НРН вследствие большого сечения захвата тепловых нейтронов кадмием. Поэтому прямое определение расщепления кристаллическим полем не было проведено, что неблагоприятно для интерпретации измеренных макроскопических эффектов.

Температурное поведение упругих констант  $c_{11} - c_{12}$  показывает сильное смягчение. Поглощение вблизи ФП так сильно, что невозможно было получить значения в непосредственной близости перехода (см. рис. 28). В ветви  $c_{44}$  также виден небольшой спад вблизи  $T_a$  с последующим подъемом. При квадрупольной связи упругих ветвей и  $Q - Q$ -взаимодействии ЯТ-ионов в приближении МП при учете всей схемы уровней эксперименты прекрасно интерпретируются. Из факта, что ФП-переход — I рода (из удельной теплоемкости), заключено, что по крайней мере часть ( $Q - Q$ )-взаимодействия должна быть близкодествующей.

Кроме того, впервые наблюдалось, что при приложении магнитного поля при наличии структурного ФП I рода температура перехода смещается к более высоким значениям [108].

**3.3. Системы с магнитным и структурным ФП.** В зависимости от относительной величины постоянных обменной связи  $K(0)/I(0)$  для квадруполь-квадрупольного и магнитного диполь-дипольного взаимодействий возможно, что в системе может иметь место как магнитный, так и структурный ФП. Если постоянная  $K(0)$  достаточно велика, то сначала (с понижением температуры) появляется кооперативный ФП Яна — Теллера, за которым при более низкой температуре следует магнитный ФП. При структурном ФП II рода смягчаются соответствующие упругие ветви. Если вначале наступает магнитный ФП ( $I(0)$  достаточно велико), то в случае малой магнитоупорной связи (связь между магнитной и фононной системами) вблизи ФП происходят сравнительно небольшие изменения констант упругости. Если, наоборот, магнитоупорное взаимодействие велико, то оба ФП (магнитный и структурный) могут одновременно появиться при одной и той же температуре. Такой связанный фазовый переход сопровождается также смягчением элементарных возбуждений соответствующей симметрии.

В упорядоченной магнитной фазе основное состояние иона всегда будет иметь, помимо магнитного дипольного момента,



квадрупольный момент, потому что симметрия магнитного состояния более низкая. Обратное утверждение не обязательно верно, потому что при квадрупольном ФП основное состояние с квадрупольным моментом не обязательно должно иметь магнитный момент (например,  $\Gamma_3$  в кубическом случае).

3.3.1. Структурные и магнитные ФП при одинаковой температуре. В интерметаллических соединениях РЗЭ со структурой

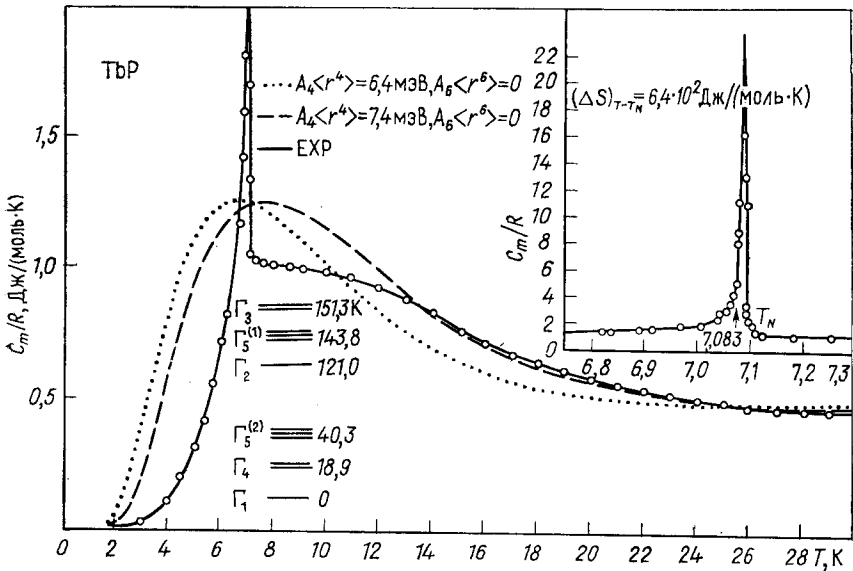


Рис. 30. Температурная зависимость удельной теплоемкости в ТбР.

Штрихованные линии — расчет для аномалии Шоттки с указанными на рисунке параметрами кристаллического поля. Схема уровней относится к крупнотрихованной кривой. В правом углу — разность между экспериментальной и расчетной кривыми [21]

NaCl и CsCl часто одновременно с магнитным ФП при той же температуре перехода  $T_a = T_N$ ,  $T_C$  появляется структурная нестабильность. Это наблюдается, например, у ТбХ (X = P, As, Sb) [71, 109]. Теоретически такой ФП является фазовым переходом I рода [110]. В других пниктидах РЗЭ (Pr, Tm) обменное и квадрупольное взаимодействия недостаточно велики, чтобы вызвать магнитный и структурный ФП. На рис. 30 представлен магнитный вклад в удельную теплоемкость в ТбР. Выделяются сильный пик при  $T = 7,08 \text{ К}$  и широкая аномалия Шоттки при 10 К. Из анализа этих данных получают параметры кристаллического поля, которые хорошо совпадают с результатами эксперимента по НРН [21]. Острый пик в удельной теплоемкости на рис. 30 указывает на ФП I рода. Такой вывод подтверждается рентгеновскими

структурными исследованиями [111] и измерениями констант упругости [71]. Отсутствие второго пика в кривой удельной теплоемкости вместе с появлением упругой аномалии при той же температуре (рис. 31) подтверждает, что в TbP структурный и магнитный ФП совпадают. То же самое наблюдалось в DySb [112], HoSb [113], а также в TbZn, DyZn, TbCu [114]. На рис. 31 показаны результаты измерения скорости звука для ветви  $c_{44}$  в TbP.

В результате тригональных искажений [109] и наблюдается смягчение на  $\sim 8\%$  в скорости звука. При  $T_N = 7$  К смягчение прекращается из-за магнитного ФП.

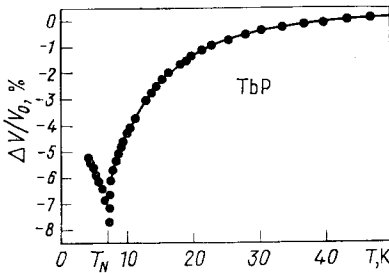


Рис. 31. Температурная зависимость относительной скорости звука для ветви  $c_{44}$ . Точки — экспериментальные данные из [109]

3.3.2. *Магнитный и структурный ФП при различных температурах.* Металлические соединения РЗЭ с цинком типа РЗЭ Zn выделяются сильной магнитоупругой связью. Это ведет к тому, что магнитный ФП совпадает со структурным ФП при той же температуре (см. 3.3.1). Единственным исключением является TmZn [114], который упорядочивается структурно (ЯТ — ФП) и магнитно

при разных температурах ( $T_C = 8,12$  К,  $T_a = 8,55$  К). Результаты измерения удельной теплоемкости приведены на рис. 32. Исследования температурного поведения упругих констант  $c_{11} - c_{12}$  [115], намагничивания и электросопротивления [114] подтверждают это. Результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов показывают, что основным состоянием иона  $Tm^{3+}$  является магнитный триплет  $\Gamma_5$ . Схема уровней кристаллического поля следующая:  $\Gamma_5^1 (0)$ ,  $\Gamma_3 (3,3$  мэВ),  $\Gamma_4 (14,6$  мэВ),  $\Gamma_1 (16,3$  мэВ),  $\Gamma_5^2 (17,3$  мэВ),  $\Gamma_2 (21,7$  мэВ). Это соответствует набору параметров ЛЛВ:  $X = (-0,31 \pm 0,02)$ ;  $W = (0,103 \pm 0,01)$  мэВ. На рис. 33 показана температурная зависимость интенсивности некоторых переходов кристаллического поля, из которых была получена приведенная выше схема уровней [114].

Чтобы описать теоретически рассмотренные в разд. 3.3 системы РЗЭ с магнитным и структурным ФП, необходимо включить в гамильтониан соответствующие взаимодействия. Общая схема описания ПМП — ПХФ (см. разд. 3.1.3) не меняется. Гамильтониан состоит из следующих частей:

$$H = H_{\text{кп}} + H_{\text{обм}} + H_{\text{взм}}^{\text{ЯТ}} + H_{\text{му}} + H_{\text{ф}}. \quad (37)$$

Первые три члена гамильтониана были рассмотрены уже раньше.  $H_{\phi}$  описывает в гармоническом приближении колебания решетки около равновесного положения.

Магнитоупругая часть  $H_{\mu}$  связывает фононную систему с магнитно-взаимодействующей системой. Она подробно рассмотрена в работах [70, 75, 91].

В рамках несамосогласованной теории в ПМП — ПХФ связанный спектр элементарных возбуждений вычисляется из полюсов фононной или спиновой функций Грина.

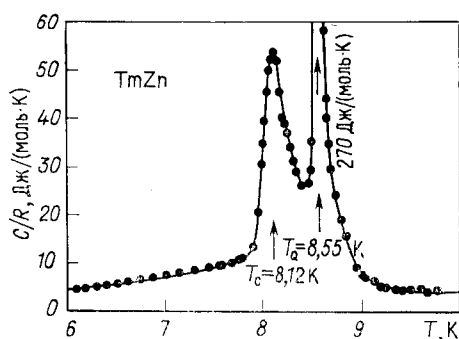
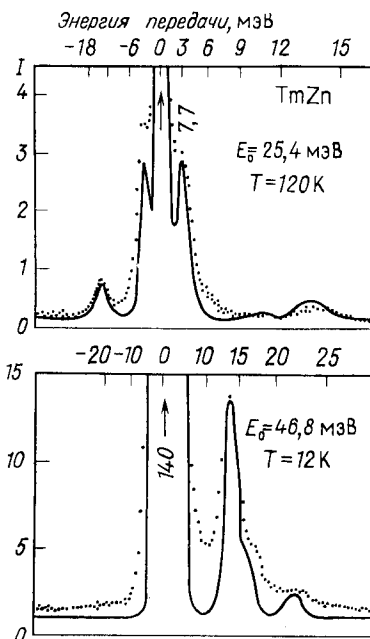


Рис. 32. Температурная зависимость удельной теплоемкости TmZn [114]

Рис. 33. Спектр неупругого рассеяния нейтронов по времени пролета. Кривые — расчет [114]; точки — эксперимент



К сожалению, по металлическим соединениям РЗМ со структурной нестабильностью, а также по системам со связанным ФП нет еще исследований спектра элементарных возбуждений (фонон — магнитное возбуждение) с помощью НРН. Однако в системе PrAl<sub>2</sub>, у которой нет структурных ФП, а магнитоупругое взаимодействие играет большую роль, наблюдалось влияние акустических фононов на магнитные возбуждения (см. рис. 34, направление [00ξ], ξ ≈ ≈ 0,5). Простая модель (34) позволяет интерпретировать такие спектры смешанных элементарных возбуждений [116]. Энергии возбуждений должны быть одинаковыми как в ядерном, так и в магнитном рассеянии нейтронов. Вычисленная дисперсионная зависимость магнитоупругих возбуждений в ферромагнитной фазе

$\text{PrAl}_2$  при  $T = 4,4$  К хорошо согласуется с экспериментальной (см. рис. 33) [91]. Также еще не удалось найти квадрупольные возбуждения в металлических системах ЯТ с помощью НРН. Возможность к этому открывают эксперименты по неупругому рассеянию поляризованных нейтронов при больших передачах импульса [116].

Следует отметить, что в последнее время в исследовании эффектов кристаллического поля РЗИ с помощью НРН достигнут значительный прогресс. Однако изучение расщепления  $5f$ -мультиплетов в металлических соединениях актинидов методом НРН практически не проводилось. Это связано с тем, что  $5f$ -электроны актинидов не так сильно локализованы, как  $4f$ -электроны РЗИ, и также может иметь место состояние промежуточной валентности.

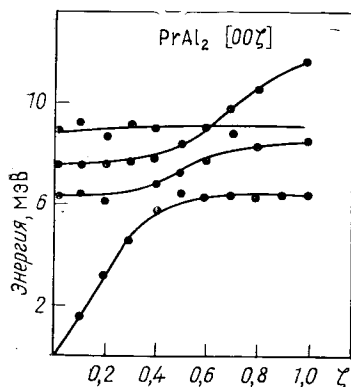


Рис. 34. Дисперсионные кривые магнитоупругих возбуждений в  $\text{PrAl}_2$  в  $[0, 0, \xi]$ -направлении.

Точки — эксперимент [78], Кривые — расчет [91].

а) определение полного расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле металлических соединений актинидов и изучение состояний смешанной валентности методом квазиупругого рассеяния нейтронов и НРН;

б) изучение динамики магнитных и структурных фазовых переходов, определение температурной зависимости фононных и магнитных ветвей и гибридизации магнитных элементарных возбуждений с фононами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение расщепления электронных мультиплетов с помощью неупругого рассеяния нейтронов началось десять лет назад. С 1970 г. такие эксперименты проводятся на импульсном реакторе ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Инициатором этих работ является Ф. Л. Шапиро. Первоначально исследования

Имеется также несколько работ по изучению с помощью НРН спиновой и решеточной динамики в целях выяснения природы магнитных и структурных фазовых переходов, но еще нет измерений температурной зависимости фононных ветвей вблизи структурного фазового перехода.

Основываясь на представленных в данной работе результатах, следует отметить наиболее важные направления в будущих экспериментальных и теоретических исследованиях:

проводились на изоляторах  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$  и  $\text{PrGaO}_3$ . С середины семидесятых годов начались исследования металлических соединений РЗМ. Были исследованы сплавы  $\text{Pr}_3\text{Al}$ ,  $\text{PrAl}_2$ ,  $\text{PrAl}_3$ ,  $\text{PrMg}$ ,  $\text{PrMg}_3$ ,  $\text{PrNi}_5$ ,  $\text{PrCu}_5$ ,  $\text{PrNi}_2$ .

Эксперименты с помощью техники времени пролета на импульсном реакторе ИБР-30 обладают определенными преимуществами по сравнению с экспериментами по рассеянию нейтронов на стационарных реакторах, особенно при изучении высокоэнергетических уровней кристаллического поля. С вводом в строй ИБР-2 возможности изучения кристаллического поля расширяются. Станет доступной область передач энергии 200 — 300 мэВ при хорошем разрешении, что особенно важно при исследовании металлических систем актиноидов и элементарных возбуждений  $3d$ -переходных металлов и сплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siegman A. E. *Microwave Solid State Maser*. N.Y., McGraw-Hill, 1964.
2. Вонсовский С. В. *Магнетизм*. М., Наука, 1971.
3. Yen W. M., Scott W. C., Schawlow A. L.— *Phys. Rev. A*, 1964, v. 136, p. 271.
4. Hadni A., Strimer P.— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 4609.
5. Wong E. Y., Stafsudd O. M., Johnston D. R.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 786.
6. Taylor K. N. R., Darby M. I. *Physics of Rare Earth Solids*. London, Chapman, 1973.
7. Freeman A. J., Watson R. E.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 127, p. 2058.
8. Andersen H. H. e.a.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1321.
9. Wallace W. E. *Rare Earth Intermetallics*. Chap. 3, N.Y. Academic Press, 1973.
10. Lea K. R., Leask M. J. M., Wolf W. P.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, v. 23, p. 1381.
11. Segal E., Wallace W. E.— *J. Solid State Chem.*, 1970, v. 2, p. 347.
12. Hutchings M. T. In: *Solid State Physics*. V. 16. N.Y.— L., Academic Press, 1964, p. 227.
13. Lewis W. B. In: *Magnetic Resonance and Related Phenomena*. Proc. XVI Congr. AMPERE. Bucharest, 1971, p. 717.
14. Marshall W., Lovesey S. W. *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford, Clarendon Press, 1971.
15. De Gennes P. G. In: *Magnetism*. V. III. N.Y., Academic Press, 1963, p. 115.
16. Balcar E., Lovesey S. W.— *Phys. Lett. A*, 1970, v. 31, p. 67.
17. *Crystal Field Effects in Metals and Alloys*. N.Y., Plenum Press, 1977.
18. Birgeneau R. J. e.a.— *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 900.
19. Turberfield K. C. e.a.— *Ibid.*, 1971, v. 42, p. 1746.
20. Birgeneau R. J. e.a.— *Phys. Rev. B*, 1971, v. 4, p. 719.
21. Birgeneau R. J. e.a.— *Ibid.*, 1973, v. 8, p. 5345.
22. Furrer A. e.a. In: *Neutron Inelastic Scattering*. Proc. Symp. Grenoble, 1972. Vienna, IAEA, 1972, p. 563.
23. Furrer A., Warming E.— *J. Phys. C*, 1974, v. 7, p. 3365.
24. Furrer A., Tellenbach U.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, v. 71, K31.
25. Furrer A., Halg W.— *J. Phys. C*, 1976, v. 9, p. 3499.
26. Furrer A., Kjems J., Vogt O.— *Ibid.*, 1972, v. 5, p. 2246.
27. Ellis M. M., Newman D. J.— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 4937.

28. Bucher E., Maita J. P.— Solid State Commun., 1973, v. 13, p. 215.
29. Gordy W., Thomas W. J. O.— J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 439.
30. Rossat-Mignod J. e.a. In: 11th Rare Earth Research Conf. V. 1. Traverse City, 1974, p. 317.
31. Morin P. e.a.— Phys. Rev. B, 1974, v. 9, p. 4932.
32. Morin P. e.a.— J. Phys., 1976, v. 37, p. 611.
33. Schmitt D., Morin P., Pierre J.— Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 1968.
34. Morin P., Pierre J.— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 30, p. 549.
35. Morin P. e.a.— Solid State Commun., 1978, v. 25, p. 265.
36. Morin P., Rouchy J., du Tremolet E., de Lacheisserie.— Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 3182.
37. Schmitt D.— J. Phys. F, 1977, v. 7, p. 1524.
38. Furrer A.— J. Phys. C, 1975, v. 8, p. 824.
39. Tellebach U., Furrer A., Millhouse A. H.— Ibid., 1975, v. 8, p. 3833.
40. Brun T. O. e.a.— Phys. Rev. B, 1974, v. 9, p. 248.
41. Taylor K. N. R.— Advances Phys., 1971, v. 20, p. 551.
42. Furrer A. e.a.— Int. Magnetism, 1973, v. 4, p. 63.
43. Heer H. e.a.— J. Phys. C, 1974, v. 7, p. 1207.
44. Purwins H.-G. e.a.— Helv. phys. acta, 1972, v. 45, p. 20.
45. Happel H. e.a. In: [17].
46. Hennig K. e.a.— Solid. State Commun., 1977, v. 21, p. 297; Frauenheim T., Matz W., Feller G.— Ibid., 1979, v. 29, p. 805.
47. Buhner W. e.a.— Ibid., 1973, v. 13, p. 881.
48. Houmann J. G. e.a.— J. Phys. C, 1974, v. 7, p. 2691.
49. Purwins H.-G. e.a. In: AIP-Conf. Proc., v. 23, 1976, p. 259.
50. Purwins H.-G. e.a.— J. Phys. C, 1974, v. 7, p. 3573.
51. Purwins H.-G. e.a.— Ibid., 1976, v. 9, p. 1025.
52. Matz W. Dissertation, TU Dresden, 1978.
53. Lethuillier P., Chaussy J.— J. Physique, 1976, v. 37, p. 123.
54. Furrer A., Purwins H.-G.— J. Phys. C, 1976, v. 9, p. 1491.
55. Gross W. e.a. In: [17].
56. Furrer A., Murasik A., Kletowski Z. In: [17].
57. Lethuillier P. In: [17].
58. П. А. Алексеев и др.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 676, с. 2509.
59. Mahoney J. V., Furrer A. Neutronenstreuung, Progr. Report AF-SSP-80, Institut für Reaktortechnik. Zurich, Würenlingen, 1974, p. 37.
60. Andreeff A. e.a.— Phys. Stat. Sol (b), 1978, v. 87, p. 535.
61. Murani A. P., Knorr K., Buschow K. H. J. In: [17].
62. Alekseev P. A. e.a.— Phys. Stat. Sol (b), 1980, v. 97, p. 87.
63. Ruderman M. A., Kittel C.— Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 99.
64. Frauenheim Th., Ropke G.— Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 88, p. 457.
65. Buyers W. J. L.— AIP Conf. Proc., 1974, v. 24, p. 27; Buyers W. J. L., Holden T. M., Perreault A.— Phys. Rev. B, 1975, v. 11, p. 266.
66. Gehring G. A., Gehring K. A.— Rep. Progr. Phys., 1975, v. 38, p. 1.
67. Fulde P. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam, North Holland Publishing Company, 1978, p. 295.
68. Elliot R. J. e.a.— Proc. Roy Soc. A, 1972, v. 338, p. 217; Luthi B., Mullen M. E., Bucher E.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 95.
69. Fulde P., Peschel I.— Advances Phys., 1972, v. 21, p. 1; Fulde P.— Z. Phys. B, 1975, Bd 20, S. 89.
70. Dohm V., Fulde P.— Z. Phys. B, 1975, Bd 21, S. 369.
71. Bucher E. e.a.— Ibid., 1976, Bd 25, S. 41.
72. Hirst L. L.— Z. Phys., 1971, Bd 224, S. 230.
73. Holden T. H. e.a. In: Neutron Inelastic Scattering. Vienna, IAEA, 1977, p. 553; Phys. Rev. B, 1974, v. 10, p. 3864.
74. Frauenheim Th., Matz W., Feller G.— Solid. State Commun., 1979, v. 29, p. 805.

75. Thalmeier P., Fulde P.— Z. Phys. B, 1975, Bd 22, S. 359.
76. Lindgard P.-A.— Inst. Phys. Conf. Ser., 1978, v. 37, p. 96.
77. Buhrer W. e.a.— Solid State Commun., 1973, v. 13, p. 881; Purwins H. G. e.a.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1585.
78. Holden T. M., Buyers W. J. L., Svensson E. C. In: [17].
79. Birgeneau R. J., Als-Nielsen J., Bucher E.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1530.
80. Als-Nielsen J. e.a.— J. Phys. C, 1977, v. 10, p. 2673.
81. Niira K.— Phys. Rev., 1960, v. 117, p. 129; Cooper B. R. e.a. Ibid., 1962, v. 127, p. 57.
82. Holstein T., Primakoff H.— Phys. Rev., 1940, v. 58, p. 1098.
83. Holden T. M., Buyers M. J. L.— Phys. Rev. B, 1974, v. 9, p. 3797.
84. Birgeneau R. J.— AIP Conf. Proc., v. 10, p. 1664, 1973; Birgeneau R. J., Als-Nielsen J., Bucher E.— Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 2724.
85. Buyers W. J. L. e.a.— J. Phys. C, 1971, v. 4, p. 2139.
86. Peschel I., Klenin M., Fulde P.— Ibid., 1972, v. 5, p. L194.
87. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М., Наука, 1975.
88. Фрауенхайм Т., Шрейбер Ю. Препринт ОИЯИ, P17-11978. Дубна, 1978.
89. Smith S. R.— J. Phys. C, 1972, v. 5, p. 157.
90. Hutchings M. T. e.a.— Ibid., 1975, v. 8, p. 393.
91. Аксенов В. Л. и др. Препринт ОИЯИ, P17-12962. Дубна, 1979.
92. Furrer A., Purwins H. G.— Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 2131.
93. Hennion B. e.a. In: [17].
94. Furrer A., Levy P. H., Kaldis E. In: [17].
95. Rhyne J. J., Pickart S. J., Alperin H. A.— AIP Conf. Proc., 1973, v. 18, p. 5631.
96. Rhyne J. J. e.a. Physica B., 1977, v. 86, p. 149; Physica B, C, 1977, v. 86—88, p. 149.
97. Nicklow R. H. e.a.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 532.
98. Rhyne J. J., Koon N. C.— Journ. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2133.
99. Houmann J. G., Moller H. B. In: Proc. of the Conf. on Neutron Scattering. Gatlinburg, 1976, p. 743.
100. Houmann J. G., Buyers M. J. L., Mackintosh A. R. Riso Report N 334. 1975, p. 18.
101. Furrer A. e.a.— Phys. Rev. B, 1976, v. 14, p. 179.
102. Pierre J. e.a.— J. Physique, 1978, v. 39, p. 793.
103. Yetteir C. e.a.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 1028.
104. Ott H. R. e.a. In: [17], p. 84.
105. Andres K.— Cryogenics, 1978, v. 18, p. 473.
106. Andres K. e.a.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1652.
107. Wun M., Phillips N. E.— Phys. Lett. A, 1974, v. 50, p. 195.
108. Luthi B. e.a.— Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 2639.
109. Levy F.— Phys. Kond. Mat., 1969, v. 10, p. 85.
110. Bak P., Krinsky S., Mukamel D.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 52.
111. Bucher E. e.a.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 746.
112. Mullen M. E. e.a.— Phys. Rev. B, 1974, v. 10, p. 136.
113. Morin P. These University Grenoble, CNRS, A.O.9323, 1975.
114. Morin P., Rouchy J., Schmitt D.— Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 3684.
115. Morin P., Waintal A., Luthi B.— Ibid., 1976, v. 14, p. 2972.
116. Levy P. M., Teamell G. T.— J. Phys. C, 1977, v. 10, p. 1303.