Письма в ЖЭТФ, том 76, вып. 2, с. 110 – 114 © 2002 г. 25 июля

Мягкая мода и магнитный фазовый переход в PrNi

П. А. Алексеев[+1)], *Е. С. Клементьев*[+*], *П. Алленшбах*[*2)], *Ю. И. Чумляков*[□], *В. Н. Лазуков*[+], *И. П. Садиков*[+]

[+]*Российский научный центр "Курчатовский Институт", 123182 Москва, Россия*

[*]*LNS, Paul Scherer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

[□]*Сибирский физико-технический институт, 634050 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 11 июня 2002 г.

С помощью неупругого рассеяния нейтронов исследован спектр магнитных возбуждений монокристалла интерметаллического соединения PrNi. Экспериментально обнаружено существенное смягчение некоторых коллективных мод магнитных возбуждений вблизи температуры ферромагнитного упорядочения $T_c \approx 20$ К. Результат проанализирован с точки зрения модели, описывающей магнитный фазовый переход в системах с наведенным магнитным моментом.

PACS: 71.70.Ch, 75.20.Hr, 75.70.Cc

Редкоземельные соединения на основе некрамеровских ионов, то есть ионов с немагнитным (обычно синглетным) основным состоянием в кристаллическом электрическом поле (КЭП), как правило, остаются парамагнитными вплоть до самых низких температур. Однако есть ряд примеров, когда наблюдается ферромагнитное упорядочение при $T_c \sim 10-20$ К в соединениях, где основное состояние должно быть немагнитным (Pr_3Tl, $PrAl_2$, PrNi).

Для объяснения этого явления используется концепция *наведенного* магнитного момента [1]. Из нее следует, что в системах с синглетным основным состоянием магнитное упорядочение может возникнуть только в случае, если обменное межионное взаимодействие превысит критическую величину, связанную, в частности, с расщеплением $4f$-мультиплета в КЭП. Этот подход принципиально отличается от обычного описания процесса упорядочения для уже *существующих* в кристаллической решетке магнитных моментов. Рассмотрение идеализированных двухуровневых схем (синглет-синглет, синглет-триплет) в рамках приближения среднего поля – хаотических фаз (Mf-RPA) показало, что, переход должен сопровождаться появлением мягкой моды, частота которой минимальна при волновом векторе, соответствующем магнитному брэгговскому пику (для ферромагнетика – это центр зоны Бриллюэна) и при $T = T_c$ обращается в нуль.

Целенаправленные поиски столь яркого эффекта проводились на соединении Pr_3Tl ($T_c = 11$ К) [2], хотя в нем реализуется не самый близкий к простой модели случай с точки зрения схемы уровней КЭП (синглет-триплет + близколежащие другие состояния). Это усложнение связано с высокой локальной симметрией (кубической) позиции иона Pr. К сожалению, измерения на монокристалле не проводились, и нейтронные эксперименты были выполнены на трехосном спектрометре в первой зоне Бриллюэна поликристаллического образца Pr_3Tl [2]. Дисперсия возбуждения КЭП действительно наблюдалась, но практически не зависела от температуры, в отличие от предсказаний модели MF-RPA. Дополнительное рассмотрение [3] позволило связать отсутствие ожидаемого смягчения с влиянием возбужденных состояний (других уровней КЭП), что также должно приводить к появлению "центрального" ($E = 0$) пика. Эксперименты по изучению квазиупругого магнитного рассеяния нейтронов в этой системе [4] подтвердили наличие центрального пика при $T \sim T_c$. Кроме того, было обнаружено существенно более медленное, по-сравнению с обычными магнетиками, уменьшение радиуса корреляций по мере роста параметра $(T/T_c - 1)$.

Смягчение магнитных мод в синглетных системах в разное время наблюдалось для чистого Pr под давлением (при $P = 0$ величина обмена составляет около 80% от критической), в наведенном антиферромагнетике с несоразмерной магнитной структурой $PrNi_2Si_2$ [5] и в соединениях, близких к ВТСП (н-р, Pr_2CuO_4 [6]). Основные расчеты проводились с использованием приближения MF-RPA на основе одноионного гамильтониана КЭП. Интересно отметить, что дисперсия магнитного (синглет-триплет)

1) e-mail: paval@isssph.kiae.ru

2) P. Allenspach.

возбуждения наблюдалась и в изоляторе SmS [7], где спектр формируется не за счет КЭП, а за счет спин-орбитального взаимодействия на ионе Sm^{2+}.

Следует подчеркнуть, что исходное представление модели наведенного магнетизма – достаточно изолированный комплекс синглет-синглет – так и не было реализовано и исследовано ни в одном из экспериментов. Основная особенность модели – связь фазового перехода со смягчением "парамагнона" в центре зоны по мере приближения к T_c сверху – также не была доказана или опровергнута. То есть основные представления о наведенном магнетизме как движущей силе магнитного фазового перехода в синглетных системах не получили непосредственной проверки на подходящих модельных системах. Естественно, что и сам переход не был детально изучен как явление, связанное с конкуренцией одноионных и многочастичных эффектов. Поэтому целесообразно искать подходящий пример среди систем с низкой симметрией. В принципе Pr_2CuO_4 мог бы быть неплохим кандидатом, так как в эксперименте зафиксирован только один сильный переход между уровнями КЭП орторомбической симметрии. Но обменное взаимодействие между РЗ ионами в этом соединении оказалось достаточно слабым.

Среди известных металлических систем следует выделить PrNi. Интерметаллическое соединение PrNi имеет орторомбическую структуру, что приводит к полному снятию вырождения с нижнего $J = 4$ мультиплета [8] и образованию ряда синглетных состояний. Тем не менее, это соединение упорядочивается при $T_c = 20$ K [9].

В настоящей работе приводятся результаты нейтронных экспериментов на монокристалле PrNi, которые показали, что имеется дисперсионное магнитное возбуждение с энергией масштаба 3 мэВ, одна из ветвей которого сильно смягчается в центре зоны Бриллюэна при $T \to T_c$. Эти результаты позволяют рассматривать PrNi как модельную систему для детального изучения механизма магнитного упорядочения в соединениях с синглетным основным состоянием.

Соединение PrNi кристаллизуется в структуру типа CrB (орторомбическая, пространственная группа Cmcm) с одним кристаллографическим типом параметрических позиций для Pr и Ni, отличающихся лишь величиной параметров $Y_{\rm Ni} = 0.42$, $Y_{\rm Pr} = 0.14$ [10]). В примитивной ячейке имеется два иона Pr и два Ni. Локальная симметрия позиции Pr (орторомбическая, C_{2v}) приводит к полному снятию вырождения основного спин-орбитального мультиплета $J = 4$, и в кристаллическом поле возникает 9 синглетных состояний. Полное расщепление оценивается величиной 7–8 мэВ по данным работы [8], где изучались спектры неупругого магнитного рассеяния нейтронов на Pr^{3+} в LaNi.

Монокристаллический образец PrNi объемом $\sim$ 2 см^3 был выращен методом Бриджмена в алундовом тигле. Мозаичность составила около 0.5° по данным нейтронной дифракции. Параметры решетки, определенные из дифракционного эксперимента: $a = 3.824$ Å, $b = 10.497$ Å, $c = 4.358$ Å, что неплохо согласуется с табличными значениями ($a = 3.817$ Å, $b = 10.501$ Å, $c = 4.347$ Å). По температурной зависимости интенсивности дифракционного пика (200) была определена температура ферромагнитного упорядочения $T_c = 21.5$ K (см. вставка на рис.1).

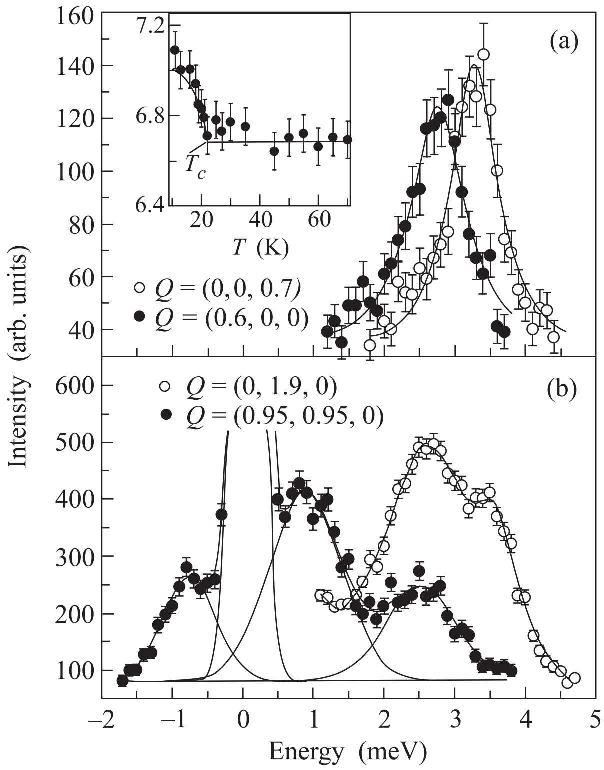

Рис.1. Экспериментальные нейтронные спектры монокристалла PrNi при $T = 23$ K, измеренные для $\mathbf{Q} \parallel [100]$, $\mathbf{q} \parallel [001]$ (a) и $\mathbf{Q} \parallel [110]$, $\mathbf{Q} \parallel [010]$ (b). Точка (0,0,1) и (h,h,0) являются центрами зоны Бриллюэна, а точки (2h+1,0,0) и (0,2k+1,0) соответствуют границам зоны. Вставка – температурная зависимость интенсивности брэгговского пика (200) в нейтронной дифрактограмме,

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на трехосных спектрометрах DRÜCHAL и TASP (LNS PSI) на источнике нейтронов SINQ при фиксированной конечной энергии нейтронов 5.57 и 8.05 мэВ. Для подавления вклада

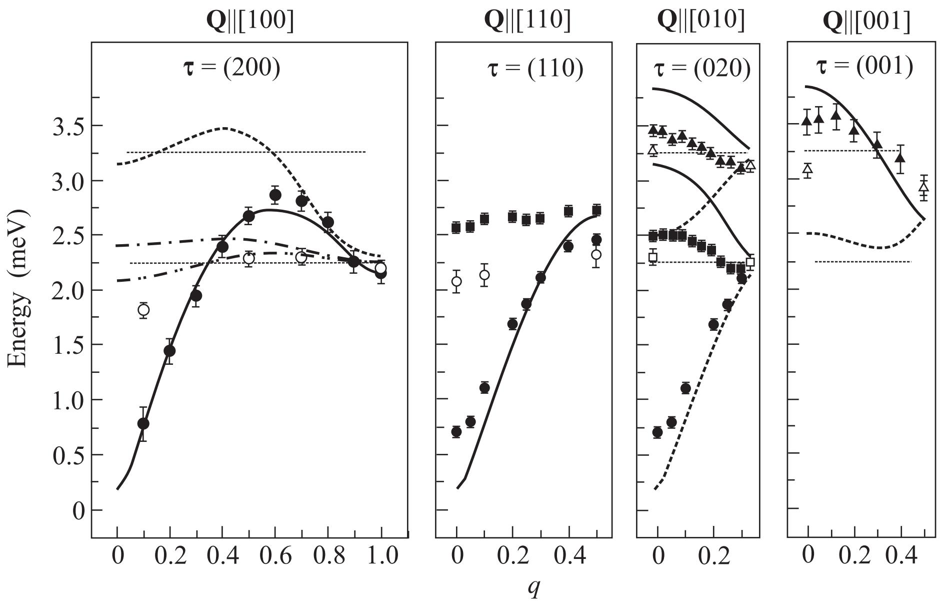

Рис.2. Дисперсионные зависимости энергии магнитных возбуждений в PrNi: символы – эксперимент, линии – расчет: показаны только ветви, разрешенные по поляризации M_1 и M_2 (см. текст). Темные символы – $T = 23$ К, светлые – $T = 70$ К; кружки – "акустические" возбуждения; треугольники и квадраты – "оптические" возбуждения. Линии: сплошные – наблюдаемые, штриховые – не наблюдаемые (в соответствии с расчетным структурным фактором от данного узла обратной решетки $\boldsymbol{\tau}$ для данной ветви возбуждений), $T = 23$ К. Для направления [100] штрих-пунктирными линиями показаны те же возбуждения при $T = 70$ К

от высших порядков отражения анализатора использовался пирографитовый фильтр. Измерения проводились в области температур 23–70 К вдоль основных кристаллографических направлений [100], [001], [010] и [110], исследовалась область переданных энергий $0 \div 7$ мэВ. Обнаружено, что в зависимости от кристаллографического направления наблюдаются один или два пика магнитного рассеяния. Так, для направлений [100] и [001] наблюдалось по одному пику (рис.1a), а для направления [110] (рис.1b) и [010] – сразу два. Энергия пиков заметно зависит от приведенного волнового вектора $\mathbf{q}$. Дисперсионные кривые для магнитных ветвей, полученные по результатам аппроксимации пиков в спектрах гауссовскими функциями при температуре $T = 23$ К немного выше фазового перехода, приведены на рис.2 для всех исследованных направлений. По характеру q-зависимости энергии возбуждений их можно разделить на "оптические" и "акустические" моды. На том же рисунке приведены экспериментальные дисперсионные кривые для тех же возбуждений, но при более высокой температуре $T = 70$ К. Видно, что при повышении температуры все возбуждения сводятся к двум практически бездисперсионным модам с энергиями около 2.3 и 3.3 мэВ. Резкое уменьшение энергии при приближении к T_c сверху для "акустических" мод (направления [100] и [110] в центре зоны Бриллюэна можно рассматривать как качественное проявление "смягчения" частоты дипольного магнитного возбуждения. Именно такое поведение предсказывается моделями, описывающими явление наведенного магнитного упорядочения. В данном случае, когда решетка PrNi имеет два магнито-активных иона (Pr^{3+}) на примитивную ячейку, каждое из исходных одноионных возбуждений дополнительно "расщепляется" на акустическую и оптическую ветви. Другая важная особенность спектров – наблюдение различных мод возбуждений в зависимости от ориентации волнового вектора $\mathbf{Q}$ по отношению к кристаллографическим направлениям. Это обстоятельство, по-видимому, связано как с природой этих возбуждений, в смысле симметрии волновых функций исходных уровней кристаллического поля, определяющей тип матричного элемента (M_x, M_y, M_z или их комбинация), так и с особенностями динамических структурных факторов для различных узлов в обратном пространстве, что обусловлено фактическим строением кристаллической решетки. Эксперименты по определению возможных состояний в кристаллическом поле были выполнены на образце с сильным разбавлением магнитных ионов Pr немагнитными ионами La, необходимым для существенного ослабления обменного взаимодействия Pr-Pr. Действительно, в экспериментах на поликристаллическом образце $Pr_{0.05}La_{0.95}Ni$ при $T = 5$ К обнаружены узкие пики магнитной природы на энергиях 2.3 и 3.8 мэВ, то есть в PrNi имеются переходы с основного на возбужденные синглетные состояния иона Pr^{3+}. Учитывая некоторую разницу в параметрах решеток LaNi и PrNi, можно считать, что те же по природе состояния отвечают и за возбуждения при $E = 2.3$ и 3.3 мэВ, наблюдаемые в PrNi при температуре ~ 70 К.

Качественная картина температурной зависимости дисперсии магнитных возбуждений ("парамагнонов") согласуется с представлениями о формировании спектра возбуждений под совокупным влиянием эффектов кристаллического поля и обменного взаимодействия в редкоземельной подрешетке в рамках двухуровневой модели наведенного магнетизма.

Для понимания природы наблюдаемых особенностей $\mathbf{q}$-зависимости энергий и интенсивностей возбуждений были проведены расчеты в модели Mf-RPA для двухионной подрешетки. При этом учитывалось взаимодействие Pr-Pr до вторых соседей (константы обменного взаимодействия J_{n1} и J_{n2}) в каждой подрешетке, (которые идентичны), и до вторых соседей между одной и другой подрешетками (J_{p1} и J_{p2}) (см. рис.3). Для частоты $\hbar\omega(\mathbf{q})$ и интенсивности $I(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q})$

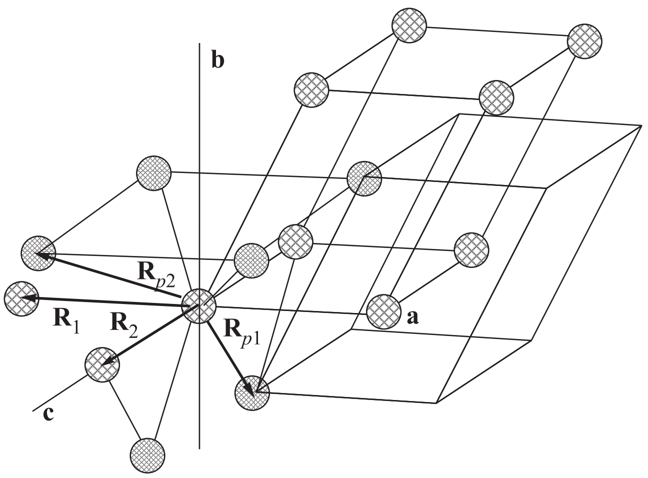

Рис.3. Структура ближайшего окружения в PrNi по редкоземельным ионам с разбиением на две подрешетки (светлые и темные кружки) R_{ij} – расстояния между ионами внутри и между подрешетками, связанными обменным взаимодействием с константами J_{ij} (см. текст)

магнитных мод использовались следующие выражения [11]:

$$\left.\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{\hbar\omega_0}\right|_{A,O} = \left[1 - \frac{M}{\hbar\omega_0}(J_n(\mathbf{q}) \pm \nu J_p(\mathbf{q})|)\right]^{1/2},$$

где $\hbar\omega_0$ – энергия одноионного возбуждения в кристаллическом поле, A, O обозначают акустическую и оптическую ветви, M – квадрат модуля матричного элемента соответствующего дипольного перехода, $J(\mathbf{q})$, $J_p(\mathbf{q})$ являются подрешеточными обменными параметрами, которые рассчитываются стандартным образом:

$$J_j(\mathbf{q}) \equiv \sum_i J_{ij} \sum_k e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ik}},$$

где $j = n, p$; здесь J_{ij} – обменная константа координационной сферы i, состоящей из атомов с радиус-векторами $\mathbf{R}_{ik}$ и относящейся к j-подрешетке, а ν означает знак $J_p(\mathbf{q} = 0)$;

$$I_{A,O}(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}) = c[1 \pm \cos(\varphi)],$$

$$\varphi(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}) \equiv \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{R}_p - \operatorname{arctg}\left\{\frac{\operatorname{Im} J_p(\mathbf{q})}{\operatorname{Re} J_p(\mathbf{q})}\right\};$$

здесь $\boldsymbol{\tau}$ – вектор обратной решетки для выбранного узла в обратном пространстве: $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{Q} - \mathbf{q}$, $\mathbf{R}_p$ – вектор базиса для редкоземельной решетки (межподрешеточный радиус-вектор).

Четыре параметра J_{ij} (J_{n1}, J_{n2}, J_{p1}, J_{p2}, см. выше) определялись методом χ^2 по единственной дисперсионной кривой для $\mathbf{Q} \parallel [100]$, которая имеет наиболее сложную форму (максимум при $q \cong 0.6$). При этом фиксировались значения ω_{01} и ω_{02} – соответственно 2.25 мэВ и 3.25 мэВ. Величины M_1 и M_2, так же как и J_{ij}, являются неизвестными величинами, так как волновые функции уровней кристаллического поля нами не определены. В связи с этим, M_1 и M_2 при расчетах варьировались в некоторых пределах относительно $\hbar\omega_{01}$ и $\hbar\omega_{02}$, и при минимизации χ^2 M_1 был выбран как $M_1 = 0.85$. Исходя из соотношения интенсивностей пиков при $\hbar\omega_1 = 2.3$ мэВ и $\hbar\omega_2 = 3.8$ мэВ в данных для образца $Pr_{0.05}La_{0.95}Ni$, величина M_2 была определена как $M_2 = 0.5$. При этом матричный элемент M_1 рассматривался, как связанный в основном с $M_{z(c)}$, а M_2 – с $M_{x(a)}$, что соответствовало характеру зависимости интенсивности мод от ориентации $\mathbf{Q}$ в обратной решетке. Из подгонки $\omega_A[q00]$ полученные оптимальные величины J_{ij}: $J_{n1} = 0.58$ мэВ, $J_{n2} = -0.55$ мэВ, $J_{p1} = 0.6$ мэВ, $J_{p2} = 0.35$ мэВ, то есть в PrNi ферромагнитное взаимодействие Pr-Pr является преобладающим. Повышение температуры приводит к ослаблению дисперсии. Рассчитанные дисперсионные кривые для акустической и оптической ветвей для ω_{01} при $q \parallel [100]$ приведены на рис.2 для двух температур ($T = 23$ К и 70 К). В данной геометрии эксперимента:

$\mathbf{Q} \parallel \mathbf{q}, \boldsymbol{\tau} = (200)$ оптическая мода (пунктир) имеет нулевую интенсивность и поэтому не зарегистрирована. На остальных панелях рис.2 приведены результаты расчета дисперсии акустических и оптических мод с параметрами J_{ij}, полученными из подгонки ω_A направления [100]. Показаны только те моды, которые имеют ненулевые матричные элементы M_1 и M_2 в соответствующих направлениях.

Отсутствие в эксперименте возбуждений, связанных с ω_2 при $\mathbf{Q} \parallel [100]$, обязано, скорее всего сильной анизотропии обратной решетки, то есть направление [110] близко к [100], и, соответственно, J_x не проявляется в измерениях, поэтому $\omega_{2A,O}$ моды не приведены на рисунке. (Как известно, при рассеянии нейтронов интенсивность определяется величиной компоненты $\mathbf{J}$, перпендикулярной к $\mathbf{Q}$.) Сплошные и пунктирные линии в расчете обозначают моды с наличием и отсутствием интенсивности в соответствие с расчетной величиной динамического структурного фактора.

Из представленных результатов видно, что основные особенности экспериментальных данных хорошо воспроизводятся в рамках выбранной модели: характер дисперсии и "наблюдаемость" мод согласуются с экспериментальными для всех четырех измеренных направлений, наибольшие количественные различия обнаруживаются для "оптической" моды направления [110].

В целом реальная симметрия кристаллического окружения редкоземельных ионов и наличие двух редкоземельных ионов в примитивной ячейке в совокупности могут приводить к наблюдаемым особенностям $\mathbf{q}$-зависимости энергий и интенсивностей возбуждений.

В заключение следует отметить основные результаты работы:

экспериментально в редкоземельном интерметаллиде с синглетным основным состоянием обнаружена мягкая магнитная мода, связанная с переходом в ферромагнитно-упорядоченное состояние;

свойства PrNi в парамагнитном состоянии неплохо описываются на основе модели MF-RPA, и эта система является перспективной для детального изучения необычного механизма магнитного упорядочения в соединениях на основе некрамерсовских ионов.

Авторы признательны О. Д. Чистякову и Н. Б. Кольчугиной за помощь в подготовке образцов, Л. А. Максимову за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы НИКС и гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 00-15-96712.

1. B. R. Cooper, *Magnetic properties of rare earth metals*, Ed. R. J. Elliot, Plenum Press, 1972, p. 17.
2. R. J. Birgeneau, J. Als-nielsen, and E. Bucher, Phys. Rev. **B6**, 2724 (1972).
3. T. M. Holden and W. J. L. Buyers, Phys. Rev. **B9**, 3797 (1974).
4. J. Als-Nielsen, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers et al., J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 2673 (1977).
5. J. A. Blanko, R. M. Niklow, and D. Schmitt, Phys. Rev. **B56**, 11666 (1977).
6. I. W. Samarlin, J. W. Lynn, T. Chattopadhyay et al., Phys. Rev. **B51**, 5824 (1995).
7. S. M. Shapiro, R. J. Birgeneau, and E. Bucher, Phys. Rev. Lett. **34**, 470 (1975).
8. П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, В. Н. Лазуков и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 947 (1996).
9. G. Fillion D. Gignoux, F. Givord et al., JMMM **44**, 173 (1984).
10. J. I. Finney and A. Rozenzweig, Acta Cryst. **14**, 69 (1961).
11. I. Iensen and A. R. Mackintosh, *Reve Eart Magnetism, Structures and Excitations*, Oxford Science Publication, Oxford, 1991.