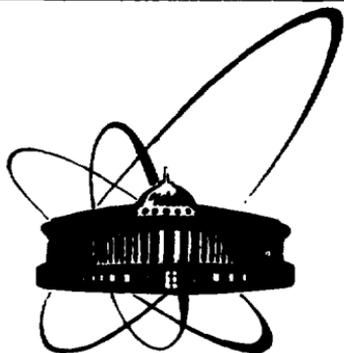


R113207462



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P3-91-450

А.Ю.Музычка, М.Давиш*, Е.А.Горемычкин,
И.Натканец, И.Л.Сашин

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В СОЕДИНЕНИИ
 Nd_2CuO_4**

Направлено в журнал "Сверхпроводимость: физика,
химия, техника"

*Карлов университет, Прага

1991

ВВЕДЕНИЕ

Соединение Nd_2CuO_4 является родоначальником серии высокотемпературных сверхпроводников $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с отрицательными носителями заряда [1]. Физические свойства соединений, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), в значительной мере обусловлены взаимодействием локализованных 4f-электронов с кристаллическим полем (КЭП). Это в полной мере относится к Nd_2CuO_4 . Наиболее детальную информацию о взаимодействии 4f-электронов с КЭП даёт неупругое магнитное рассеяние нейтронов (НМРН). Ранее в работах [2,3,4] методом НМРН уже исследовалось соединение Nd_2CuO_4 . На наш взгляд, результаты этих исследований не являются удовлетворительными. Так, в [2] величина полного расщепления была оценена ~30 мЭВ, что противоречит [3,4] и результатам настоящей работы, где наблюдались переходы с основного уровня при передачах энергии ~90 мЭВ. В то же время модель, использовавшаяся для определения параметров КЭП в [3] и предполагающая влияние на расщепление в КЭП молекулярного поля, возникающего вследствие упорядочения спинов меди, представляется несколько искусственной. В частности, в наших экспериментах при $T=10\text{K}$ и разрешении 0.6 мЭВ мы не наблюдали расщепления основного уровня, которое, согласно [3], должно составлять ~0.76 мЭВ. Кроме того, анизотропия магнитной восприимчивости, измеренная на монокристалле Nd_2CuO_4 [5,6], не может быть объяснена с помощью значений параметров КЭП, определённых в [3,4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования КЭП в Nd_2CuO_4 методом НМРН, которые интерпретировались с учётом смешивания основного и первого возбуждённого мультиплетов (J-J смешивание). Это позволило, наряду с хорошим описанием экспериментальных данных по НМРН, получить количественное описание результатов измерения магнитной восприимчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический образец Nd_2CuO_4 был приготовлен с помощью обычной технологии (реакция в твёрдом состоянии [7]) и представлял собой диск $\varnothing 80$ мм и толщиной 5 мм. Рентгеноструктурный анализ и нейтрон-дифракционные измерения

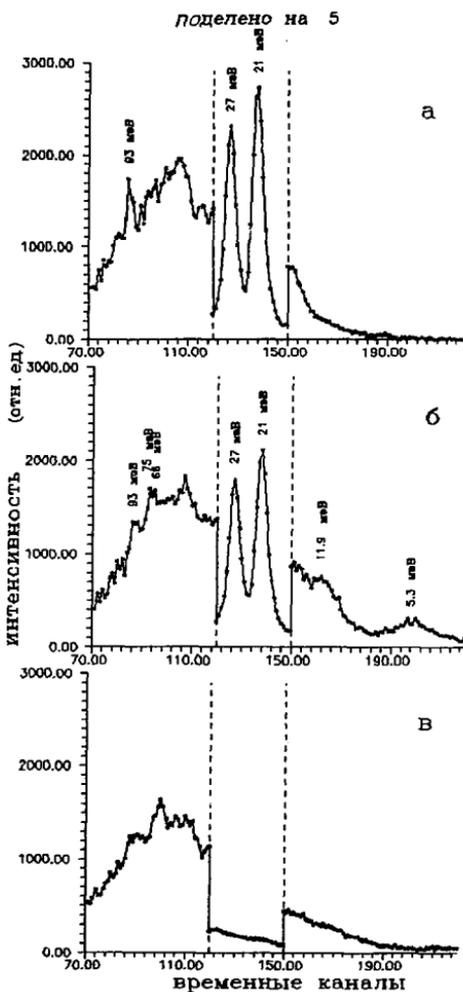


Рис. 1

Времяпролётные спектры неупругого рассеяния нейтронов:
 а-спектр рассеяния на Nd_2CuO_4 , $T=10\text{K}$;
 б-спектр рассеяния на том же образце, $T=80\text{K}$;
 в-спектр рассеяния на La_2CuO_4 , $T=10\text{K}$.

показали, что образец имел тетрагональную структуру (пространственная группа $I4/mmm$) с примесью других фаз не более 3%.

Эксперименты по НМРН проводились на установленном на импульсном реакторе ИБР-2 спектрометре по времени пролёта в обратной геометрии КДСОГ-М [8] с бериллиевым фильтром и пиролитическим графитом, находящимся в качестве кристалла-монохроматора перед детектором. Измерения проводились на четырёх углах рассеяния одновременно ($30^\circ, 50^\circ, 70^\circ$ и 90°) при температурах 10К и 80К и положительных передачах энергии. На рис.1 приведены спектры неупругого рассеяния нейтронов, просуммированные по четырём углам рассеяния при $T=10К$ (а) и 80К (б). Как видно на рисунке, в спектрах Nd_2CuO_4 имеется два очень интенсивных пика при передачах энергии $\epsilon_1=21$ мэВ и $\epsilon_2=27$ мэВ и один менее выраженный при $\epsilon_3=93$ мэВ с температурной зависимостью интенсивности (возрастание при понижении температуры), которая позволяет связать эти пики с переходами с основного уровня КЭП. В то же время в спектре при 80К при передачах энергии $\epsilon_4 \approx 5.3$ мэВ и ≈ 11.9 мэВ имеются два пика, появление которых связано с переходами с возбуждённых уровней КЭП.

При количественном анализе полученных спектров очень важно по возможности корректно разделить магнитный и фононный вклады. В данной работе в качестве оценки фононной составляющей мы использовали спектры неупругого рассеяния нейтронов, измеренные на соединении La_2CuO_4 в акалогичных условиях. Несмотря на то, что соединения Nd_2CuO_4 и La_2CuO_4 не являются изоструктурными, распределение интенсивности рассеяния в зависимости от передачи энергии в областях, где отсутствует магнитный вклад, очень близки. Это даёт нам основания полагать, что фононные спектры обоих соединений подобны и поэтому спектры La_2CuO_4 могут быть использованы для оценки фононного вклада в рассеяние Nd_2CuO_4 .

На рис.2 показан магнитный отклик Nd_2CuO_4 после вычитания спектров La_2CuO_4 для температур 10К (а) и 80К (б).

Основной мультиплет $4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} в Nd_2CuO_4 под действием КЭП, имеющего тетрагональную точечную симметрию

поделено на 10

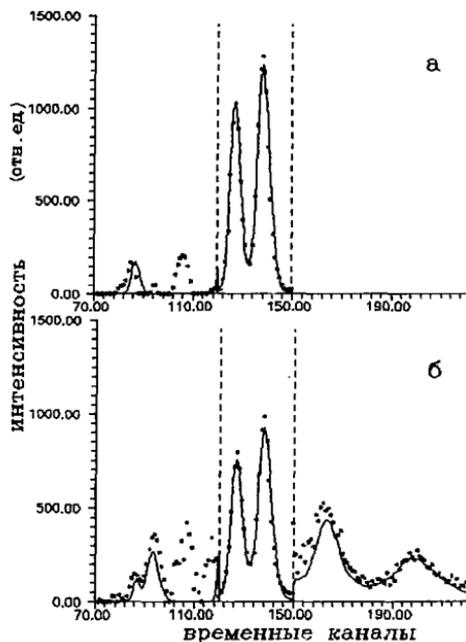


Рис. 2

Времяпролётный спектр магнитного вклада в неупругое рассеяние нейтронов на Nd_2CuO_4 :

Точки - результат вычитания спектра La_2CuO_4 из спектров Nd_2CuO_4 :

Линия - результат расчёта на основании найденных в работе параметров КЭП;

а - $T=10K$; б - $T=80K$.

(C_{4v}), расщепляется на пять крамерсовских дублетов: $3 \times \Gamma_6$ и $2 \times \Gamma_7$. Основываясь только на температурной зависимости, мы можем соотнести три перехода между уровнями КЭП при передачах энергии $\epsilon_1=20.8$, $\epsilon_2=27.3$, и $\epsilon_3=93$ мэВ переходам с основного уровня, т.е. положение трёх из четырёх возбуждённых уровней известно. Неизвестно лишь положение четвёртого возбуждённого уровня. Если мы примем во внимание, что при температуре 80K появляются два новых неупругих пика, связанных с переходами

КЭП с возбужденных уровней при передачах энергии $\epsilon_4 = 5.3$ мэВ и 11.9 мэВ, то возможны два положения для четвертого возбужденного уровня: это либо 15.4 мэВ, тогда ϵ_4 и ϵ_5 есть переходы с этого уровня на ϵ_1 и ϵ_2 ; либо 32.7 мэВ, в этом случае ϵ_4 и ϵ_5 есть переходы на уровень 32.7 мэВ с ϵ_1 и ϵ_2 . Таким образом, качественное рассмотрение измеренных спектров позволяет установить две возможные схемы уровней расщепленного в КЭП основного мультиплета иона Nd^{3+} в Nd_2CuO_4 .

Гамильтониан КЭП для случая тетрагональной точечной симметрии имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{КЭП}} = V_2^0 \hat{O}_2^0 + V_4^0 \hat{O}_4^0 + V_6^0 \hat{O}_6^0 + V_4^4 \hat{O}_4^4 + V_6^4 \hat{O}_6^4, \quad (1)$$

где \hat{O}_{2n}^{2m} - эквивалентные операторы Стивенса, V_{2n}^{2m} - параметры КЭП. Гамильтониан вида (1) обычно используется для интерпретации данных по ЯМР на соединениях, содержащих РЗМ, в предположении о малости расщепления основного мультиплета в КЭП по сравнению со спин-орбитальным расщеплением. Однако в данном случае полное расщепление основного мультиплета (93 мэВ) в сравнении с расстоянием до первого возбужденного $J=11/2$ мультиплета ~ 220 мэВ не является малой величиной и поэтому необходимо учитывать J-J-смешивание. В данной работе мы принимали во внимание примешивание только ближайшего $J=11/2$ мультиплета. Как показали численные оценки, смешивание с высоко лежащими J-состояниями несущественно. В этом случае эквивалентные операторы Стивенса действуют в пространстве

$|J=9/2, J_z\rangle, |J=11/2, J_z\rangle$ (вид матричных элементов см. в [9]). V_{2n}^{2m} , содержащиеся в (1), при этом представляются в виде:

$$V_{2n}^{2m} = \sum_{J=9/2, J=11/2} v_{2n}^{2m} (\delta_J^{9/2} + \delta_J^{11/2}) \cdot \Theta_{2n}^J, \quad \delta_J^x = \begin{cases} 1, & x=J \\ 0, & x \neq J \end{cases}$$

Θ_{2n}^J - факторы Стивенса (значение см. также в [9]), а v_{2n}^{2m} - параметры КЭП, общие для всех J-мультиплетов.

Дважды дифференциальное сечение неупругого рассеяния нейтронов на переходах между уровнями КЭП в дипольном приближении имеет вид [10]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} \sim (g_J \cdot F(Q))^2 \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot \sum_{m, n} \rho_n(T) |\langle \Gamma_m | J_1 | \Gamma_n \rangle|^2 \cdot \delta(E_n - E_m - \epsilon), \quad (2)$$

где g_J - фактор Ланде; $F(Q)$ - магнитный формфактор; k_i и k_f - модули волновых векторов соответственно налетающих и рассеянных нейтронов; $\rho_n(T)$ - заселённость уровня, с которого исходит переход; $\langle \Gamma_n | J_1 | \Gamma_m \rangle$ - матричный элемент компоненты полного момента, перпендикулярной вектору рассеяния (его квадрат описывает относительную вероятность переходов между уровнями с энергиями E_n и E_m).

Процедура определения параметров гамильтониана КЭП сводится к поиску такого набора $\{B_n^m\}$, который бы наилучшим образом описывал профили спектров НМРН с помощью выражения (2). Однако прямой поиск значений $\{B_n^m\}$ методом наименьших квадратов (МНК), как правило, не даёт адекватного описания спектров НМРН, т.к. результат зависит от выбора стартового набора. Поэтому мы использовали два различных подхода к определению параметров КЭП в данной работе.

Как было показано при исследовании КЭП в соединениях $REBa_2Cu_3O_7$ [11], суперпозиционная модель позволила предсказать с хорошей точностью значения всех параметров, за исключением B_2^0 . В работе [12] для соединения Nd_2CuO_4 также были сделаны оценки параметров КЭП в рамках суперпозиционной модели и предсказаны следующие значения для v_{2n}^{2m} :

$$v_4^0 = -35.7 \text{ мЭВ}; v_6^0 = 5.4 \text{ мЭВ}; v_4^4 = 210.7 \text{ мЭВ}; v_6^4 = 139.0 \text{ мЭВ};$$

Первый подход состоял в использовании МНК с указанным набором в качестве начального.

Другой путь оценки состоял в следующем. Гамильтониан (1) параметризовался в духе работы [13] таким образом, чтобы четыре параметра $\{\alpha_i, i=1,2,3,4\}$ могли варьироваться в ограниченном интервале $[-1, +1]$, а масштабный фактор W мог быть получен из величины полного расщепления основного мультиплета. Сканирование знакоопределённой области параметров α_i (знаки параметров были оценены в рамках суперпозиционной модели) с постоянным шагом $\Delta\alpha_i = 0.02$ и сравнение в каждой точке рассчитанных и экспериментально определённых характеристик спектров (положений и интенсивностей пиков) дало узкую область значений $\{\alpha_i\}$, W ,

которые достаточно хорошо описывали данные НМРН и в дальнейшем использовались как стартовые значения в окончательной профильной МНК-подгонке спектров. Так, в частности, было установлено, что одна из двух возможных схем уровней, 0-21-27-32-93 мэВ, не может объяснить температурный ход интенсивностей пиков в спектрах НМРН, а набор параметров КЭП, который соответствовал этой схеме, имел значение V_2^0 , по меньшей мере на порядок больший, чем можно было ожидать на основе измерений магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце [5, 6].

В результате мы получили следующий набор параметров КЭП:

$$V_2^0 = -(20.3 \pm 0.5) \text{ мэВ}, \quad V_4^0 = -(34.1 \pm 0.15) \text{ мэВ},$$

$$V_6^0 = (1.67 \pm 0.04) \text{ мэВ}, \quad V_4^4 = (203.2 \pm 0.6) \text{ мэВ},$$

$$V_6^4 = (135.1 \pm 0.3) \text{ мэВ},$$

или в терминах $V_{2n}^{2m} = v_{2n}^{2m} \cdot \Theta_{2n}^a/2$:

$$V_2^0 = (13.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ мэВ}, \quad V_4^0 = (9.93 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \text{ мэВ},$$

$$V_6^0 = -(6.3 \pm 0.14) \cdot 10^{-5} \text{ мэВ}, \quad V_4^4 = -(5.92 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} \text{ мэВ},$$

$$V_6^4 = -(5.09 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ мэВ}.$$

Сплошной линией на рис. 2а, б показаны рассчитанные спектры НМРН для набора параметров КЭП, определённого в качестве наилучшего. Расчеты спектров НМРН велись с учётом функции разрешения спектрометра. В целом, как видно из рисунка, имеется хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных кривых за исключением области переданной энергии ~40 - 65 мэВ. Это связано с тем, что процедура разделения магнитного и фонного вклада в рассеяние нейтронов была лишь приближённой.

ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе на основе измерений спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов мы определили набор параметров гамильтониана КЭП и соответствующую схему уровней основного мультиплета иона Nd^{3+} в Nd_2CuO_4 . При этом интерпретация была успешной, только если учитывалось смешивание основного и



Рис. 3

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости монокристалла Nd_2CuO_4 .

Магнитное поле параллельно кристаллической оси C :

(Δ) - экспериментальные данные [6];

сплошная линия - результат расчёта на основе найденного в работе набора параметров;

Магнитное поле перпендикулярно кристаллографической оси C :

(+) - экспериментальные данные [6];

пунктирная линия - результат расчёта.

первого возбуждённого мультиплетов. Предыдущие исследования этого соединения с помощью рассеяния нейтронов с точки зрения экспериментальных результатов не противоречат нашим данным, однако интерпретация существенно различается.

Существенным моментом в оценке качества определения параметров КЭП является их способность дать описание макроскопических свойств, зависящих от расщепления в КЭП. Так, в работе [6] была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на монокристаллическом образце Nd_2CuO_4 . Существенной особенностью оказалось почти полное отсутствие анизотропии при высоких ($T > 150K$) температурах (см. рис. 3), что указывает на малость значения V_2^0 . На рис. 3 сплошные линии представляют результат расчёта обратной магнитной восприимчивости на основании найденного набора параметров, при этом было учтено в приближении

молекулярного поля ($\chi^{-1}(T) = \chi_0^{-1}(T) - \lambda$) влияние обменного взаимодействия, которое приводит к сдвигу всей кривой вдоль оси χ^{-1} . Как видно из этого рисунка, имеется хорошее согласие рассчитанной и экспериментально определённой в [6] магнитной восприимчивости, достигнутое при значении параметра молекулярного поля $\lambda = -5.0$ моль/эме.

Наиболее близкие результаты исследования КЭП в Nd_2CuO_4 были недавно опубликованы в [4], где также учитывалось смешивание основного и возбуждённых мультиплетов. Однако величина и знак V_2^0 отличаются от найденных нами. Расчёт спектров с предложенными в [4] параметрами даёт значительно худшее описание экспериментальных профилей НМРН, чем набор $\{V_{2n}^{2m}\}$, найденный в данной работе. Вычисленная на основе значений параметров из [4] восприимчивость значительно отличается от экспериментально определённой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденный нами набор параметров гамильтониана КЭП находится в согласии с расчётами в рамках суперпозиционной модели [12] и даёт хорошее описание как профилей спектров НМРН, так и магнитной восприимчивости, измеренной на монокристалле.

Литература

1. Tokura Y., Takagi H., Uchida S. - Nature, 1989, vol. 337, p. 345.
2. П. А. Алексеев, И. Ю. Арнольд, С. Е. Воинова, М. Г. Землянов, В. Н. Лазуков, В. Г. Орлов, П. П. Паршин, И. П. Садиков - ФХТ, 1989, т. 2, №10, стр. 163.
3. A. T. Boothroyd, S. M. Doyle, D. Mck. Paul, D. S. Miska, R. Osborn - Physica C, 1990, vol. 165, p. 17.
4. A. Furrer, P. Allenspach, J. Mesot, U. Staub - Physica C, 1990, vol. 168, p. 609.
5. M. F. Hundley, J. D. Thompson, S. -W. -Cheong, Z. Fisk, S. B. Oseroff - Physica C, 1989, vol. 158, p. 102.
6. J. -M. Taraskon, E. Wang, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, S. M. D' Edigio, P. F. Miceli, Z. Z. Wang, T. W. Jing, J. Chayhold,

- D. Brawner, N. P. Ong - Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, p. 4494.
7. J. L. Peng, R. N. Shelton, H. B. Radousky - Solid State Commun., 1989, vol. 71, p. 479.
8. Г. Балука и др. - Сообщение ОИЯИ P13-84-242, Дубна, 1984.
9. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев - Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, Москва, 1972, стр. 62, 100, 102.
10. De Gennes P. G. - Magnetism. Eds. G. T. Rado, H. Suhl, New York, Academic Press, 1963, vol. 3, p. 113.
11. V. Nekvasil - Solid State Commun., 1988, vol. 65, p. 1103.
12. V. Nekvasil - Physica C, 1990, vol. 170, p. 469.
13. U. Walter - J. Phys. Chem. Solids, 1984, vol. 45, p. 401.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 октября 1991 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

| | | |
|----------------|---|------------|
| Д11-85-791 | Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985. | 4 р.00 к. |
| Д1,2-86-668 | Труды 8 Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. /2 тома/ | 7 р.35 к. |
| Д3,4,17-86-747 | Труды Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986. | 4 р.50 к. |
| Д2-87-798 | Труды 8 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987. | 3 р.55 к. |
| Д14-87-799 | Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987 | 4 р.20 к. |
| Д17-88-95 | Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987. | 5 р.20 к. |
| Д17-88-681 | Труды Международного совещания "Механизмы высокотемпературной сверхпроводимости". Дубна, 1988. | 1 р.50 к. |
| Д13-88-938 | Труды XIII Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1988. | 4 р.30 к. |
| Р2-89-138 | Труды семинара "Гравитационная энергия и гравитационные волны". Дубна, 1988. | 1 р.10 к. |
| Д4-89-221 | Труды рабочего совещания по разработке и созданию излучателя и детектора гравитационных волн. Дубна, 1988. | 1 р.60 к. |
| Д9-89-52 | Труды XI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1988 /2 тома/ | 14 р.35 к. |
| Д9-89-708 | Труды II Международного совещания по циклотронам и их применению. Бехин, ЧССР, 1989. | 4 р.00 к. |
| Д7-87-123 | Труды Совещания "Ренормгруппа-86". Дубна, 1986. | 4 р.45 к. |
| Д7-87-68 | Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986. | 7 р.10 к. |

| | | |
|------------|---|-----------|
| Д9-89-801 | Труды Международной школы молодых ученых по проблемам ускорителей заряженных частиц. Дубна, 1988 | 2 р.25 к. |
| Д7-90-142 | Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1989. | 7 р.00 к. |
| Р2-90-245 | Труды II семинара "Гравитационная энергия и гравитационные волны". Дубна, 1989. | 1 р.70 к. |
| Д19-90-457 | Труды рабочего совещания по исследованию механизма радиационно-индуцированного мутагенеза и репарации ДНК. Дубна, 1990. | 4 р.00 к. |

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного
 института ядерных исследований.

Музычка А.Ю. и др.
Кристаллическое поле в соединении
 Nd_2CuO_4

P3-91-450

На основании данных неупругого магнитного рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце Nd_2CuO_4 определены параметры гамильтониана кристаллического поля этого соединения, удовлетворительно описывающие не только нейтронные спектры, но и экспериментальные данные по магнитной восприимчивости монокристалла. Обнаружена сильная гибридизация основного и первого возбужденного мультиплетов в кристаллическом поле Nd_2CuO_4 . Подтверждена предсказательная сила суперпозиционной модели в оценке параметров кристаллического поля в неметаллах. Получено значение параметра молекулярного поля.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод авторов

Muzychka A.Yu. et al.
Crystal Field in Nd_2CuO_4

P3-91-450

On the base of magnet inelastic neutron scattering on polycrystalline Nd_2CuO_4 , the set of crystal electric field parameters has been determined. These parameters satisfactorily describe both neutron spectra and experimental data on magnet susceptibility of monocrystal of this compound. Strong hybridization of ground and first excited multiplets has been discovered. Predictional ability of the superposition model in nonmetals is confirmed. Quantitative significance of molecular field parameter has been obtained.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1991

23 коп.

Редактор Е.К.Аксенова. Макет Н.А.Киселевой.

Подписано в печать 29.10.91.

Формат 60x90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 0,78.

Тираж 355. Заказ 44745.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Дубна Московской области.