

Природа спектра магнитных возбуждений (Sm,Y)S: эффекты КЭП или экситон?

П. А. Алексеев, Ж.-М. Миньо¹⁾+, Е. В. Нефедова²⁾, К. С. Немковский, В. Н. Лазуков, И. П. Садиков, А. Оchiai¹⁾*

Российский научный центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

⁺ Laboratoire Leon Brillouin, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

* Tohoku University, Sendai 980, Japan

Поступила в редакцию 26 ноября 2003 г.

Исследован спектр динамической магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце промежуточно-валентного соединения $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ методом неупругого рассеяния нейтронов в широкой области переданных импульсов нейтрона и температур образца. В спектре обнаружены две взаимодействующие коллективные моды. В отличие от моды с большей энергией, интенсивность которой приблизительно следует формфактору для Sm^{2+} , мода с меньшей энергией демонстрирует более резкую угловую зависимость, чем можно ожидать, исходя из формфактора для локализованных f -электронов. Уменьшение суммарной интенсивности неупругой составляющей магнитного отклика при повышении температуры сопровождается появлением широкого квазиупругого сигнала магнитной природы при температурах, значительно меньших, чем следует из расчета интенсивности переходов внутри возбужденного мультиплета иона Sm^{2+} . Анализ обнаруженных особенностей позволяет предположить, что тонкая структура спектра магнитных возбуждений (Sm,Y)S скорее связана с формированием экситоноподобного промежуточно-валентного состояния на ионах Sm, чем с наличием эффектов кристаллического электрического поля.

PACS: 61.10.Ht, 61.12.Ex, 75.30.Mb

Сульфид самария SmS – соединение полупроводникового типа, в котором при приложении внешнего давления (≥ 0.6 ГПа) или за счет замещения Sm на Y (так называемое “химическое давление”) происходит изоморфный электронный фазовый переход. При этом f -электрон Sm частично делокализуется, то есть система переходит из целочисленно-валентного в промежуточно-валентное (ПВ) состояние. В спектре магнитных возбуждений монокристаллического соединения SmS при нормальном давлении и низкой температуре методом неупругого рассеяния нейтронов в области энергий $E = 10\text{--}45$ мэВ была обнаружена одна дисперсионная магнитная мода, связанная с межмультиплетным спин-орбитальным (CO) переходом $J = 0 \rightarrow J = 1$ для Sm^{2+} [1]. Наличие дисперсии объясняется тем, что спектр магнитных возбуждений формируется в условиях косвенного обменного взаимодействия магнитных моментов редкоземельных ионов через d -зону.

До недавней работы [2] детальные исследования спектра магнитных возбуждений (Sm,Y)S в ПВ фазе на монокристаллических образцах не проводи-

лись. Первые результаты показали, что даже небольшое “химическое давление” приводит к качественной перестройке спектра магнитных возбуждений SmS. Так, в спектре монокристалла $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ [2] наряду с возбуждением, близким к межмультиплетному CO переходу (наблюдаемому в стехиометрическом SmS) появляется вторая, также дисперсионная магнитная мода, но с более низкой энергией. Интенсивности обеих магнитных мод сильно и противоположным образом зависят от волнового вектора. С ростом волнового вектора в пределах зоны Бриллюэна происходит обмен интенсивностями между модами, что указывает на их взаимодействие.

В настоящее время существует два подхода к объяснению природы дополнительной моды в разбавленном Y соединении. Авторы работы [3] трактуют наличие двух пиков в спектре как появление тонкой структуры из-за изменения исходного потенциала кристаллического электрического поля (КЭП). В этой работе предполагается, что частичное замещение Sm^{2+} на Y^{3+} в редкоземельной подрешетке приводит к изменению (понижению) локальной симметрии ближайшего окружения иона Sm. В результате в потенциале исходно кубического КЭП появляется тетрагональная компонента, что приводит к заметному

¹⁾ J.-M. Mignot, A. Ochiai.

²⁾ e-mail: elene@isssph.kiae.ru

расщеплению первого возбужденного состояния иона Sm^{2+} ($J = 1$) на синглет и дублет и, соответственно, появлению двух пиков в спектре межмультиплетных магнитных переходов, то есть оба обнаруженные в $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ пика имеют одну и ту же природу и обусловлены эффектами КЭП.

Но, в то же время, известно, что даже небольшое замещение Sm в SmS ионами иттрия приводит к изменению валентного состояния ионов Sm и валентность в соединении $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ отклоняется от целочисленного значения (~ 2.2 при $T = 10\text{--}300\text{ K}$ [4]). Тот факт, что Sm в $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ находится в ПВ состоянии, может повлиять на спектр магнитных возбуждений f -электронов. Действительно, наблюдаемую двухпиковую структуру спектра удалось описать [2] на основе экситонной модели, предполагающей наличие квантовомеханически смешанной электронной конфигурации (f^6 +слабо связанное состояние, “дырки” с конфигурацией f^5 - и f -электрона в зоне проводимости) на каждом ионе. Этот подход был развит в [5] для описания однородного ПВ состояния Sm в соединении SmB_6 и позволил объяснить основные особенности спектра его магнитных и решеточных возбуждений, а также известные фоновые аномалии в (Sm,Y)S и SmS под давлением [6]. В [2] предполагалось, что мода с большей энергией связана со CO переходом для исходной электронной конфигурации состояния Sm^{2+} в $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$, а с меньшей энергией – с возбуждением из нового экситоноподобного основного состояния с промежуточной валентностью. Таким образом, данное представление трактует экспериментальные данные как результат появления качественно новой, отличающейся от однокатионного CO возбуждения, моды.

Для того, чтобы ответить на принципиальный вопрос – двухпиковая структура спектра магнитных возбуждений в (Sm,Y)S – это результат снятия вырождения для состояния с $J = 1$ при понижении локальной симметрии ближайшего окружения ионов Sm, или результат формирования нового основного состояния самария со своим специфическим спектром возбуждений? – необходимы новые экспериментальные факты.

Для получения ответа на этот вопрос можно попытаться увеличить валентность ионов Sm путем изменения концентрации Y в соединении $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ и тем самым усилить как эффект структурного беспорядка, так и влияние валентной нестабильности. В частности, при низкой температуре валентность ионов самария в $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ заметно отличается от целочисленной (~ 2.34), а при повышении температуры ($T > 200\text{ K}$) наблюдается дополнительное уве-

личение валентности до значения ~ 2.4 . Усиление валентной нестабильности, с одной стороны, может изменить спектр магнитных возбуждений. С другой стороны, если спектр возбуждений определяется эффектами КЭП, следует, очевидно, ожидать полного подавления какой-либо выраженной структуры спектра (или появления многопиковой структуры) за счет увеличения числа вариантов различных зарядовых конфигураций в окружении ионов Sm.

В настоящей работе подробно исследован спектр магнитных возбуждений монокристалла $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ в широкой области переданных импульсов Q и температур.

Монокристаллический образец $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ (структура типа NaCl) объемом $\sim 0.17\text{ cm}^3$ был выращен методом Бриджмена с использованием изотопически обогащенного ^{154}Sm (98.6%). Монозаичность монокристалла оказалась не хуже 1° . Измерения по неупругому рассеянию нейтронов проводились в Лаборатории Леона Бриллюэна на трехосном спектрометре 2T1 с использованием Cu(111)-монокроматора (в случае измерений квазиупругого сигнала был использован пирографитовый монокроматор (002)), пирографитового анализатора (002) и графитового фильтра для подавления более высоких порядков отражений. Спектры неупругого рассеяния нейтронов были получены в интервале температур $T = 12\text{--}200\text{ K}$ при фиксированной энергии рассеянных нейтронов $E_f = 30.5\text{ мэВ}$ (в случае пирографитового монокроматора $E_f = 14.7\text{ мэВ}$) с разрешением $\sim 2\text{ мэВ}$ по упругой линии.

На рис.1 представлен спектр магнитных возбуждений $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$, измеренный для направле-

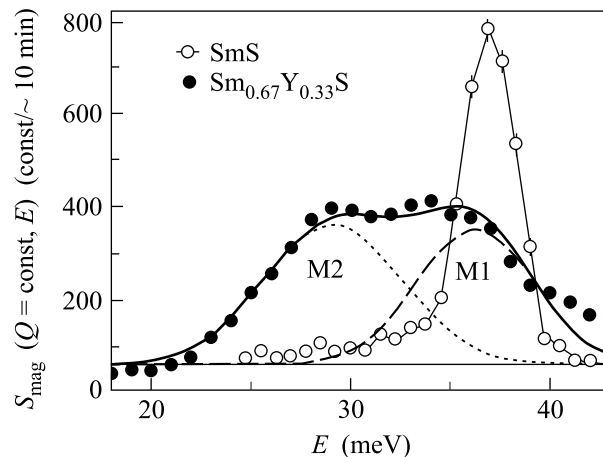


Рис.1. Магнитные составляющие спектров $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ для $Q = (1.35, 1.35, 1.35)$ (●) и SmS [7] для $Q = (1.4, 1.4, 1.4)$ (○), полученные при $T = 15\text{ K}$. Линии – подгонка спектра $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ двумя пиками

ния [111]. Так же, как и в ранее исследованном $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$, спектр $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ имеет два пика магнитной природы (M1 и M2). Эти магнитные возбуждения демонстрируют дисперсию энергий максимумов пиков (рис.2а,б). Кроме того, интенсивности этих пиков существенно зависят от приведенного

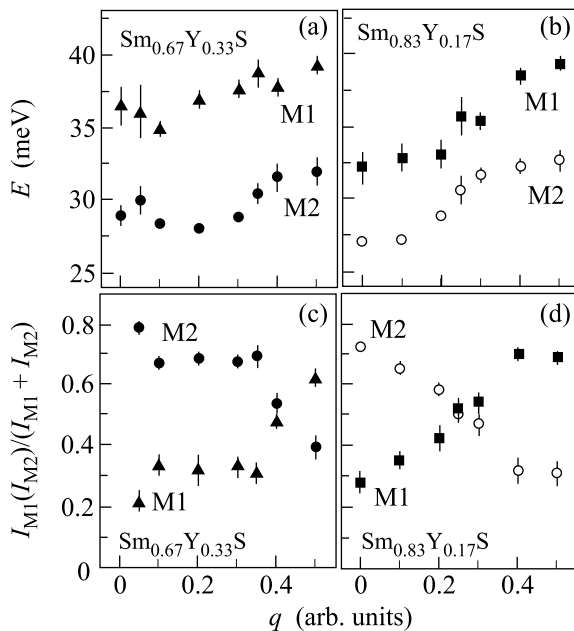


Рис.2. Дисперсионные кривые энергий максимумов магнитных пиков: (а) $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$; (б) $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ [2]; и относительные интенсивности этих пиков: (с) $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$; (д) $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ [2] в направлении [111] при $T = 15\text{ K}$

волнового вектора. Пики “обмениваются” интенсивностями по мере продвижения от центра к границе зоны Бриллюэна (рис.2с,д). Однако можно отметить две отличительные особенности спектра $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ по сравнению с $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ (валентность ≈ 2.34 и 2.2 , соответственно). Дисперсия энергий обоих магнитных возбуждений заметно уменьшается и изменяется ее характер. Минимум дисперсии смещается из центра зоны Бриллюэна, что, возможно, связано с усилением антиферромагнитной составляющей в параметрах обменного взаимодействия. В среднем, разность энергий между пиками возрастает по отношению к аналогичным данным для $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$ ($\approx 2.5\text{ мэВ}$) и составляет $\approx 5\text{ мэВ}$. Более того, низкоэнергетический магнитный пик M2 становится более представительным и доминирует почти по всей зоне Бриллюэна (рис.2с,д). В то же время, ширины пиков в $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ незначительно увеличились.

На рис.3 показаны Q -зависимости интенсивностей каждого магнитного возбуждения, а также суммарная интенсивность двух пиков, приведенная к Q -

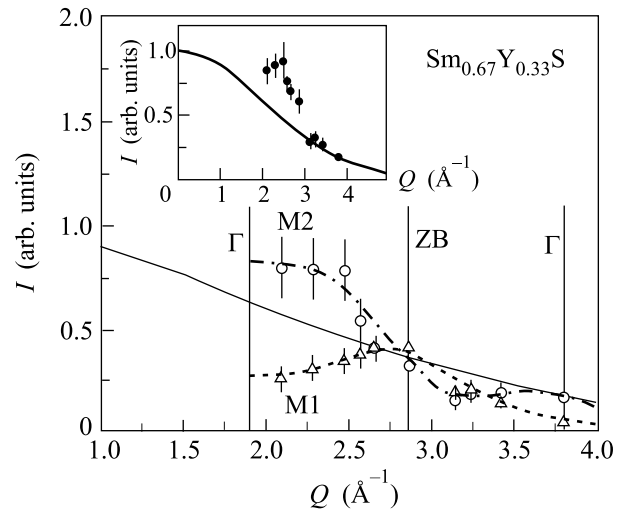


Рис.3. Q – зависимость интенсивностей магнитных пиков для $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ (Δ – M1; \circ – M2) для направления [111] при $T = 15\text{ K}$. Сплошная линия – расчетный формфактор для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ иона Sm^{2+} . Экспериментальные интенсивности приведены к расчетному формфактору при $Q = 2.66\text{ \AA}^{-1}$. Пунктирные линии проведены на глаз. Γ и ZB – центр и граница зоны Бриллюэна, соответственно. На вставке: Q – зависимость суммарной интенсивности двух магнитных пиков, приведенная к Q – зависимости формфактора при максимальном измеренном значении Q

зависимости формфактора для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ иона Sm^{2+} при максимальном измеренном значении Q (рис.3 вставка). Видно, что парциальные интенсивности имеют осцилляционное поведение с периодом, равным размеру зоны Бриллюэна. В отличие от интенсивности высокоэнергетического возбуждения M1, интенсивность низкоэнергетического магнитного пика M2 имеет, в среднем, более резкую Q -зависимость по сравнению с “нормальным” формфактором для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ иона Sm^{2+} . Это приводит к тому, что суммарная интенсивность уменьшается с ростом Q также более резко, чем “нормальный” формфактор (рис.3 вставка).

Зависимость суммарной интенсивности магнитных пиков от температуры для $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ также оказалась нетривиальной. Во-первых, интенсивность неупругой (M1 + M2) компоненты спектра $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ не следует фактору температурной заселенности в схеме уровней для Sm^{2+} (учтены заселенности мультиплетов J_0, J_1, J_2 для иона Sm^{2+}), а уменьшается значительно быстрее с ростом температуры (рис.4а), что не может быть объяснено в рамках формирования спектра возбуждений с учетом только взаимодействия с КЭП. Во-вторых, с ростом температуры в спектре появляется достаточно широкое

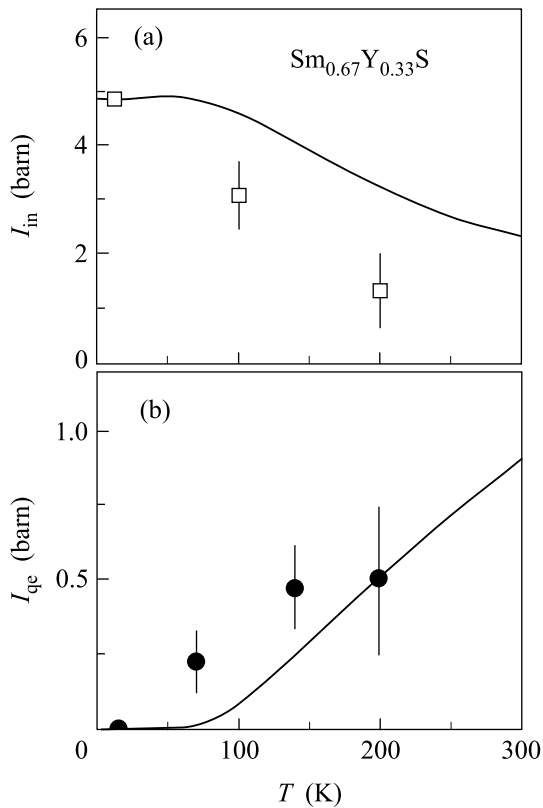


Рис.4. Температурная зависимость интенсивности: (a) интегральной неупругой компоненты спектра магнитных возбуждений (\square); (b) квазиупругого сигнала (\bullet) для $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$. Линии – расчетная температурная зависимость интенсивности для схемы мультиплетных уровней Sm^{2+} с учетом изменения валентности. Экспериментальные данные приведены к расчетным на (a) при $T = 12$ К и на (b) при $T = 200$ К

квазиупругое рассеяние магнитной природы при значительно более низкой температуре, чем можно было бы ожидать из расчета температурной заселенности мультиплетных уровней для Sm^{2+} (рис.4b). Следует отметить, что в двухвалентном SmS повышение температуры до 100 К еще не приводит к появлению квазиупругого сигнала. Полуширина квазиупругого пика в $\text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$ составляет $\Gamma/2 \sim 6$ мэВ при $T = 70$ К, что по масштабу величины соответствует характерной температуре T_0 для валентно-нестабильных систем [8]. Появление квазиупругой составляющей при достаточно низкой температуре можно объяснить спиновыми флуктуациями, характерными для нового ПВ состояния Sm.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет говорить о том, что при переходе самария в ПВ состояние за счет “химического давления” происходит качественное изменение спектра магнитных возбуждений: появляется до-

полнительная коллективная низкоэнергетическая магнитная мода. Свойства этой моды (более сильная зависимость интенсивности от температуры и переданного импульса), а также появление квазиупругой составляющей при температурах, значительно ниже, чем можно ожидать из расчета фактора температурной заселенности одноионных состояний, позволяют предположить, что эта дополнительная низкоэнергетическая мода в спектре возбуждений (Sm,Y)S связана с возбуждением электронных состояний, более делокализованных, чем обычные f -электроны. Кроме того, с увеличением концентрации иттрия ($\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S} \rightarrow \text{Sm}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{S}$) происходит уменьшение интенсивности высокоэнергетического возбуждения, связанного с межмультиплетным переходом для “исходного” (частичного) состояния $f^6 \text{Sm}^{2+}$, и одновременное увеличение интенсивности низкоэнергетического. Этот факт может служить указанием на усиление роли экситоноподобного состояния в формировании свойств основного состояния по мере роста валентности. Увеличение концентрации Y усиливает также нарушение регулярности расположения редкоземельных ионов, но это обстоятельство привело лишь к некоторому уширению пиков. Двухпиковый вид спектра сохранился, что трудно согласовать с описанием спектра возбуждений на основе эффектов КЭП. Следует также отметить, что эффекты КЭП, как правило, вообще не наблюдаются в системах, где редкоземельный ион находится в состоянии с промежуточной валентностью [8].

Таким образом, промежуточно-валентное состояние ионов Sm в (Sm,Y)S может быть представлено как состояние экситонного типа, подобно ранее обнаруженному в промежуточно-валентном SmB_6 . Но в отличие от SmB_6 , в котором за счет гибридизации f -состояний ионов Sm с p -орбиталями ближайших атомов бора формируется локальное (на каждом ионе Sm) ПВ состояние [5], в (Sm,Y)S обнаружено принципиально (качественно) новое ПВ состояние. В (Sm,Y)S ПВ состояние формируется в условиях достаточно сильного взаимодействия между ионами Sm. В отличие от SmB_6 , в (Sm,Y)S имеет место гибридизация f -электронов Sm с d -орбиталями ближайших атомов Sm, то есть *наблюдается коллективная экситонная мода*.

Авторы признательны К. А. Кикоину за полезные дискуссии и М. Брадону за помощь в проведении эксперимента. А.П.А. и Н.К.С. благодарны LLB за гостеприимство и поддержку при проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследова-

дований # 02-02-16521, ГНТП “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, ФЦП “Интеграция” и НШ-2037.2003.2.

1. S. M. Shapiro, R. J. Birgeneau, and E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 470 (1975).
2. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, A. Ochiai et al., *Phys. Rev.* **B65**, 153201 (2002).
3. R. S. Fishman and S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247203-1 (2002).
4. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, U. Staub et al., *Physica* **B312-313**, 333 (2002).
5. K. A. Kikoin and A. S. Mishenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 307 (1995).
6. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **94**, 237 (1988).
7. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, E. V. Nefeodova et al., *Intern. Conf. on Magnetism*, Abstracts, Rome, Italy, 2003, p. 264.
8. E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, M. Loewenhaupt, *Phys. Rev.* **B25**, 7482 (1982).