

Нейтронный магнитный формфактор в исследованиях f-электронной нестабильности

П.А. Алексеев, В.Н. Лазуков, П.С. Савченков

Представлены основные результаты измерений нейтронных магнитных формфакторов для редкоземельных систем с сильными электронными корреляциями. Показано, что в ряде случаев за счёт использования методов нейтронной спектроскопии удаётся получить уникальную, с точки зрения развития адекватных физических представлений, информацию о состоянии валентной нестабильности в f-электронной системе. Детально обсуждаются исследования магнитного формфактора для промежуточно-валентных систем на основе Sm (SmB₆, SmS) и Eu (типа EuCu₂Si₂) и значение этих работ для развития реалистичных представлений о природе промежуточно-валентного состояния.

Ключевые слова: нейтронная спектроскопия, промежуточная валентность, магнитный формфактор, сильнокоррелированные электронные системы

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

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.09.039748>

Содержание

1. Введение (695).
 2. Магнитный формфактор в нейтронном рассеянии (696).
 - 2.1. Физическая природа магнитного формфактора.
 - 2.2. Нейтронный формфактор для промежуточно-валентных систем на основе церия и иттербия.
 - 2.3. Нейтронные формфакторы для промежуточно-валентных систем на основе самария и европия.
 - 2.4. Модельное рассмотрение: SmB₆ и Sm(Y)S.
 - 2.5. Особенности формфакторов в спектрах EuCu₂Si₂.
 3. Заключение (709).
- Список литературы (710).

1. Введение

На протяжении последних десятилетий изучение физики сильнокоррелированных электронных систем (СКЭС) на основе редкоземельных (РЗ) элементов является одним из центральных направлений как в экспериментальной, так и в теоретических областях физики конденсированного состояния вещества [1, 2]. Под СКЭС, как правило, подразумеваются системы, в которых потенциальная энергия взаимодействия между электронами сопоставима, а в ряде случаев, значительно превышает их кинетическую энергию. Прямым следствием этого обстоятельства является существование локализован-

ных магнитных моментов в металлах и интерметаллидах, содержащих ионы с незаполненными атомными орбиталями (d или f). Эти вещества, как правило, при относительно высоких температурах находятся в состоянии с дальним магнитным порядком (ДМП).

Одной из принципиальных, и до конца не решённых, проблем в физике f-электронных, т.е. редкоземельных, соединений является феномен состояния промежуточной валентности (ПВ) [3–5], который в первом приближении трактуется как смесь двух f-электронных конфигураций. Считается, что в этом случае реализуется состояние с нецелочисленной заселённостью f-оболочки, обусловленное близостью по энергии двух f-электронных состояний, отличающихся на единицу числом электронов на этой внутренней оболочке. Фактическая ситуация далеко не столь тривиальна: к примеру, для актинидных (5f-электронных) систем было доказано [6], что возможна совокупность сразу трёх конфигураций. Ключевым здесь является вопрос о микроскопической природе основного состояния редкоземельного иона в этом случае, т.е. о свойствах и структуре волновой функции f-электронной оболочки ПВ-иона.

Локализация в пространстве и по энергии 4f-электронов редкоземельных элементов сделала их ярким примером локализационного (в противоположность зонному) подхода к анализу поведения электронов в твёрдых телах [7]. Даже в металлическом состоянии распределение 4f-электронов остаётся сильно локализованным в пространстве, кулоновская корреляция очень велика, и их рассмотрение с точки зрения зонного подхода невозможно. Для ионных соединений хорошее описание обеспечивается при рассмотрении 4f-элементов как находящихся в трёхвалентной конфигурации, но с некоторой степенью ковалентности. Таким образом, как первоначально было показано в ранней работе Фримена и Уотсона [8], использование волновых функций типа

П.А. Алексеев^(1,2,a), В.Н. Лазуков^(1,b), П.С. Савченков^(1,2,c)

⁽¹⁾ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(a) pavel_alekseev-r@mail.ru, ^(b) vladimir_lazukov@mail.ru, ^(c) savch92@gmail.com

Статья поступила 2 июля 2024 г.,
после доработки 4 сентября 2024 г.

Хартри–Фока (Hartree–Fock, HF) для свободных ионов даёт хорошее первое приближение для анализа экспериментов, в которых задействованы состояния 4f-электронов.

Приведённые соображения лежат в основе использования рассеяния нейтронов для исследования магнитных характеристик материалов, содержащих элементы с недостроенными внутренними f- и d-электронными оболочками. Дело в том, что благодаря наличию у нейтрона спина, а следовательно, и магнитного момента, при его рассеянии в веществе одним из каналов взаимодействия является так называемое магнитное рассеяние [9], т.е. взаимодействие дипольных магнитных моментов недостроенной электронной оболочки (f- или d-типа) и нейтрона. Это взаимодействие может быть как упругим, что означает отсутствие обмена энергией между нейтроном и редкоземельным ионом в твёрдом теле, так и неупругим, когда нейтрон не только изменяет вектор импульса, но и теряет или приобретает энергию за счёт внутренних степеней свободы f-электронной оболочки. Соответствующие представления, связывающие реально наблюдаемые величины, такие как дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов, со спектральными характеристиками исследуемого твердотельного объекта, приводятся в ряде монографий и обзоров, например [9–12].

Нейтронная дифракция и спектроскопия активно используются для исследований ПВ-систем [13] благодаря широкому спектру возможностей для изучения статических и динамических свойств магнитного момента, обусловленного f-электронами. Во всех выражениях, описывающих экспериментальные результаты исследований магнетизма с помощью рассеяния нейтронов [14], неизбежно присутствует так называемый магнитный формфактор (МФФ), определяющий зависимость интенсивности магнитного рассеяния нейтрона от передачи импульса (Q). Дело в том, что длина волны тепловых нейтронов соизмерима с радиусом электронной оболочки, поэтому возникают интерференционные эффекты, которые и задают характер такой зависимости [4, 14]. Фактически МФФ определяется обобщённым фурье-образом плотности распределения магнитного момента на атомном масштабе порядка 0,1 нм. Основные выражения, связывающие наблюдаемый формфактор с характеристиками состояния f-электронов, приведены в разделе 2.1.

Общепринятое представление о валентной нестабильности связано со смешиванием f-электронных конфигураций, отличающихся числом f-электронов. Принято считать также, что при этом происходит частичная делокализация этих электронов. Оба обстоятельства могут существенно изменить характер Q -зависимости МФФ, поэтому его экспериментальное определение имеет для f-электронных систем с ПВ особое значение [4].

Во многих работах, посвящённых исследованию систем с сильными электронными корреляциями, отмечается, что ПВ-состояние формируется по мере усиления гибридизации f-электронов с электронами проводимости [13, 15, 16]. Экспериментально наблюдается определённая закономерность, связанная с этим эффектом, основывающаяся на многочисленных экспериментальных фактах и общепризнанных модельных подходах. При слабой или несущественной, по сравнению с эффектами кристаллического электрического поля (КЭП) и

косвенного обменного взаимодействия, гибридизации основное состояние системы определяется соотношением между этими двумя взаимодействиями. По мере усиления гибридизации, что обычно достигается за счёт изменения внешних условий (температуры, давления) или состава системы, последовательно реализуется ряд типов основного состояния. Это: а) тяжелофермионный (ТФ), или кондо-режим, когда эффекты КЭП ещё играют определённую роль; б) режим кондо-изолятора, когда по мере понижения температуры кондо-металл превращается в узкощелевой изолятор; в) режим, при котором гибридизация доминирует по отношению к первым двум взаимодействиям: в этом случае и возникает ПВ-состояние, характеризующееся быстрыми спиновыми флуктуациями с энергией, существенно превосходящей тепловую $\sim k_B T$.

Многочисленные нейтронные исследования систем первых двух (а и б) типов показали практически полное отсутствие какого-либо влияния КЭП или ТФ-состояния на вид МФФ. Скорее всего, это связано с тем, что заселённость f-оболочки остаётся целочисленной, как в случае (а), либо, как в случае (б), изменяется незначительно (практически в пределах экспериментальной погрешности). Что касается изменений угловой части волновой функции основного состояния, обусловленных, например, эффектами КЭП, МФФ к ним чувствителен весьма слабо.

Для ПВ-систем (в) характерно заметное отклонение заселённости f-оболочки от целочисленной, причём в некоторых случаях весьма значительное даже при нормальных условиях (например, SmB_6). Ниже влияние этого обстоятельства на МФФ подробно обсуждается на конкретных примерах. Здесь лишь отметим, что, как показывают эксперименты (раздел 2.3) и их интерпретация в рамках реалистичных моделей (разделы 2.4 и 2.5), характер влияния ПВ на особенности МФФ обусловлен как физической природой самого формфактора, так и проводимым нейтронным экспериментом (дифракция или неупругое рассеяние).

Следует отметить, что дифракционные методы измерения Q -зависимости МФФ вполне адекватны для случая (а), когда работает хорошо определённый магнитный момент, однако в предельном случае ПВ-режима (в) ситуация, очевидно, усложняется, и представляется важным использовать нейтронную спектроскопию. Такой подход существенно увеличивает возможности для детализации связи между вкладами в формфактор и особенностями f-электронных состояний. Этот вывод является одним из основных результатов настоящей работы и обеспечивает основу для более глубокого понимания физической природы промежуточно-валентного состояния.

2. Магнитный формфактор в нейтронном рассеянии

2.1. Физическая природа магнитного формфактора

Чувствительность МФФ к характеру f-электронных состояний определяется двумя основными фундаментальными причинами, связанными с его физической природой. Во-первых, это пространственное распределение спиновой (S) и орбитальной (L) составляющих магнитного момента, сочетание которых лежит в основе формирования полного (J) ($J = L + S$) магнитного мо-

мента f-электронов редкоземельного атома, так как спин-орбитальное взаимодействие f-электронов для него обычно сильнее, чем расщепление в КЭП [17]. Во-вторых, это физическая природа динамической магнитной восприимчивости локального магнитного момента $\chi(\omega, T)$. Оба эти обстоятельства и определяют фурье-образ обобщённой намагниченности $M(Q)$, который входит в виде квадрата магнитного формфактора $f(Q) = M(Q)/M(0)$ в базовое выражение для интенсивности магнитного рассеяния нейтронов на локализованном магнитном моменте. Её энергетическая и импульсная зависимости, непосредственно измеряемые в эксперименте, полностью определяются так называемым законом рассеяния $S(\mathbf{Q}, E, T)$, где $\mathbf{Q}$ — переданный импульс, $E = \hbar\omega$ — передача энергии в процессе рассеяния нейтрона (см. далее), T — температура системы.

В общем случае динамическая магнитная восприимчивость $\chi(\omega, T)$ формируется (1) вкладами от компонент Кюри и Ван Флека соответственно:

$$\chi(\omega, T) = \frac{\delta(\omega)}{k_B T} \sum_i |D_{ii}|^2 n_i + \sum_{i \neq j} |D_{ij}|^2 \frac{(\hbar\omega_i - \hbar\omega_j)(n_i - n_j)}{(\hbar\omega_i - \hbar\omega_j)^2 - \hbar\omega^2}, \quad (1)$$

где n_i — заселённость i -го состояния с энергией $\hbar\omega_i$, D_{ij} — дипольные магнитные матричные элементы, связывающие соответствующие состояния.

Отсюда ясно, что физическое происхождение измеряемого магнитного динамического или статического отклика неизбежно определяет происхождение и структуру формфактора. Таким образом, для анализа результатов нейтронных экспериментов важно детальное понимание того, какие компоненты магнитного формфактора проявляются в том или ином конкретном эксперименте.

Чаще всего для измерения МФФ парамагнетиков используется дифракционный эксперимент с поляризованными нейтронами, проводимый в сильном магнитном поле на монокристалле [4, 18]. В этом случае по разности между данными об интенсивности брэгговских пиков для двух противоположных поляризаций измеряется наведённый магнитный момент термически заселённых состояний, и обычно, поскольку измерения проводятся при достаточно низких температурах, это наведённый момент именно для основного состояния, сформированного, например, в КЭП (справедливо для случаев (а) или (б)). Более изощрённый подход к определению МФФ связан с анализом Q -зависимости интенсивности тех или иных возбуждений в спектре неупругого магнитного рассеяния нейтронов, соответствующего, по определению [14, 18], мнимой части динамической магнитной восприимчивости (1). Спектр возбуждений, в общем случае, содержит как квазиупругие, так и неупругие составляющие. Наблюдаемый в нейтронном эксперименте сигнал, в котором присутствует и МФФ, оказывается связанным с восприимчивостью кюри- и ван-флековского типа, в соответствии со спектром состояний волновой функции f-электронов.

Для состояния иона с магнитным моментом μ мультиплета J МФФ может быть представлен в дипольном приближении (в соответствии с обозначениями работ [4, 14]) как

$$\mu f(Q) = (\mu_L + \mu_S) \langle j_0(Q) \rangle + \mu_L \langle j_2(Q) \rangle.$$

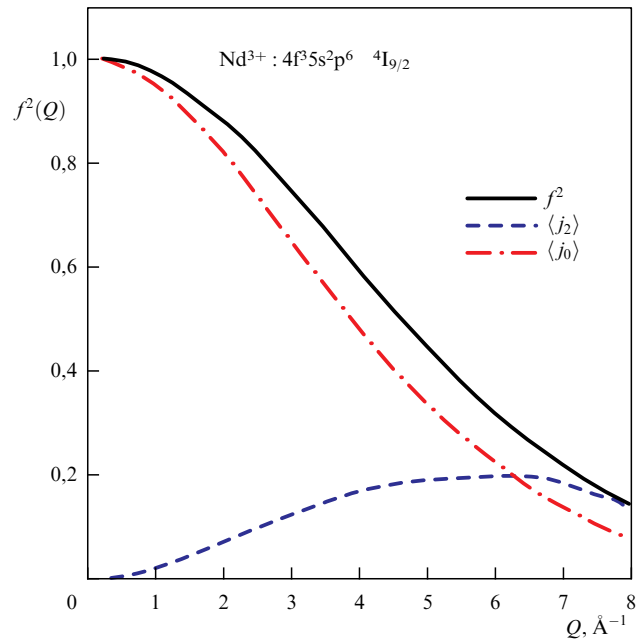


Рис. 1. Компоненты МФФ $f^2(Q)$ как функции передачи импульса Q для иона Nd^{3+} . В дифракционном эксперименте $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где θ — угол рассеяния нейтрона, λ — длина волны нейтрона. (Расчёт по данным работы [19].)

Здесь $\mu = g_J \mu_B J$ — полный магнитный момент, $\mu_L = (2 - g_J)J$ и $\mu_S = 2(g_J - 1)J$ — его орбитальная и спиновая компоненты (включая температурное усреднение), а $\langle j_n(Q) \rangle$ представляют собой интегралы от произведения сферической функции Бесселя порядка n и радиального распределения электронной плотности, полученного из релятивистских расчётов в приближении Дирака–Фока. Значения этих интегралов рассчитаны и протабулированы с использованием волновых функций HF для f-электронов в работе [19] для всех редкоземельных ионов. Обычно МФФ представляется в виде

$$f(Q) = \langle j_0(Q) \rangle + C_2 \langle j_2(Q) \rangle, \quad (2)$$

где

$$C_2 = \frac{\mu_L}{\mu} = \frac{2 - g_J}{g_J}. \quad (3)$$

Из вида выражения для $\mu f(Q)$ следует, что вклад $\langle j_0(Q) \rangle$ в МФФ определяется как спиновым, так и орбитальными моментами, в то время как вклад $\langle j_2(Q) \rangle$ происходит лишь от орбитального момента. Для примера на рис. 1 приведены графики составляющих формфактора для иона Nd^{3+} , соответствующие расчётам по данным работы [19]. Видно, что вклад от орбитального момента $\langle j_2(Q) \rangle$ имеет максимум при $Q \sim 6 \text{ Å}^{-1}$.

Статический (индуцированный внешним магнитным полем) МФФ, измеряемый в дифракционном эксперименте, определяется проинтегрированными по энергии различными вкладами от компонент магнитной восприимчивости: кюри (упругие и квазиупругие возбуждения), а также ван-флековской (межмультиплетные переходы с $\Delta J \pm 1$ и внутримultiплетные переходы $\Delta J = 0$ ($\Delta J_z = 0, \pm 1$) между уровнями КЭП). Эти составляющие могут служить источником достаточно сильной зависи-

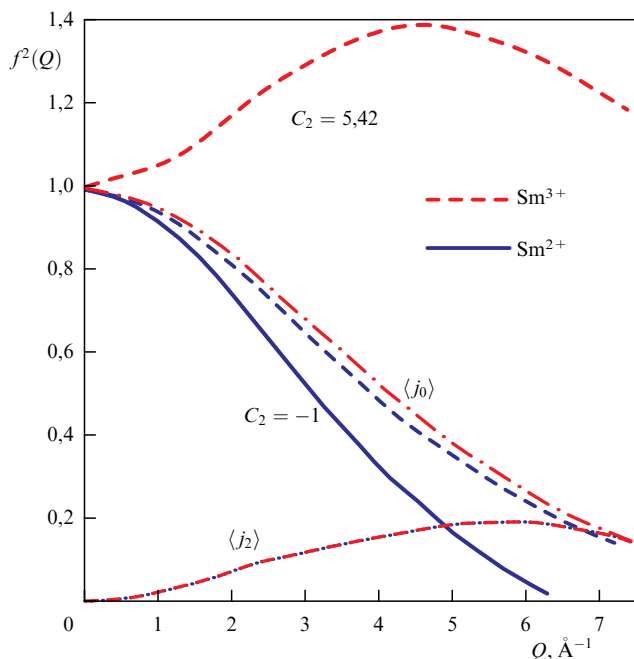


Рис. 2. Расчётные формфакторы для Sm^{2+} (сплошная линия) и Sm^{3+} (штриховая) с $C_2 = -1$ и $C_2 = 5,42$ соответственно в зависимости от волнового вектора $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Тонкие прерывистые линии представляют зависимости $\langle j_0(Q) \rangle$ и $\langle j_2(Q) \rangle$ (см. (2)). (Из работы [23].)

мости МФФ от внешних параметров, в частности от температуры, как было показано в работах [18, 20, 21].

Рассмотренное представление МФФ в дипольном приближении позволяет получить вполне достоверные результаты для лантанидных соединений [22]. Как показано в [20], значимые отклонения от дипольного приближения возможны лишь при больших передачах импульса, превышающих $Q \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$. Реалистичность дипольного приближения подтверждается большим массивом результатов измерений дифракции поляризованных нейтронов на образцах во внешнем магнитном поле. Большинство трёхвалентных РЗ-ионов демонстрирует схожие, монотонно убывающие по мере роста Q (падение интенсивности в разы при $Q > 6 \text{ \AA}^{-1}$) статические МФФ $f(Q)$. Это объясняется сравнительно небольшим разбросом положительных величин C_2 для внутримультиметных возбуждений. Значения C_2 лежат в области от 0 (для чисто спинового J -мультимета Gd^{3+}) до 2. Единственным заметным исключением является случай немонотонного поведения МФФ для Sm^{3+} (рис. 2) [4, 18, 23], для которого величина C_2 достигает 5,42 [20] ($C_2 = 6$ в дипольном приближении). Физически это является следствием взаимной компенсации орбитального ($\mu_L = 12/7J$) и спинового ($\mu_S = 10/7J$) магнитных моментов для основного мультимета с $J = 5/2$. Результатом является отмеченное выше немонотонное поведение $f(Q)$, демонстрирующее локальный максимум вблизи $Q \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Теперь рассмотрим представление для функции, описывающей неупругое магнитное рассеяние нейтронов в общем виде [24], через динамическую магнитную восприимчивость. Оно несёт в себе определённую селективность и позволяет (в противоположность дифракционному эксперименту, упомянутому выше) разделить два основных вклада. Первый вклад, кюри-типа, связан с упругим и квазиупругим каналами взаимодействия с

нейтроном; и второй вклад, типа Ван Флека, соответствует переходам между уровнями КЭП (внутримультиметные, $\Delta J = 0$) и/или спин-орбитальными уровнями (межмультиметные, ограниченные $\Delta J = \pm 1$ в дипольном приближении). Закон рассеяния в этом случае обычно выглядит как

$$S(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B} \right)^2 \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T)}{1 - \exp(-\beta \hbar\omega)}, \quad (4)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, а $\chi''(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T)$ — мнимая часть обобщённой динамической восприимчивости, представленной выше, $g_N = -1,91$ — гиромагнитное отношение для нейтрона. Используя соотношение Крамерса – Кронига, эту величину, аналогично (1), можно представить [24] как

$$\chi''(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T) = \pi \hbar\omega \left[\sum_m f_m^2(\mathbf{Q}, T) P_{mm}(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T) \chi_C^m(T) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} f_{mn}^2(\mathbf{Q}, T) P_{nn}(\mathbf{Q}, \hbar\omega - \Delta_{nm}, T) \chi_{VV}^{mn}(T) \right], \quad (5)$$

где $P_{mm}(\mathbf{Q}, \hbar\omega, T)$ — спектральные функции (например лоренциан, гауссиан, δ -функция и т.д.), интеграл по энергии от которой есть 1, а $f_{mn}(\mathbf{Q}, T)$ — магнитные формфакторы, учитывающие в общем случае и корреляционные эффекты. $\chi_C^m(T)$ и $\chi_{VV}^{mn}(T)$ представляют кюри (в пределах состояния m) и ван-Флековский (между состояниями m и n) члены в объёмной магнитной восприимчивости, определяемые соответственно как

$$\chi_C^m(T) = \frac{g_J \mu_B^2}{k_B T} |\langle m | \hat{J}_z | m \rangle|^2 \frac{\exp(-\beta E_m)}{Z}, \quad (6)$$

$$\chi_{VV}^{mn}(T) = 2g_J \mu_B^2 \frac{|\langle n | \hat{J}_z | m \rangle|^2}{\Delta_{nm}} \frac{\exp(-\beta E_m)}{Z}, \quad (7)$$

здесь Z — статистическая сумма.

В зависимости от конкретных условий эксперимента могут проявиться различные функциональные зависимости МФФ $f(Q)$. Большинство РЗ-интерметаллических соединений демонстрирует существенное влияние эффектов КЭП на физические свойства, как следствие расщепления основного J -мультимета на то или иное число подуровней, обусловленное симметрией потенциала КЭП. Обычно полное расщепление в КЭП для металлических систем имеет масштаб энергии от 10^2 до 10^3 К. Расщепление в КЭП, обусловленное различием энергий состояний, отличающихся угловым распределением электронной плотности, на Q -зависимость МФФ влияет слабо в силу его физической природы.

Кратко остановимся на данных по нейтронным исследованиям формфактора для межмультиметных переходов РЗ-интерметаллидов [12]. Специфичный для этого типа возбуждений ($\Delta J = 1$) формфактор рассматривается в [12, 22]. В отличие от переходов между уровнями КЭП спин-орбитальные возбуждения связаны с взаимной переориентацией спинового (S) и орбитального (L) моментов, и им соответствует МФФ вида $\langle j_0(Q) \rangle - \langle j_2(Q) \rangle$, т.е. величина $C_2 = -1$ (см. рис. 2) в формуле (2), и для них зависимость от Q более крутая, чем для МФФ J -мультимета.

Интерес к таким исследованиям связан с тем, что теоретически рассчитанное в дипольном приближении значение коэффициента C_2 в формуле (2) для формфактора переходов с $\Delta J = \pm 1$, как уже отмечалось выше,

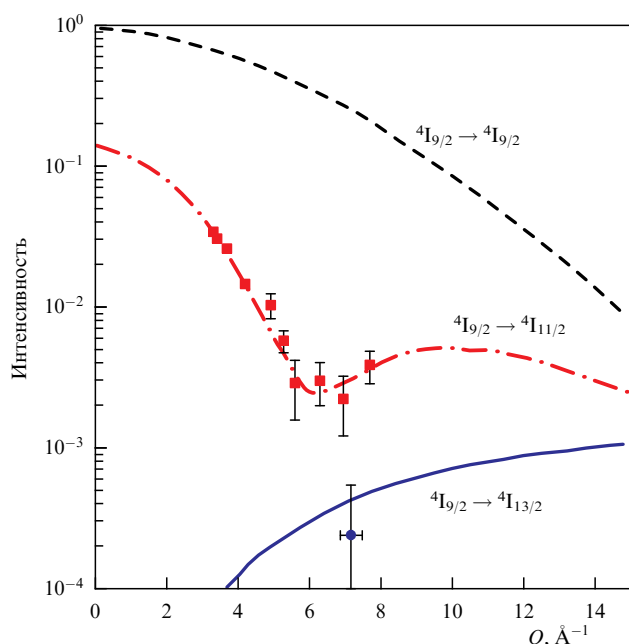


Рис. 3. Нейтронный формфактор для межмультиплетных переходов в Nd^{3+} . Квадраты — измерения возбуждения на 237 мэВ с начальной энергией нейтронов 515 и 828 мэВ. Точка — результат для возбуждения на 479 мэВ. Линии — результаты расчётов для соответствующих возбуждений. (Из работы [12].)

равно -1 . Это означает, что при достаточно больших Q , превышающих $6-7 \text{ \AA}^{-1}$, формфактор $f(Q)$ становится отрицательным, следовательно, экспериментально измеряемая его величина $f^2(Q)$ по мере роста Q в области более $6-7 \text{ \AA}^{-1}$ падает до нуля, а затем должна расти, достигая некоторого максимума, и далее монотонно спадает.

Проверить этот теоретический результат долгое время не представлялось возможным вследствие ограниченных по максимальной энергии нейтронов возможностей спектрометров на стационарных реакторах. Ситуация изменилась в конце 1980-х гг., когда стали доступными достаточно светосильные источники нейтронов на основе импульсных протонных синхротронов с короткой вспышкой, таких как ISIS (RAL) в Великобритании. На этом источнике, с использованием светосильного спектрометра по времени пролёта с достаточно высоким разрешением ($\sim 1-2\%$), реализуются передачи энергии свыше 200 мэВ и Q от $2 \text{ \AA}^{-1}$. Это позволило провести соответствующие измерения межмультиплетных возбуждений для ряда редкоземельных систем и получить результаты, согласующиеся с теоретическими расчётами. На рисунке 3 показаны в качестве примера экспериментальные данные для Q -зависимости интенсивности (определяемой формфактором $f^2(Q)$) межмультиплетных переходов иона Nd^{3+} , в частности, перехода $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ с энергией 237 мэВ.

Следует заметить, что наиболее удобными для таких измерений являются именно "лёгкие" РЗ-элементы: энергия первого J -мультиплета не слишком высока (250–290 мэВ), что позволяет реализовывать достаточно малые Q . С другой стороны, она выходит за пределы фоновых спектров, что повышает точность измерения интенсивности магнитного сигнала. "Тяжёлые" РЗ имеют значительно более высокие энергии межмультиплетных переходов, и это усложняет эксперимент. РЗ-эле-

менты середины ряда несут не только проблемы из-за сильного поглощения нейтронов, что требует изотопически чистых материалов, но и проблемы с учётом фононного вклада.

Состояние ПВ характерно в основном для элементов начала (Ce), середины (Sm, Eu) и конца (Tm, Yb) редкоземельного ряда, что обычно связывают с относительной неустойчивостью таких электронных конфигураций (соответственно типа $f^0 \leftrightarrow f^1$ или $f^5 \leftrightarrow f^6 \leftrightarrow f^7$, или $f^{13} \leftrightarrow f^{14}$). Специфика ПВ-состояния проявляется наиболее наглядно в результатах спектроскопических экспериментов с различным разрешением по времени. Так, "быстрый" рентгеноспектральный эксперимент (L_3 -край, XANES, характерное время $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-17} \text{ с}$) даёт два пика в спектре, соответствующих по положению конфигурациям f^n и f^{n+1} , а медленный (изомерный сдвиг в эффекте Мёссбауэра $\tau \sim 10^{-9} \text{ с}$) — одиночный пик в промежуточной позиции. Это означает, что скорость межконфигурационных флуктуаций [5] лежит в области $\tau \sim 10^{-10} - 10^{-14} \text{ с}$. Отметим, что в нейтронном спектроскопическом эксперименте $\tau \sim 10^{-11} - 10^{-13} \text{ с}$, этот масштаб даёт уникальную возможность [13, 15, 24] непосредственно наблюдать и изучать спиновые флуктуации, характерные для ПВ-ионов.

Расщепление под действием КЭП обычно не проявляется на фоне конфигурационной неустойчивости J -мультиплета, и соответствующие возбуждения не видны в нейтронном спектроскопическом эксперименте с ПВ-системами. Однако спин-орбитальные межмультиплетные ($J \leftrightarrow J \pm 1$) переходы удаётся наблюдать [25–27], эти возбуждения соотносятся с ван-Флековской магнитной восприимчивостью (7).

Согласно реалистичным расчётам распределения радиальной электронной плотности [19], значения $\langle j_0(Q) \rangle$ и $\langle j_2(Q) \rangle$ для соседних конфигураций 4f, таких как $f^5 (\text{Sm}^{3+})$ и $f^6 (\text{Sm}^{2+})$ [28], отличаются лишь незначительно. Следовательно, идентичность значения C_2 подразумевает очень сходные Q -зависимости МФФ, что и было подтверждено экспериментально для спин-орбитальных переходов, измеренных для ПВ-систем SmB_6 [25, 29, 30], а также и $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ [31]. Аналогичный характер Q -зависимости наблюдался [32] для возбуждения $J = 0 \rightarrow J = 1$ и в случае целочисленной валентности для Sm^{2+} в полупроводниковом соединении SmS . Подчёркнём, что пики в спектрах неупругого магнитного рассеяния нейтронов, наблюдаемые в приведённых выше экспериментах, связаны с дипольными переходами из основного состояния в возбуждённое, которые соответствуют исключительно вкладу типа Ван Флека в динамическую восприимчивость.

С другой стороны, можно ожидать, что квазиупругий сигнал, обусловленный кюри-составляющей динамической магнитной восприимчивости, содержит информацию о свойствах волновой функции состояний, заселённых при той или иной температуре. Эта селективность предопределяет различия между формфакторами разных частей спектра магнитных возбуждений. В отличие от дифракционных исследований индуцированного магнитным полем МФФ, которые были упомянуты выше, в этом случае предоставляется информация о невозмущённой (внешним магнитным полем) волновой функции.

Существенной особенностью ПВ-состояния практически всегда является наличие достаточно быстрых спиновых флуктуаций ($10^{-11} - 10^{-13} \text{ с}$), что, на первый взгляд,

естественно и неизбежно исключает возможность реализации дальнего магнитного порядка для РЗ-подрешётки в такой системе. Однако в ряде случаев экспериментально наблюдается [16, 33] их сосуществование в определённой области фазовой диаграммы ПВ-системы.

Явление промежуточной валентности было впервые экспериментально обнаружено в гексабориде самария [34]. В дальнейшем эта система и её производные интенсивно изучались различными методами, в том числе с использованием нейтронной спектроскопии [13, 35]. Это позволило сформулировать определённые физические представления о явлении ПВ на микроскопическом уровне (см. раздел 2.4).

Следует отметить, что наибольшее число систем, демонстрирующих состояние ПВ, содержат церий [3, 12], включая и чистый Се ($\gamma \leftrightarrow \alpha$ -переход под давлением), и целый ряд его соединений: CeNi_5 , CePd_3 , CeSn_3 и т.д. Нейтронные исследования ПВ-состояний также проводились для систем на основе иттербия (конец РЗ-ряда), самария и европия (середина ряда). ПВ-состояние наблюдалось и анализировалось [6] и в актинидных системах.

Далее будут представлены конкретные примеры нейтронных исследований МФФ в различных редкоземельных системах, ориентированных на анализ их связи со спецификой ПВ-состояния.

2.2. Нейтронный формфактор для промежуточно-валентных систем на основе церия и иттербия

Обратимся к результатам измерений магнитного формфактора ПВ-иона церия, выполненных для ряда интерметаллидов. В основном это дифракционные эксперименты (наведённый магнитный момент и поляризованные нейтроны), которые детально обсуждаются в [3].

Полученные результаты демонстрируют хорошее согласие Q -зависимости экспериментальных значений $f(Q)$ с расчётами по модели, представленной в разделе 2.1 и принятой в большинстве исследований цериевых систем за основу расчётов МФФ для Ce^{3+} -иона. Такие измерения были выполнены и проанализированы для CePd_3 (валентность оценивается по измерениям L_3 -края как $\nu = 3,15$) и CeSn_3 ($\nu \sim 3,05$), для первой из этих систем результаты нейтронных дифракционных измерений [36] представлены на рис. 4.

Отметим, что конфигурация Ce^{4+} не имеет f-электронов и из общих соображений для ПВ-состояния можно было бы ожидать либо изменения характера Q -зависимости (на более крутой относительно Ce^{3+}) из-за возможной "делокализации" f-электрона или добавления соответствующего вклада конкурирующей электронной оболочки (d-, p-, s-?), либо уменьшения абсолютной амплитуды сигнала, по отношению к случаю исходного Ce^{3+} . Последний вариант представляется более реалистичным, но его экспериментальное наблюдение, как и любое абсолютное измерение интенсивности, более проблематично. Сходные результаты были получены для CeSn_3 [37] и для $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в ПВ-состояние для Се, реализованного в нейтронных экспериментах на системе $\text{Ce}_{0,74}\text{Th}_{0,26}$ [38].

Результаты, приведённые на рис. 4, обсуждаются в [36] и являются типичными для цериевых ПВ-систем в смысле влияния (точнее, его практического отсутствия) ПВ-состояния на наблюдаемый формфактор, связан-

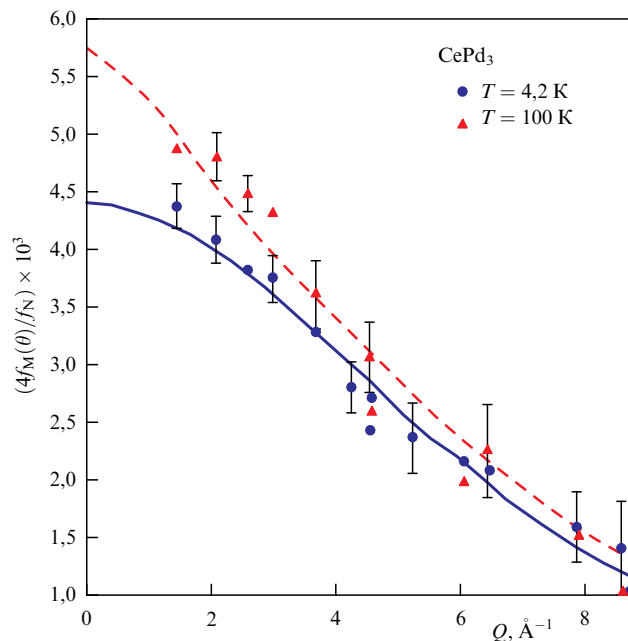


Рис. 4. Квадрат магнитного формфактора (f_M) монокристалла CePd_3 , измеренного в дифракционном эксперименте с поляризованными нейтронами [36] при $T = 4,2 \text{ K}$ и $T = 100 \text{ K}$, представленный как функция волнового вектора Q . Сплошная линия — подгонка $f^2(Q)$ для Ce^{3+} , штриховая — учёт дополнительного вклада в МФФ от 5d-электронов (17 %). Интенсивность f_M нормирована на интенсивность ядерного брэгговского пика f_N . (Из работы [36].)

ный с основным J -мультиплетом. Следует отметить два основных обстоятельства, характерных для цериевых систем: 1) характер Q -зависимости МФФ практически, в пределах погрешности эксперимента, соответствует тому, что ожидается для нормальной $4f^1$ -оболочки; 2) амплитуда формфактора убывает из-за отклонения валентности от целочисленной в сторону уменьшения заселённости оболочки, но слабее, чем можно ожидать исходя из непосредственных измерений величины валентности. Дополнительный вклад в МФФ при низкой температуре не был однозначно соотнесён с тем или иным эффектом, что, видимо, обусловлено перестройкой спектра магнитных возбуждений при понижении температуры, обнаруженных позже [26, 27]. Эти обстоятельства остаются непонятыми до конца и в настоящее время.

Несколько смягчает остроту этой проблемы ещё более странное, но являющееся неоспоримым фактом, следующее наблюдение. Дело в том, что даже в системах, где формально валентность церия очевидно равна $4+$ (например, ионное соединение CeO_2 , или CeNi_5), спектроскопический эксперимент (L_3 -край) даёт величину валентности ν не более $\nu = 3,4$. Вопрос взаимосвязи понятий о численной валентности церия применительно к различным способам её определения остаётся пока открытым. В нашем случае, применительно к редкоземельным интерметаллидам, категории состояний 4f-оболочки (а), (б) и (в), приведённые в разделе 1 (Введение), представляются достаточно надёжными ориентирами для классификации.

Системы на основе Yb (конец РЗ-ряда) рассматриваются как представители состояния ПВ-типа $f^n \leftrightarrow f^{n+1}$ ($f^{13} \leftrightarrow f^{14}$), что физически аналогично случаю цериевых систем, так как соответствует флуктуациям между магнитной и немагнитной конфигурациями. Здесь наиболее

исследованы системы YbCuAl , YbAgCu_4 [39], YbCu_2Si_2 , YbPd_2Si_2 [40–42], YbAl_3 . Формфакторы Yb в этих системах не изучались, а количественные спектроскопические измерения его валентности (L_3 -край, изомерный сдвиг) дают величину, слабо (фактически в пределах экспериментальной погрешности) отличающуюся от $3+$ ($3 - \delta$). В нейтронных спектрах [3] этих систем наблюдаются неупругие пики (соотносятся с эффектами КЭП), наряду с достаточно широким (до 40 мэВ) квазиупругим сигналом, существенным при температурах выше 50–100 К. Оценивая эти результаты с современных позиций, можно предположить, что Yb -системы можно классифицировать [43] как кондо-изоляторы по характеру нейтронных спектров, с формированием спиновой щели, но без фазового перехода металл–изолятор. Возможность такого подхода была, в частности, обоснована для YbAl_3 в детальном нейтронном исследовании [44].

Особо отметим систему YbV_{12} , известную как пример "классического" кондо-изолятора [13, 43, 45–49]. Валентность Yb в этой системе, определённая по данным рентгеновской спектроскопии L_3 -края, так же как и в рассмотренных выше случаях, слабо отличается от $3+$ в меньшую сторону. В этой системе наблюдается переход металл–изолятор при $T \leq 80$ К. Детальные нейтронные исследования как на поли-, так и на монокристаллических образцах с использованием поляризационного анализа позволили получить чёткие представления о характере спектра магнитных возбуждений, его температурной эволюции и о влиянии замещения в обеих подрешётках [43, 50, 51]. Было отмечено, что характер Q -зависимости всех особенностей в спектре магнитного нейтронного рассеяния, связанных с возбуждениями основного $J = 7/2$ мультиплета, согласуется с соответствующим формфактором при учёте влияния модуляции, обусловленной кооперативными эффектами.

2.3. Нейтронные формфакторы для промежуточно-валентных систем на основе самария и европия

2.3.1. Физические особенности Sm - и Eu -ПВ-систем. Обратимся к результатам исследования ПВ-систем на основе РЗ-элементов, близких к середине ряда f-элементов. Условия формирования промежуточно-валентного состояния в этом случае качественно отличаются от ранее рассмотренной ситуации начала и конца РЗ-ряда. Здесь имеет место конкуренция двух частично заполненных f-оболочек: в случае самария это f^5 и f^6 ($\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Sm}^{2+}$), а для европия это состояния f^6 и f^7 ($\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$).

Для каждой из этих, различающихся числом электронов, конфигураций f-оболочки характерно своё магнитное основное состояние, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. Конфигурации f^6 соответствует синглетное основное состояние 7F_0 ($J = 0$), отделённое от вышележащего 7F_1 -состояния с $J = 1$ (спин-орбитальный триплет) энергией 36 мэВ в случае Sm^{2+} и энергией 45 мэВ для Eu^{3+} соответственно. Конфигурации f^5 отвечает основной мультиплет $^6H_{5/2}$, отделённый энергией 125 мэВ от ближайшего мультиплета $^6H_{7/2}$. Состояние f^7 (Eu^{2+}) качественно отчается от всех предыдущих, так как для него орбитальный момент оболочки отсутствует ($L = 0$), а спиновый момент имеет максимальную величину $S = 7/2$, так же как и для иона Gd^{3+} . Из этого следует отсутствие, в первом приближении, для соответ-

ствующего конфигурации f^7 состояния $^8S_{7/2}$ как спин-орбитального взаимодействия, так и эффектов КЭП. Отметим, что для обоих нижних мультиплетных состояний f^5 , так же как и для состояния f^6 с $J = 1$ (Sm^{2+} и Eu^{3+}), эффекты КЭП, в принципе, могут иметь место.

Все эти факторы в той или иной мере проявляются при формировании ПВ-состояния, определяя, в частности, свойства основного состояния ПВ-иона и специфический спектр его возбуждений. Следует отметить, что сравнительно низкая относительно других РЗ-ионов (в том числе таких как Ce , Pr , Tm и Yb) энергия спин-орбитального расщепления создаёт дополнительные возможности использовать нейтронную спектроскопию для изучения особенностей межмультиплетных переходов в самариевых и европиевых ПВ-соединениях.

Нельзя не отметить и специфические проблемы этих элементов, обусловленные высоким поглощением тепловых нейтронов для природного изотопного состава Sm и Eu . Поэтому, в частности, все нейтронные эксперименты с самариевыми образцами выполнены с использованием изотопа ^{154}Sm .

2.3.2. Статический магнитный формфактор SmS . Первым в рассматриваемой группе соединений был измерен методом дифракции поляризованных нейтронов наведённый магнитный формфактор иона самария в ПВ-состоянии (так называемая "золотая" фаза SmS), реализованном двумя способами: в чистой системе SmS под давлением 0,6 ГПа и системе $\text{Sm}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{S}$ [28], где ПВ-состояние достигалось за счёт "химического сжатия" при нормальных условиях. Валентность самария оценивается вблизи $v \sim 2,5$ в обоих случаях. Результаты одного из этих экспериментов представлены на рис. 5.

Результат экспериментов оказался бесспорным и одновременно парадоксальным и неожиданным из-за

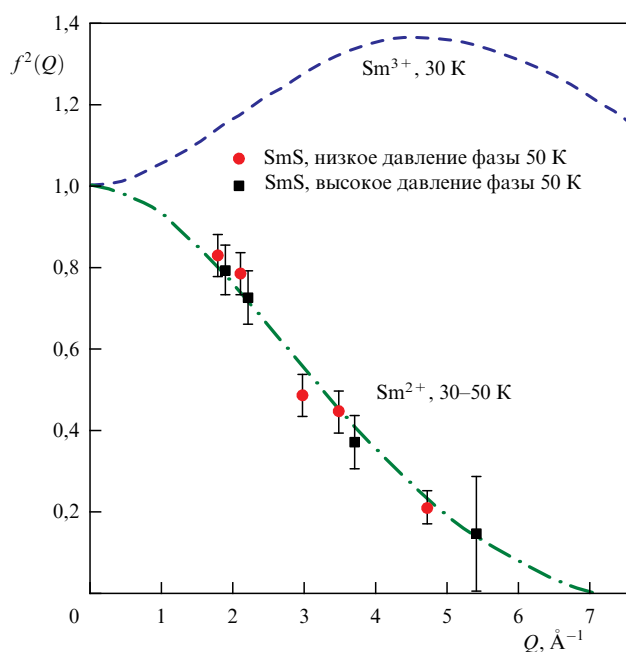


Рис. 5. Наведённый магнитный формфактор $f^2(Q)$ Sm в SmS ($P = 0$ кружки, $P = 0,6$ ГПа квадраты), измеренный в дифракционном нейтронном эксперименте с поляризационным анализом при $T = 30$ К. Расчёт: Sm^{2+} — штрихпунктирная линия, Sm^{3+} — штриховая линия. (Из работы [28].)

отсутствия признаков кюри-вклада от Sm^{3+} , что противоречило имевшимся на тот момент представлениям о состоянии ПВ [15, 28]. Этим, а также результатами исследований фоновых спектров этих двух систем [28, 52], был дан импульс к развитию более адекватных теоретических моделей [53, 54], связавших, в частности, фоновые аномалии с обусловленным промежуточно-валентным состоянием так называемым резонансным нарушением адиабатического приближения — основного постулата в теории динамики твёрдых тел.

2.3.3. Статический магнитный формфактор SmB_6 . Интерметаллическое соединение SmB_6 является "пионером" в физике ПВ-систем, именно в нём впервые было обнаружено промежуточно-валентное состояние (см. выше). Эта система характеризуется валентностью $v = 2,5$ при нормальных условиях и демонстрирует возможность вариации валентности при замещении в редкоземельной подрешётке [13]. Приложение внешнего давления не оказывает сильного воздействия на валентное состояние вплоть до 10 ГПа [55].

Нейтронный формфактор для наведённого магнитного момента в SmB_6 был измерен в дифракционном эксперименте с поляризованными нейтронами на монокристалле в магнитном поле 5 Тл при температуре 7 К в Лаборатории Леона-Бриллюэна (ЛЛБ) (спектрометр 5C2, Сакле, Франция) [23]. Результат (рис. 6) по сути совпал с полученным ранее для ПВ-состояния в SmS (см. рис. 5). Фактически эксперимент согласуется с зависимостью от Q , характерной для формфактора межмультиплетного перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ для Sm^{2+} , показанной сплошной линией на рис. 6. Отметим, что абсолютная нормировка позволяет оценить величину эффективного магнитного момента, которая оказалась порядка $0,02\mu_B$. Столь небольшая величина также указывает на ван-флековское происхождение магнитной восприимчивости как на наиболее вероятный источник наведённого момента данного парамагнетика.

Анализируя результаты для систем SmB_6 и SmS , дополнительно следует отметить следующие обстоятельства. В работе [28] авторы попытались объяснить

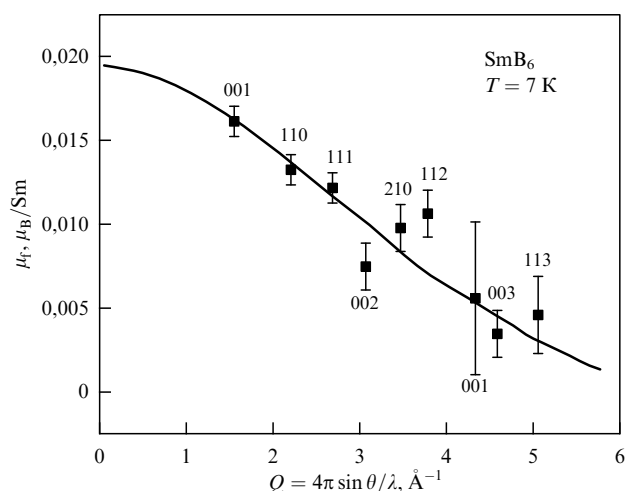


Рис. 6. Наведённый магнитный формфактор $f^2(Q)$ Sm в SmB_6 , измеренный в дифракционном нейтронном эксперименте с поляризационным анализом при $T = 7$ К и магнитном поле 5 Тл (дважды изотопный образец ^{154}Sm , ^{11}B). Линия представляет расчёт формфактора Sm с $C_2 = -1$. (Из работы [23].)

такой неожиданный результат для SmS наличием сильной температурной зависимости для МФФ Sm^{3+} , из-за эффектов кристаллического электрического поля и спиновых флуктуаций (в определённом смысле — это взаимоисключающие явления). Крайне низкая величина наведённого магнитного момента на Sm , полученная в работе [23] экспериментально, практически исключает подмешивание конфигурации Sm^{3+} (независимо от какого-либо влияния гипотетических эффектов КЭП) с магнитным моментом $\sim 0,8\mu_B$. Приведённые парадоксальные, с учётом величины $v \sim 2,5$, результаты позволяют предположить наличие общности в природе ПВ-состояния двух самариевых систем и указывают на возможность общего подхода к анализу природы основного состояния Sm в этих системах. Для реализации такой возможности рассмотрим далее результаты детальных спектроскопических исследований на поли- и монокристаллических образцах с использованием времязолётной методики и трёхосных спектрометров соответственно.

2.3.4. Спектры неупругого рассеяния нейтронов в SmB_6 и Sm(Y)S . Спектры неупругого рассеяния нейтронов на SmB_6 исходно измерялись с целью изучения межмультиплетных переходов для двух конкурирующих конфигураций: Sm^{2+} и Sm^{3+} . Измерения выполнялись на времяпролётном спектрометре HET импульсного источника нейтронов ISIS (RAL), что обеспечило широкий диапазон передачи энергии и импульса при высоком энергетическом разрешении. Сразу оговоримся, что не будем останавливаться на процедуре разделения магнитной и фононной составляющих спектров (их энергетические диапазоны перекрываются), это в деталях обсуждено в оригинальных публикациях [25, 29, 30, 56, 57]. Ниже будут рассматриваться только магнитные составляющие нейтронных спектров.

Пики неупругого магнитного рассеяния были обнаружены на энергиях, соответствующих энергиям межмультиплетных переходов для конфигураций f^6 и f^5 , соответственно для Sm^{2+} (36 мэВ) и Sm^{3+} (125 мэВ). Соотношение их интенсивностей оказалось однозначно связано с величиной средней валентности. Это подтвердили результаты измерений с образцами, где валентность самария варьировалась замещением в РЗ-подрешётке [57]. Подчёркнём, что межмультиплетные переходы соответствуют ван-флековской составляющей динамической магнитной восприимчивости.

Характер зависимости интенсивности пиков от передачи импульса оказался в согласии с ожидаемым для формфакторов соответствующих межмультиплетных переходов [57]. Такой же характер Q -зависимости был получен в работе [32] для $J = 0 \rightarrow J = 1$ возбуждения стабильного иона Sm^{2+} в SmS . Важной особенностью спектров SmB_6 является весьма большая энергетическая ширина этих пиков (~ 20 мэВ при $T \sim 10$ К). Она существенно превышает приборное разрешение и соответствует масштабу быстрых спиновых флуктуаций с периодом $\tau \leq 10^{-12}$ с. Можно заключить, что эти состояния не представляют собой истинное основное состояние ПВ-систем данного типа.

В целом, спектры спин-орбитальных возбуждений не показали каких-либо неожиданных эффектов, чего нельзя сказать об области сравнительно низких передач энергии. В этой области энергий можно было бы ожидать

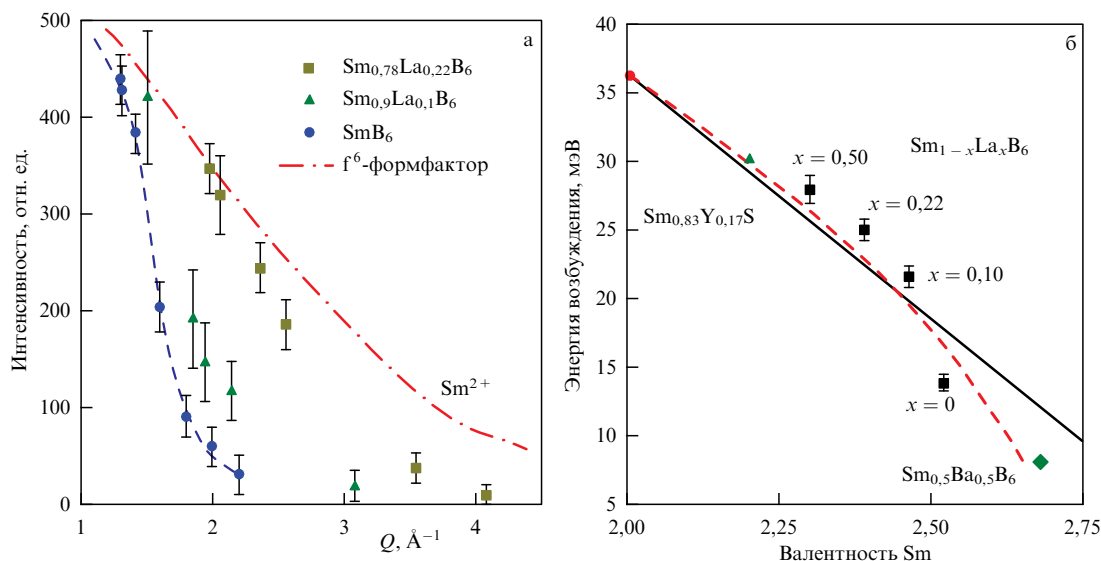


Рис. 7. Параметры резонансной моды для систем $(\text{Sm}, \text{M})\text{B}_6$. (а) Зависимость интенсивности от переданного импульса вдоль направления [111]. (б) Энергия резонансной моды в зависимости от средней валентности Sm (при $T = 10$ K). Сплошная линия — расчёт в соответствии с моделью [58], штриховая линия проведена на глаз. (Из работы [57].)

проявлений квазиупругого рассеяния, обусловленного рассеянием на нижнем мультиплете для Sm^{3+} , вместо подавленных спиновыми флуктуациями переходов между уровнями КЭП. Особенность Q -зависимости МФФ для $J = 5/2$ (см. раздел 2.1) давала этому типу возбуждений выигрыш не менее 3–4 раз по отношению к МФФ спин-орбитального возбуждения в его спектральной области. Несмотря на заметно меньшую величину сечения магнитного рассеяния ($\sigma_m = 0,4$ бн) для $J = 5/2$ мультиплет по сравнению с переходом $J = 5/2 \rightarrow J = 7/2$ ($\sigma_m = 2,4$ бн), это позволяло рассчитывать на вполне наблюдаемую интенсивность квазиупругого рассеяния (ожидаемая ширина 15–20 мэВ) в области положительных передач энергии при низкой температуре, вблизи упругого пика от ядерного рассеяния. Тем не менее в экспериментальных спектрах при низкой температуре отсутствовали признаки квазиупругого сигнала. Очевидно, что это обстоятельство находится в полном согласии с отсутствием следов МФФ от Sm^{3+} в дифракционном эксперименте.

Важным и достаточно неожиданным фактом оказалось наблюдение в спектре рассеяния нейтронов на SmB_6 достаточно интенсивного и очень узкого (ширина порядка приборного разрешения) пика на энергии около 14 мэВ (так называемой "резонансной" моды). Его интенсивность резко убывала по мере роста передачи импульса, т.е. при сопоставлении спектров, измеренных под разными углами рассеяния нейтронов. Исчезающая малая собственная ширина однозначно указывает на его связь с электронным спектром основного состояния системы, в отличие от короткоживущих взаимно конкурирующих f-электронных состояний. Это подтвердили эксперименты [57], выполненные на поликристаллических соединениях $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$, где изучалась связь характеристик этого возбуждения, т.е. энергии и формфактора, со средней валентностью (рис. 7).

Экстраполяция результатов измерений к валентности $v = 2+$ указывает на совпадение указанных параметров с характерными для конфигурации f^6 величинами как для $f^2(Q)$, так и для энергии спин-орбитального возбуждения

(36 мэВ). Можно предположить, что в ПВ-состоянии для Sm в нейтронном спектре наблюдается возбуждение из нового основного состояния системы с полным моментом J^* , которое аналогично по характеру возбуждению $J = 0 \rightarrow J = 1$. Это предположение было подтверждено детальными нейтронными исследованиями [31] на монокристаллах $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ в ПВ-состоянии. Дело в том, что спин-орбитальное возбуждение для f^6 -конфигурации Sm является, как показала нейтронная спектроскопия [32], слабодисперсионным вследствие определённого уровня обменного взаимодействия Sm–Sm, существующего в SmS. В работе [31] были изучены дисперсионные соотношения для возбуждения $J = 0 \rightarrow J = 1$ и для низкоэнергетического пика (условно обозначенного как $J^* = 0 \rightarrow J^* = 1$), аналогичного "резонансной" моде, наблюдаемой в SmB_6 и "родственных" системах $\text{Sm}(\text{La})\text{B}_6$. Оказалось, что в пределах зоны Бриллюэна зависимости энергии и интенсивности от волнового вектора для этих двух возбуждений в $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ сильно взаимосвязаны. Это однозначно указывает на их симметричную идентичность и, соответственно, синглетность "истинного" основного состояния системы, а следовательно, и объясняет отсутствие квазиупругого сигнала и кюри-вклада в формфактор при низких температурах, отмеченное выше.

Детальные исследования свойств низкоэнергетического магнитного возбуждения (резонансной моды) методами нейтронной спектроскопии были выполнены на уникальном дважды-изотопном монокристалле SmB_6 . Оказалось, что это возбуждение имеет не только уникальный, быстро спадающий по мере роста Q , формфактор, но и сильно ограниченную топологию его существования в импульсном пространстве [13, 56]. Фактически это возбуждение наблюдается лишь вблизи высоко-симметричных областей импульсного пространства, т.е. вблизи границ первой (точки $\mathbf{R}(1/2, 1/2, 1/2)$ и $\mathbf{X}(1, 0, 0)$), а также и ближайшей к ней ($\mathbf{X} + \mathbf{G}$, где $\mathbf{G}$ — вектор обратной решётки) зон Бриллюэна [58]. Наличие сигнала вблизи определённых точек импульсного пространства свидетельствует о существовании корреляционных

эффектов. Как показано в [58], это, скорее всего, может быть интерпретировано в рамках концепции "топологического изолятора", применимой к системе SmB_6 при рассмотрении её низкотемпературных свойств.

2.3.5. Формфактор квазиупругого рассеяния нейтронов в SmB_6 . Рассмотрим результаты изучения МФФ для квазиупругой спектральной компоненты динамической магнитной восприимчивости SmB_6 , впервые полученные в [59]. Эту составляющую спектра магнитного рассеяния нейтронов ранее не удавалось исследовать ни в SmB_6 , ни в SmS . Она, с одной стороны, является наиболее вероятным носителем кюри-составляющей динамической восприимчивости, а с другой — непосредственно отражает процессы спиновой релаксации (флуктуаций) из-за взаимодействия f-электронов с окружением, весьма специфичные для ПВ-систем.

Эксперименты были выполнены на дважды изотопном монокристалле (ранее использованном в работах [23, 56–58]) $^{154}\text{Sm}^{11}\text{B}_6$ на светосильном трёхосном кристаллическом спектрометре 2Т в ЛЛБ. Это обеспечило надёжность выделения магнитной квазиупругой компоненты на фоне ядерного неупругого и упругого рассеяния.

Дело в том, что квазиупругая компонента в нейтронном рассеянии появляется лишь при температурах выше 80 К и её интенсивность равномерно распределена по импульсному пространству. Очевидно, по этой причине дифракционные эксперименты оказались практически к ней не чувствительны из-за низкого соотношения сигнал/шум.

В экспериментах по спектроскопии в области передачи энергии до 20 мэВ наряду с магнитным квазиупругим сигналом присутствует фоновая составляющая как от плотности состояний, так и от когерентного рассеяния нейтронов, обусловленная акустической и нижней оптической ветвями, и вклад этого сигнала резко возрастает по мере роста Q . Поскольку изучение зависимости от переданного импульса и является целью измерения интенсивности магнитного квазиупругого сигнала, дополнительный конкурирующий вклад от фононов крайне нежелателен. Надёжно исключить его можно, только работая с монокристаллом, что позволяет использовать в измерениях точки q -пространства, практически свободные от фононного вклада, вследствие полного подавления некогерентной амплитуды рассеяния у ^{154}Sm и малости этой величины у ^{11}B . Эти методические приёмы позволили нам решить задачу изучения магнитного формфактора квазиупругого рассеяния в SmB_6 .

На рисунке 8 приведены результаты измерения интенсивности квазиупругого сигнала в зависимости от передачи импульса, наряду с результатами измерения интенсивности пика при $E = 14$ мэВ и результатами расчётов МФФ для спин-орбитального возбуждения и основного состояния Sm^{3+} . Данные на рис. 8 демонстрируют поразительную разницу между экспериментальными Q -зависимостями различных компонент магнитного сигнала в нейтронном рассеянии, даже несмотря на существенный разброс экспериментальных точек для квазиупругого сигнала, из-за его относительно низкой интенсивности. Интересно отметить, что ни одна из этих компонент не демонстрирует специфической Q -зависимости, характерной для мультиплета $J = 5/2$ Sm^{3+} .

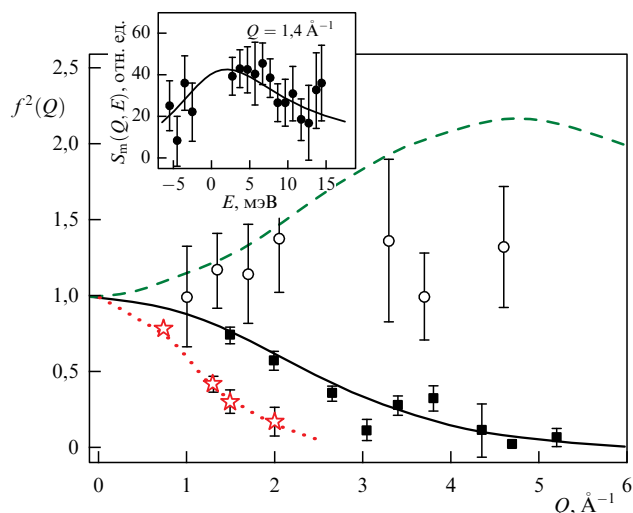


Рис. 8. Экспериментально определённые Q -зависимости различных компонент магнитного сигнала для ПВ-системы SmB_6 . Звёзды — резонансная мода (возбуждение при 14 мэВ и $T = 2$ К) [56]; квадраты — статический формфактор из дифракционной работы [23] ($T = 7$ К); кружки — нормированная интенсивность квазиупругого сигнала, измеренная при $T = 100$ К [59]. Штриховая линия представляет расчёт (формулы (2), (3)) статического МФФ для основного мультиплета Sm^{3+} при $T = 0$, сплошная линия — расчёт МФФ для Sm^{2+} (фактически это ван-флековский вклад в дифракционный формфактор от спин-орбитального возбуждения), точечная линия проведена на глаз. На вставке — экспериментальные данные по магнитному квазиупругому сигналу, полученные как разность между нейтронными спектрами, измеренными при 100 К и 2 К, $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$, линия — подгонка спектральной функции лоренцианом с полушириной на полувысоте $\Gamma_{QE}/2 = 8(2) \text{ мэВ}$. (Из работы [59].)

2.3.6. Спектры магнитного рассеяния нейтронов на ПВ-системе EuCu_2Si_2 . Интерметаллид EuCu_2Si_2 является одним из первых соединений на основе европия, где было обнаружено ПВ-состояние его f-электронной оболочки [60–62]. Это соединение и системы на его основе, а также родственные соединения типа 1–2–2 интересны высокой лабильностью ПВ-состояния. Оно демонстрирует высокую чувствительность и к изменению состава, и даже к изменению температуры [61, 62]. Как было отмечено выше, в этом соединении основой для ПВ-состояния служат две f-электронные конфигурации: f^6 и f^7 . Последняя из них соответствует ровно половине заполнения f-оболочки, что делает её относительно устойчивой, обеспечивая стабильность состояния соответствующего ей иона Gd^{3+} . Дополнительный интерес к исследованию систем $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ и EuCu_2Si_2 также связан с обсуждаемой в недавних работах [63, 64] возможностью существования квантовой критической точки и возможностью наблюдения квантового фазового перехода. Квантовый фазовый переход может быть индуцирован как химическим замещением в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, так и гидростатическим давлением в EuCu_2Ge_2 , а также наблюдается в ряде родственных систем европия типа 1–2–2 [65–68].

Конфигурационные характеристики ПВ-состояния европия близки, по сути, к ПВ-состоянию самария, будучи в чём-то даже проще физически. Прежде всего отметим, что для основных состояний обеих электронных конфигураций, Eu^{2+} и Eu^{3+} , исключены эффекты КЭП. Энергия спин-орбитального возбуждения синглет–триплет $J = 0 \rightarrow J = 1$ для Eu^{3+} равна 46 мэВ, что

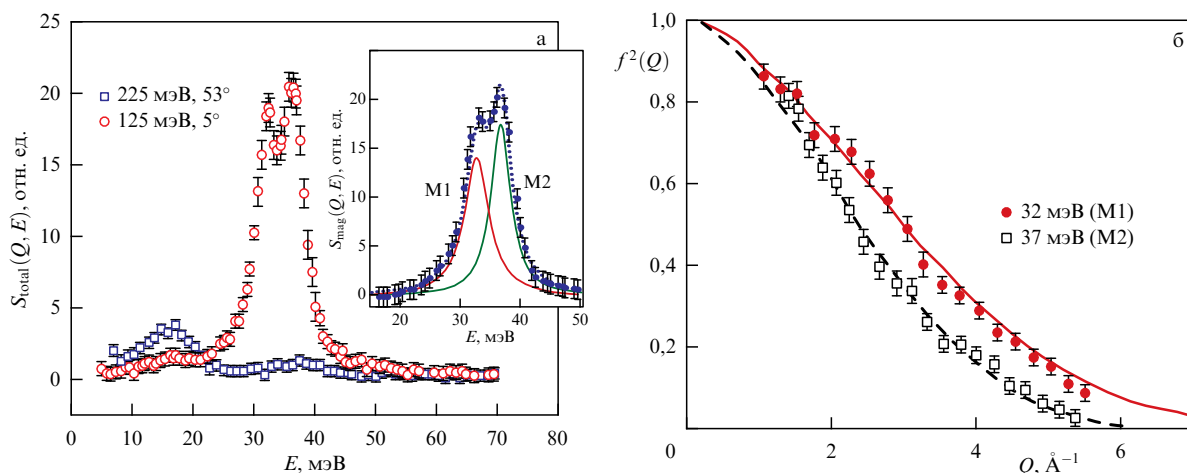


Рис. 9. (а) Спектральные функции рассеяния нейтронов EuCu_2Si_2 , измеренные при минимальной передаче импульса ($Q_{\min} = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$), $E_i = 125 \text{ мэВ}$, $2\theta = 5^\circ$ (точки) и максимальной передаче импульса ($Q_{\max} = 10 \text{ \AA}^{-1}$), $E_i = 225 \text{ мэВ}$, $2\theta = 53^\circ$ (квадраты). На вставке представлена подгонка магнитной составляющей ($S_{\text{mag}} = S_{\text{total}} - S_{\text{ph}}$) спектра двумя лоренцианами с энергиями 32 и 37 мэВ. (б) Q -зависимости интенсивности магнитных пиков при 32 мэВ (M1, точки) и 37 мэВ (M2, квадраты) и их сравнение с формфакторами $f^2(Q)$ для вырожденного состояния f^7 (сплошная линия) и межмультиплетного перехода для f^6 (штриховая линия) (см. текст). (Из работы [74].)

несколько больше, чем для Sm^{2+} (36 мэВ соответственно). Конфигурация f^7 для Eu^{2+} не имеет орбитального момента и соответствующих дипольных возбуждений, таким образом её магнитная восприимчивость соответствует исключительно кюри-типу.

Первые нейтронные измерения спектра магнитных возбуждений ряда ПВ-систем типа 1–2–2 на основе европия [69–71] в целом подтвердили эти представления. Наши исследования $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ [72–74] с более высоким экспериментальным разрешением и расширенным диапазоном по передаче импульса Q за счёт использования времяпролётного спектрометра на импульсном источнике нейтронов ISIS (RAL) позволили установить важные детали.

Прежде всего, для EuCu_2Si_2 было установлено, что в нейтронном спектре при $T = 7 \text{ К}$ (валентность европия $\nu = 2,84$) отсутствует квазиупругое магнитное рассеяние (вопреки ожидаемому для вклада от чисто спинового состояния f^7), вместо этого существует спиновая щель, а квазиупругая составляющая спектра появляется лишь при температурах $\geq 100 \text{ К}$. Также оказалось, что на энергии 46 мэВ, где должен был быть спин-орбитальный переход для Eu^{3+} , магнитного пика нет, зато имеются два магнитных по природе пика близкой интенсивности на энергиях 37 и 32 мэВ. Их свойства были подробно проанализированы в сопоставлении с SmB_6 в нашей работе [74].

Эксперименты по детальному изучению формфакторов этих возбуждений выполнены на спектрометре SEQUOIA импульсного источника нейтронов (SNS) в ORNL (Oak Ridge National Laboratory, США). Измерения поликристаллического образца EuCu_2Si_2 [74] проводились при $T = 5 \text{ К}$, начальные энергии нейтронов $E_i = 125 \text{ мэВ}$ и $E_i = 225 \text{ мэВ}$, что обеспечило энергетическое разрешение с полной шириной на полувысоте (Full Width at Half Maximum, FWHM) 2 и 4 мэВ на упругой линии соответственно. Диапазон углов рассеяния составлял $2\theta = 4^\circ - 58^\circ$. Пропускание образца составляло более 90 % даже в самых "тяжёлых" условиях: $E_i = 125 \text{ мэВ}$, конечная энергия $E_f = 45 \text{ мэВ}$, угол рассеяния $2\theta = 57^\circ$.

Энергетические спектры, измеренные при $T = 5 \text{ К}$ для минимальной и максимальной передачи импульса $Q_{\min} =$

$= 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_{\max} = 10 \text{ \AA}^{-1}$ после коррекции на поглощение, показаны на рис. 9а.

Заметим, что интенсивность пика M2 (37 мэВ) соответствует полной интенсивности, ожидаемой для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ конфигурации f^6 с поправкой на нецелочисленную валентность европия. Это означает, что для f^6 пик при более низкой энергии M1 по этой причине не может быть непосредственно связан (в частности, как результат расщепления в КЭП тетрагональной симметрии для $J = 1$) со спин-орбитальным возбуждением.

Из рисунка 9б, где приведена детально измеренная Q -зависимость интенсивности магнитного рассеяния, ясно, что эти пики имеют различную природу. Один из них, при более высокой энергии (M2, квадраты на рис. 9б), соответствует спин-орбитальному межмультиплетному переходу, другой пик при более низкой энергии (M1, точки рис. 9б) имеет формфактор, соответствующий $\langle j_0(Q) \rangle$, и скорее всего, связан с полной волновой функцией основного состояния — "резонансной модой" — аналогично случаю SmB_6 . Эти соображения обсуждаются ниже.

Квазиупругое рассеяние появляется в спектре EuCu_2Si_2 при температуре выше 90 К, что, очевидно, связано с закрытием спиновой щели, как и в случае SmB_6 , а уже при 150 К оно достигает интенсивности, соответствующей вкладу, ожидаемому от Eu^{2+} -конфигурации с учётом валентности. Ширина квазиупругой линии при этом практически не зависит от температуры (FWHM около 22 мэВ). К сожалению, в силу экспериментальных условий, в частности, отсутствия монокристаллического образца EuCu_2Si_2 , нам не удалось достоверно установить характер Q -зависимости формфактора квазиупругого сигнала.

Повышение температуры начиная с 80 К также приводит к понижению энергии обоих возбуждений M1 и M2. Причём энергия M1 уменьшается гораздо быстрее, чем у M2, при этом ширина обоих возбуждений резко возрастает. Как показал анализ [72] с привлечением результатов нейтронных исследований других Eu-систем 1–2–2 [69, 70], изменение энергии M1 и M2 взаимосвязано и скорее всего обусловлено величиной валентности

Eu. В частности, экстраполяция валентности к $\nu = 3+$ даёт величину энергии для M2 около 46 мэВ, что соответствует энергии спин-орбитального расщепления Eu^{3+} . Отметим, что для Sm перенормировка спин-орбитального возбуждения вообще не наблюдалась ни в $\text{Sm}(\text{La})\text{B}_6$, ни в $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$.

Рассмотрим, какие модельные представления позволяют понять вышеприведённые эффекты и их взаимосвязь.

2.4. Модельное рассмотрение: SmB_6 и $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$

Из наиболее ярких экспериментальных эффектов в рассмотренных выше исследованиях формфакторов ПВ-систем можно отметить обнаружение как локального максимума в Q -зависимости квазиупругого формфактора в SmB_6 , так и "резонансных" мод со специфическими формфакторами в спектрах ПВ-соединений на основе Sm и Eu, которые не связаны со спектрами каждого из конкурирующих состояний по отдельности. Отметим, что особенность Q -зависимости квазиупругого формфактора для SmB_6 логично объяснить определённым вкладом от конфигурации f^5 , отсутствие которого в других экспериментальных данных долгое время оставалось не понятым.

Объяснить вклад кюри-восприимчивости компоненты f^5 в МФФ для квазиупругой компоненты спектра рассеяния нейтронов в SmB_6 удалось на основе экситон-поляронной модели, представленной в [54]. Эта микроскопическая модель, опирающаяся на предложенный в [75] подход, позволяет представить структуру волновой функции для иона Sm в ПВ-состоянии. Это представление обеспечивает адекватное описание особенностей спектров возбуждений SmB_6 и $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$, наблюдаемых экспериментально, как для динамической магнитной восприимчивости [54], так и для динамики решётки [53].

В рамках модели волновая функция каждого иона самария $\tilde{\Psi}_m$ представляет собой квантово-механически смешанное состояние:

$$\tilde{\Psi}_m = f_{J=0}^6 f_{J=5/2}^* = v f_m^6 + (1-v) f_m^5 B_m^{(f)}, \quad (8)$$

где v — относительное содержание ионов Sm^{2+} в соединении, а $B_m^{(f)}$ описывает состояние слабосвязанного f -электрона, находящегося вблизи редкоземельного иона.

Таким образом, $\tilde{\Psi}_m$ представляет собой суперпозицию двух состояний, f_m^6 и $f_m^5 B_m^{(f)}$, связанных с двумя конкурирующими конфигурациями, $\text{Sm}^{2+} |f_m^6, {}^7F_0\rangle$ и $\text{Sm}^{3+} |f_m^5, {}^6H_{5/2}\rangle$, являющихся несобственными состояниями полной волновой функции (8). Проявление этих конфигураций в спектре возбуждений в виде широких (из-за их малого времени жизни) пиков явно следует из экспериментальных результатов [25, 29–31]. В работе [54] утверждалось, что именно существование пространственно протяжённой составляющей $f_m^5 B_m^{(f)}$ в волновой функции ответственно за более круто спадающую зависимость от Q , наблюдаемую (рис. 7а и рис. 8) для экситонного возбуждения, реализующегося в спектре в виде "резонансной" моды с энергией 14 мэВ в SmB_6 при низкой температуре.

Закрывание спиновой щели при нагреве системы до $T \geq 80$ К приводит к новому режиму, в котором подавляется резонансная мода и восстанавливается квазиупругий сигнал. Это говорит о том, что магнитный отклик

теперь определяется "родительскими" конфигурациями (Sm^{2+} и Sm^{3+}). Соответственно можно ожидать, что зависимость интенсивности квазиупругого сигнала от Q при некой T примет вид

$$f_{QE}^2(Q, T) = v \sum_i \sigma_{2,i} \rho_{2,i}(T, J) f_{2,i}^2(Q, T) + (1-v) \sum_i \sigma_{3,i} \rho_{3,i}(T, J) f_{3,i}^2(Q, T), \quad (9)$$

где v — эффективная доля Sm^{2+} , входящая в уравнение (8), $\sigma_{2,i}$ ($\sigma_{3,i}$) — сечения магнитного рассеяния нейтронов для различных спин-орбитальных J мультиплетов Sm^{2+} (Sm^{3+}), $f_{2,i}^2$ ($f_{3,i}^2$) — соответствующие МФФ, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), а $\rho_{2,i}$ ($\rho_{3,i}$) — больцмановские факторы заселённости. Последние рассчитываются по формуле

$$\rho_k = \frac{g_k \exp(-E_k/k_B T)}{\sum_k g_k \exp(-E_k/k_B T)}, \quad (10)$$

где g_k — кратность состояния с энергией E_k , а T — термодинамическая температура.

Выражение (9) позволяет, в рамках исходной модели (8), получить расчётные значения МФФ для квазиупругого сигнала в ПВ-состоянии Sm в зависимости от температуры системы и величины её средней валентности. Они и используются далее для анализа особенностей Q -зависимости интенсивности квазиупругого сигнала, т.е. части динамической восприимчивости, обусловленной её кюри-составляющей.

Как уже отмечалось, полученный из дифракции поляризованных нейтронов МФФ при $T = 7$ К (рис. 8, квадраты) связан с довольно низким магнитным моментом $\mu \approx 0,02 \mu_B$. Такое малое значение можно объяснить, учитывая экспериментальные факты, только предположением, что Sm имеет синглетное основное состояние, отделённое промежутком порядка 20 мэВ [56, 57] от множества остальных f -электронных состояний. В этой ситуации не следует ожидать какого-либо вклада в индуцированном магнитным полем МФФ при низкой температуре от конкретного состояния иона Sm^{3+} с $C_2 = 5,42$ (см. (2), (3)).

Линиями на рис. 8 показаны результаты расчётов [12, 28, 76] статического МФФ $f^2(Q) T \sim 0$ К для Sm^{2+} и Sm^{3+} . Измеренный в магнитном поле наведённый МФФ SmB_6 ($T = 7$ К) практически совпадает с МФФ для межмультиплетного перехода [12] (ван-флековская компонента) с $C_2 = -1$ (см. (2), (3)). Отметим, что результаты измерения Q -зависимости для интенсивностей межмультиплетных переходов конфигураций Sm^{2+} и Sm^{3+} , полученные ранее в нейтронных экспериментах по времени пролёта на поликристалле $^{154}\text{Sm}^{11}\text{B}_6$ [30, 56], также оказались в хорошем соответствии с расчётной зависимостью для обеих конфигураций.

Другим примечательным моментом является резкое уменьшение интенсивности крайне узкого (ширина определяется разрешением спектрометра) пика резонансной моды, который существует примерно до 50 К [56, 57]. Такое необычное поведение было интерпретировано в [57] как признак принадлежности к возбуждению (экситону), связанному с частично делокализованным состоянием волновой функции, соответствующей основному ПВ-состоянию иона Sm (см. выше). Это возбуждение, вероятно, является возбуждением спин-орбитального типа, но именно для полной волновой функции, вклю-

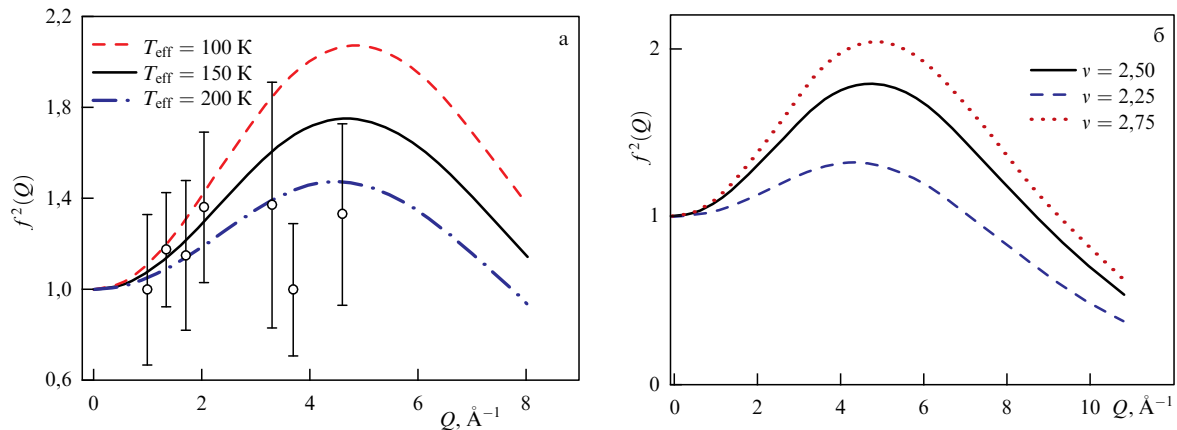


Рис. 10. Сопоставление экспериментальных данных ($T = 100$ К) для магнитного формфактора квазиупругого рассеяния на SmB_6 (см. рис. 8) и результатов расчёта МФФ (линии) по формуле (9), где $T = 100 \text{ К} + T_{\text{eff}}$: (а) для трёх эффективных температур T_{eff} : 100, 150, 200 К; (б) влияние изменения средней валентности $\text{Sm } v$ на $f_{\text{QE}}^2(Q)$, рассчитанного при фиксированной эффективной температуре $T_{\text{eff}} = 150$ К.

чающей в себя пространственно-расширенную компоненту ($B_m^{(f)}$ в уравнении (8)) электронной плотности [54]. Подавление этого возбуждения обусловлено, очевидно, закрытием щели в спектре электронов проводимости, характерной для низкотемпературного состояния SmB_6 .

Такое представление природы этого возбуждения позволяет понять причину эволюции резонансной моды в эксперименте по мере изменения валентности в сторону $2+$. Монотонное изменение как формфактора, так и энергии экситонного пика (см. рис. 7) по мере приближения валентности к $2+$ обусловлено соответствующей трансформацией компоненты $B_m^{(f)}$, а именно увеличением степени локализации "слабосвязанного" электрона и формированием, в конечном счёте, из этой компоненты волновой функции (формула (8)) состояния, идентичного f^6 .

Из изложенного выше следует, что закрытие щели в электронном спектре и появление квазиупругого сигнала в спектре электронных возбуждений ПВ-системы SmB_6 при $T \geq 80$ К обеспечивает возможность для наблюдения вклада от формфактора Sm^{3+} -компоненты (типа Кюри) в нейтронных спектрах. Действительно, экспериментальная зависимость интенсивности квазиупругого сигнала от Q качественно отличается от всех остальных, как видно на рис. 8 (открытые кружки, соответствующие спектрам, измеренным при $T = 100$ К). Эту экспериментальную зависимость можно сравнить с предсказанной уравнением (9). Следует отметить, что использование для вычислений дипольного приближения (формула (2)) исключает любую внутренне присущую температурную зависимость этих величин (например, из-за эффектов КЭП).

В работе [59] детально проанализирован вопрос о выборе температурного параметра ПВ-системы для расчёта коэффициентов бoльцмановской заселённости в уравнении (9). Один из распространённых феноменологических подходов к описанию ПВ-систем состоит в представлении эффекта спиновых флуктуаций (подавление дальнего магнитного порядка, конечная магнитная восприимчивость при $T \rightarrow 0$ в SmB_6 или Sm(Y)S и т.д.) с помощью эффективной температуры T_{eff} , обусловленной характерной энергией квантовой спиновой релаксации (спиновых флуктуаций) E_{sf} в $4f$ -электронной системе. T_{eff} может быть определена экспериментально по ши-

рине линии соответствующей компоненты в спектрах нейтронов как $k_B T_{\text{eff}} = \Gamma/2$ (где Γ — FWHM спектральной линии). В ПВ-соединениях она может значительно отличаться от фактической (термодинамической) температуры. Для SmB_6 характерная энергия спиновой флуктуации, оценённая по ширине линии либо квазиупругого сигнала $\Gamma_{\text{QE}}/2k_B \approx 100$ К (см. вставку на рис. 8), либо спектральных пиков межмультиплетных возбуждений $\Gamma_{\text{inter}}/2k_B \approx 200$ К при температуре эксперимента $T = 10$ К [30, 56], значительно превышает энергию тепловой релаксации. Это контрастирует с "нормальными" редкоземельными системами, в которых тепловые спиновые флуктуации обычно на один-два порядка ниже, чем $k_B T$.

Обратимся к результату экспериментов в сопоставлении с расчётами по формулам (9), (10) (символы и линии соответственно на рис. 8) с учётом введённого выше параметра T_{eff} .

На рисунке 10а приведено сравнение с экспериментом результатов расчётов, которые, в соответствии с T_{eff} и фактором тепловой заселённости, определяются в основном вкладами от состояний с $J = 1$ (Sm^{2+}) и $J = 5/2, 7/2$ (Sm^{3+}), взвешенных со средней валентностью $v \sim 2,5$, и нейтронными сечениями рассеяния ($\sigma_m(J = 1) = 2,7$ бн, $\sigma_m(J = 5/2) = 0,4$ бн, $\sigma_m(J = 7/2) = 6,2$ бн). Также показано, как может выглядеть формфактор при "предельных" значениях $T_{\text{eff}} = 100$ – 200 К. Учитывая всю совокупность данных, для расчёта $f_{\text{QE}}^2(Q)$ выбрана в качестве соответствующей реальным условиям температуры величина $T_{\text{eff}} = 150$ К. Как видно из рис. 10а, расчёт в данном диапазоне температур разумно согласуется с экспериментом и позволяет обособовать заметное расхождение экспериментального квазиупругого МФФ с результатами измерений других формфакторов. Таким образом, в работе [59] впервые удалось продемонстрировать, что в определённых условиях наблюдений для ПВ-иона Sm вклад от конфигурации Sm^{3+} в зависимость МФФ от переданного нейтронного импульса Q явно присутствует.

Кроме температурной зависимости, из представления (9) следует и зависимость формы $f_{\text{QE}}(Q)$ от средней валентности. Для SmB_6 эта величина составляет $2,5$ ($v \sim 0,5$ в формуле (9)), но при замещении Sm на La она уменьшается, а при замещении на Ba или Ca она воз-

растает. Как показано в работах [29, 30], при этом изменяются многие характеристики спектра магнитных возбуждений, включая и МФФ резонансной моды. На рисунке 10б представлены результаты расчёта влияния вариации средней валентности на характер Q -зависимости МФФ для квазиупругого сигнала. Они качественно сходны с влиянием вариации эффективной температуры. Сопоставление полученной зависимости с экспериментом интересно с точки зрения проверки адекватности использованного нами подхода к пониманию физической природы МФФ квазиупругого сигнала. Пока экспериментальные данные для сопоставления отсутствуют.

Кратко охарактеризуем развитые для Sm-систем представления. Полная волновая функция нового состояния имеет свой спектр возбуждений, принципиально содержащий два типа состояний [13], которые соотносятся либо с перераспределением заряда (между экситонным и локализованным состояниями), либо только с изменением взаимной ориентации спинового и орбитального моментов. Последний тип состояний и определяет свойства "резонансной" моды, по сути, возбуждения из истинного основного состояния ПВ иона ($J^* = 0$) на первое возбуждённое (экситонное), отличающееся взаимной ориентацией спинового и орбитального моментов ($J^* = 1$). Поскольку это состояния полной (истинной) волновой функции, то они обладают соответственно большим собственным временем жизни (отсюда, в частности, малая ширина резонансной моды). При этом степень делокализации электрона ($1 - v$) определяет степень понижения энергии спин-орбитального возбуждения $J^* = 0 \rightarrow J^* = 1$ по отношению к энергии возбуждения 36 мэВ для полностью локализованной конфигурации, соответствующей f^6 .

Подробное обсуждение многих весьма интересных деталей этого подхода выходит за рамки настоящей работы. Отметим лишь в общем виде, что на основе экситонной модели удалось понять и количественно описать аномалии электрон-фононного взаимодействия (подробнее см. обзор [77]) и основные особенности спектра f -электронных возбуждений SmB_6 и Sm(Y)S [13], что до настоящего времени не было реализовано на основе каких-либо других представлений. Оказалось, что и новые результаты для систем на основе Eu могут быть рассмотрены с обобщённых позиций этого представления (см. раздел 2.5).

2.5. Особенности формфакторов в спектрах EuCu_2Si_2

Ещё на начальной стадии исследований промежуточно-валентного соединения EuCu_2Si_2 было обнаружено, что при замещении кремния на германий в определённой области концентраций кремния ($x \sim 0,75$) реализуется основное состояние с признаками тяжелофермионного [60]. Детальное исследование термодинамических, магнитных и кинетических свойств полного ряда твёрдых растворов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, выполненное в [61], позволило предложить вариант фазовой диаграммы для низкотемпературной области. Основной результат, подтверждённый прямыми нейтронно-дифракционными измерениями [73], — наличие обширной области с магнитоупорядоченным основным состоянием, предположительно антиферромагнитного типа, в широкой области концентраций ($0 < x \leq 0,65$) с максимальной $T_N \sim 14$ К, которое накладывалось на промежуточно-валентное состояние Eu во всей области концентраций

[61, 62]. Кроме того, авторами [61] были получены однозначные свидетельства формирования тяжелофермионного основного состояния для области концентраций $0,7 < x < 0,8$. Дальнейший рост концентрации кремния, вплоть до полного замещения им германия, как показали наши результаты [71, 72], формировал низкотемпературное спин-щелевое состояние, переходящее в состояние с сильными спиновыми флуктуациями при температурах выше 100–150 К (для EuCu_2Si_2 , было зафиксировано значение $T_{QE}/2 \geq 120$ К). При этом при всех концентрациях x система оставалась металлом.

Обнаружение сосуществования магнитоупорядоченного и промежуточно-валентного состояний в широкой области концентраций Ge представляет собой крайне интересное и ещё не объяснённое явление. Совокупность экспериментальных результатов по этой проблеме, включая нейтронные данные, обсуждается в недавней работе [16]. Ясно, что для решения этой проблемы важно, прежде всего, иметь адекватное представление о ПВ-состоянии Eu. Его специфические свойства ярче всего проявляются в области высоких концентраций Si.

Как уже отмечалось (конец раздела 2.3.6), ПВ-состояние европия по ряду существенных характеристик похоже на ПВ-состояние соседнего в редкоземельном ряду иона самария, но есть и существенные отличия [71, 72]. В нейтронном спектре отсутствует характерный для Eu^{3+} ($4f^6$) пик межмультиплетного перехода на энергии 45 мэВ, а наблюдаемые неупругие пики претерпевают весьма сильную температурную эволюцию, изменяя свою энергию (смещаясь в область низких энергий) с ростом температуры выше 80 К, синхронно с температурным изменением величины ПВ.

Важной особенностью спектра магнитных возбуждений является существование двух пиков в его неупругой части, которые, судя по их характеристикам (формфактор (рис. 9б), температурная зависимость положения, интенсивность [72]), имеют физически различное происхождение. Как показано в работе [72], их энергия систематически зависит от валентности европия, но описывается разными степенными зависимостями, а интенсивность пика при более высокой энергии (M2) полностью соответствует ожидаемой для спин-орбитального возбуждения ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ для Eu^{3+} с учётом средней валентности. Эти обстоятельства позволили предположить, что пик M2 соответствует "перенормированному" спин-орбитальному возбуждению, связанному с $J = 0 \rightarrow J = 1$ -переходом в Eu^{3+} , а пик M1 — это резонансная мода, обусловленная спектром возбуждений из истинного основного состояния промежуточно-валентного европия со смешанной волновой функцией, по аналогии с SmB_6 или Sm(Y)S (см. раздел 2.4).

Экспериментальные результаты показывают, что в случае EuCu_2Si_2 характеристики МФФ "резонансной" моды (M1) оказались в некотором смысле "перевернутыми" по отношению к установленным для SmB_6 . Ниже мы проанализируем эту совокупность экспериментальных фактов с точки зрения структуры волновой функции ПВ-состояния для иона Eu.

Интенсивность каждого пика в зависимости от передачи импульса [74] показана на рис. 9б. Анализ МФФ для пика M2 при 37 мэВ (см. вставку на рис. 9а) показывает, что экспериментальная зависимость интенсивности от передачи импульса нейтрона соответствует расчётной для спин-орбитального возбуждения с $\Delta J = 1$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$) для

Eu^{3+} (см. уравнение (2) при $C_2 = -1$). Экспериментальная зависимость от Q для МФФ пика М1 при 32 мэВ оказалась нетривиальной. Очевидно, что его интенсивность убывает медленнее, чем формфактор для М2 (рис. 9б). Такое поведение не наблюдалось в случае ПВ-систем на базе Sm, где делокализация электронов приводит естественно к более крутому спаду МФФ по мере роста Q . В данном случае Q -зависимость формфактора М1 не может быть связана ни с каким увеличением локализации f-электронов и имеет другое происхождение. Действительно, зависимость от волнового вектора может быть очень хорошо описана МФФ для конфигурации f^7 . Соответствующий расчёт показан сплошной линией на рис. 9б для МФФ мультиплета f^7 -электронной оболочки $f(Q) = j_0(Q)$ в дипольном представлении (см. уравнения (2) при $C_2 = 0$), что очень хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, энергии двух пиков в спектре по-разному зависят от валентности, а их интенсивности связаны с МФФ разной природы ($f_{M2}(Q) = \langle j_0(Q) \rangle - \langle j_2(Q) \rangle$ для М2 и $f_{M1}(Q) = \langle j_0(Q) \rangle$ для М1). Это однозначно указывает на различие в их физической природе.

Дополнительно отметим, что абсолютные значения и отношение интенсивностей исключают их прямую связь с тривиальными эффектами расщепления в кристаллическом поле.

В [72] было высказано предположение, что для описания основного состояния Eu с промежуточной валентностью можно попытаться применить "дырочный" аналог волновой функции типа (8). В этом случае новая квантово-механически смешанная волновая функция основного состояния иона Eu может быть записана в виде

$$\tilde{\Psi}_m = v f_m^6 + (1 - v) f_m^7 B_m^{(h)}. \quad (11)$$

В результате для волновой функции основного состояния системы с промежуточной валентностью мы имеем конечное выражение, состоящее из двух членов. Первый из них является обычным состоянием оболочки f^6 , а второй — частично делокализованным, где $B_m^{(h)}$ соответствует состоянию дырочного экситона, связанного с состоянием f^7 , и отвечает за частично замороженный орбитальный момент всей составной волновой функции, который полностью отсутствует для чистого состояния f^7 .

Спектр возбуждений волновой функции основного состояния (11) определяется состоянием слабосвязанного экситона, которое задаёт энергию и формфактор резонансной моды, а также "родительских" возбуждений с их формфакторами. Последние, по аналогии со случаем систем на основе Sm, соответствуют спектрам возбуждения конфигураций f^n и f^{n+1} . Состояние f^7 , как уже отмечалось выше, не "генерирует" неупругую составляющую в спектрах, поэтому спектр (при $T = 5$ К) представлен только двумя пиками: верхний по энергии пик М2 с энергией 37 мэВ соответствует исходному состоянию f^6 , но его энергия (в отличие от случая Sm) зависит от валентности (см. ниже), а его формфактор (2) (как и должно быть для спин-орбитального возбуждения с $C_2 = -1$ [20]) определяется выражением $f(Q) = \langle j_0(Q) \rangle - \langle j_2(Q) \rangle$ (см. рис. 9). Аналогичный вид Q -зависимости для пиков при 36 мэВ (конфигурация f^6) и 125 мэВ (конфигурация f^5) наблюдался для соединений самария [56].

Другой пик (М1), имеющий энергию 32 мэВ, является возбуждением резонансного типа. Важной особенностью этого нового возбуждения, связанной с внутренней структурой соответствующего состояния полной волновой функции, является его магнитный формфактор.

В случае иона самария для резонансного возбуждения формфактор резко убывает с увеличением модуля волнового вектора Q . Физически это обусловлено пространственно распределённой плотностью состояний шестого f-электрона, который слабо связан с оболочкой f^5 Sm-иона. В соответствующем выражении для волновой функции (2) это слабосвязанное состояние было представлено членом $\langle f^5 B_m \rangle$, соответствующим экситонному состоянию.

В случае европия, аналогично Sm-системам, речь идёт о слабосвязанном состоянии "дырки" и состояния f^7 (формула (11)) в виде $\langle f^7 B_m \rangle$. Но нейтрон не может взаимодействовать с дыркой, следовательно, формфактор для соответствующего возбуждения из основного состояния полной волновой функции (11) в данном случае определяется свойствами ионного остова. Следовательно, эффективно орбитальный момент для $\langle f^7 B_m \rangle$ подавлен ($L = 0$), как это реализуется для "чистого" состояния f^7 . Таким образом, формфактор теряет орбитальную составляющую и оказывается связанным только с $\langle j_0 \rangle$, как и должно быть для конфигурации f^7 . Естественно, что в эксперименте это привело к более слабой зависимости интенсивности пика от Q , чем для "обычного" спин-орбитального возбуждения $J = 0 \rightarrow J = 1$ для f-оболочки с $L \neq 0$. Этим объясняется явное различие между Q -зависимостями интенсивности для двух неупругих пиков в спектре EuCu_2Si_2 , которая и наблюдалась экспериментально (см. рис. 9).

Здесь мы ограничились обсуждением Q -зависимостей интенсивностей в спектрах Eu 1–2–2, не затронув ряда других, отмеченных выше интересных и значимых экспериментальных результатов. Детальное обсуждение условий формирования ПВ-состояния для европия и возможных причин перенормировки энергий пиков М1 и М2 при изменении валентности приведено в работе [74].

3. Заключение

Приведённый в работе анализ имеющихся результатов нейтронных измерений магнитного формфактора для редкоземельных систем с промежуточной валентностью показывает, что важную роль в таких исследованиях играет учёт микроскопической природы взаимодействия с нейтроном магнитного момента электронной оболочки, соотношения между кюри- и ван-флековскими его составляющими. Большое значение при анализе результатов дифракционного метода измерения МФФ имеет собственно природа основного состояния, а также и физическая природа спектра возбуждений, которая особенно ярко проявляется при спектроскопических измерениях. Таким образом, анализируя результаты этих экспериментов, удастся получить уникальную информацию о природе и структуре волновой функции f-электронной оболочки, ответственной за формирование ПВ-состояния.

Из выполненных до настоящего времени экспериментов по исследованию МФФ РЗ-интерметаллидов наиболее значимые результаты удалось извлечь для систем на основе РЗ-элементов середины ряда. Детальные исследо-

вания МФФ с помощью упругого и неупругого рассеяния нейтронов систем на основе РЗ-ионов Sm и Eu позволили установить как общую для них природу состояния ПВ, так и принципиально важные конкретные различия, определяющие специфику их физических свойств. С точки зрения модельных представлений экспериментальная информация о качественных различиях МФФ, специфичных для различных компонент спектра f-электронных возбуждений, стала подтверждением реалистичности экситон-поляронной модели применительно к самариевым системам и позволила расширить её на ряд европиевых интерметаллидов.

Ряд обнаруженных физических явлений, например, значительная перенормировка энергии спин-орбитального возбуждения Eu при изменении его валентности, особенности поведения резонансной моды в Sm- и Eu-системах, требуют дальнейшего изучения и анализа. Пока мы можем лишь предполагать, что это связано с различной ролью кулоновского и гибридизационного взаимодействий [74] для этих двух типов систем при формировании ПВ-состояния.

Важно, что реализованный в представленных работах подход даёт более глубокое физическое понимание явления ПВ, которое первоначально представлялось как непосредственный результат неких достаточно быстрых флуктуаций между состояниями РЗ-иона, просто отличающимися на единицу числом f-электронов. Также существенно, что этот подход сформулирован на основе детальных нейтронно-спектроскопических исследований. Их использование обеспечивает получение информации о f-электронных состояниях на микроскопическом уровне, существенно дополняя данные рентгеновской и гамма-резонансной спектроскопии.

Благодарности

Авторы признательны А.П. Менушенкову за интерес и поддержку работы и Е.С. Клементьеву за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1352).

Список литературы

- Coleman P *Philos. Mag.* **97** 3527 (2017)
- v. Löhneysen H *Physica B* **378–380** 1170 (2006)
- Loewenhaupt M, Fischer K H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 16 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1993) p. 1, [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80016-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80016-9)
- Lander G H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 17 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring, G H Lander, G R Choppin) (Amsterdam: Elsevier, 1993) p. 635, [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80034-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80034-0)
- Hirst L L *Adv. Phys.* **27** 231 (1978)
- Мирмельштейн А В, Клементьев Е С, Кербель О В *Письма в ЖЭТФ* **90** 531 (2009); Mirmelstein A V, Clementyev E S, Kerbel O V *JETP Lett.* **90** 485 (2009)
- Elliott R J (Ed.) *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (New York: Springer, 2013) <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3>
- Freeman A J, Watson R E *Phys. Rev.* **127** 2058 (1962)
- Гуревич И И, Тарасов Л В *Физика нейтронов низких энергий* (М.: Наука, 1965); Пер. на англ. яз.: Gurevich I I, Tarasov L V *Low-Energy Neutron Physics* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1968)
- Squires G L *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Mineola, NY: Dover Publ., 1996)
- Иванов А С, Алексеев П А *Кристаллография* **67** 21 (2022); Ivanov A S, Alekseev P A *Crystallogr. Rep.* **67** 18 (2022)
- Osborn R et al., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 14 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1991) p. 1, [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80099-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80099-6)
- Алексеев П А *УФН* **187** 65 (2017); Alekseev P A *Phys. Usp.* **60** 58 (2017)
- Marshall W, Lovesey S W *Theory of Thermal Neutron Scattering: the Use of Neutrons for the Investigation of Condensed Matter* (Oxford: Clarendon Press, 1971)
- Wachter P, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 19 (Eds K A Gschneidner (Jr.) et al.) (Amsterdam: Elsevier, 1994) p. 177
- Savchenkov P S, Alekseev P A *Crystals* **13** 1238 (2023)
- Taylor K N R, Darby M I *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall, 1972); Пер. на русск. яз.: Тейлор К, Дарби М *Физика редкоземельных соединений* (М.: Мир, 1974)
- Boucherle J X, Givord D, Schweizer J J. *Phys. Colloq.* **43** C7-199 (1982)
- Blume M, Freeman A J, Watson R E *J. Chem. Phys.* **37** 1245 (1962)
- Balcar E, Lovesey S W, Wedgwood F A J. *Phys. C* **3** 1292 (1970)
- Boucherle J X, Schweizer J *Physica B + C* **130** 337 (1985)
- Balcar E, Lovesey S W *J. Phys. C* **19** 4605 (1986)
- Boucherle J-X et al. *Physica B* **206–207** 374 (1995)
- Holland-Moritz E, Wohlleben D, Loewenhaupt M *Phys. Rev. B* **25** 7482 (1982)
- Alekseev P A et al. *Europhys. Lett.* **23** 347 (1993)
- Murani A P "Neutron spectroscopy of valence fluctuation compounds of cerium and ytterbium", in *Concepts in Electron Correlation* (NATO Science Ser., Vol. 110, Eds A C Hewson, V Zlatić) (Dordrecht: Springer, 2003) p. 297, https://doi.org/10.1007/978-94-010-0213-4_29
- Murani A P et al. *Phys. Rev. B* **48** 10606 (1993)
- Moon R M et al. *J. Appl. Phys.* **49** 2107 (1978)
- Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **108** 1064 (1995); Alekseev P A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **81** 586 (1995)
- Alekseev P A et al. *Physica B* **259–261** 351 (1999)
- Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **74** 035114 (2006)
- Shapiro S M, Birgeneau R J, Bucher E *Phys. Rev. Lett.* **34** 470 (1975)
- Møller H B, Shapiro S M, Birgeneau R J *Phys. Rev. Lett.* **39** 1021 (1977)
- Вайнштейн Э Е, Блохин С М, Падерно Ю Б *Физика твердого тела* **6** 2909 (1964); Vainshtein É E, Blokhin S M, Paderno Yu B *Sov. Phys. Solid State* **6** 2318 (1965)
- Alekseev P A, Lazukov V N, Sadikov I P, in *Rare-Earth Borides* (Ed. D Inosov) (New York: Jenny Stanford Publ., 2021) p. 489
- Stassis C et al. *J. Appl. Phys.* **53** 7890 (1982)
- Stassis C et al. *J. Appl. Phys.* **50** 2091 (1979)
- Moon R M, Koehler W C *J. Appl. Phys.* **50** 2089 (1979)
- Severing A et al. *Phys. Rev. B* **41** 1739 (1990)
- Zwicknagl G, Zevin V, Fulde P Z. *Phys. B* **83** 153 (1991)
- Curat R et al. *Physica B* **156–157** 812 (1989)
- Holland-Moritz E, in *Valence Instabilities: Proc. of the Intern. Conf., Zürich, Switzerland, April 13–16, 1982* (Eds P Wachter, H Boppart) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 347
- Alekseev P A, Lazukov V N, Savchenkov P S *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* **16** 303 (2022)
- Christianson A D et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 117206 (2006)
- Bouvet A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** 5667 (1998)
- Nefedova E V et al. *Phys. Rev. B* **60** 13507 (1999)
- Liu S H *Phys. Rev. B* **63** 115108 (2001)
- Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 137204 (2007)
- Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **151** 1120 (2017); Alekseev P A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **124** 957 (2017)
- Немковский К С и др. *Физика твердого тела* **52** 878 (2010); Nemkovski K S et al. *Phys. Solid State* **52** 936 (2010)
- Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **89** 115121 (2014)
- Moon R M, Liu S H, Werner K J. *Magn. Magn. Mater.* **31–34** 387 (1983)
- Кикоин К А, Мищенко А С *ЖЭТФ* **104** 3810 (1993); Kikoin K A, Mishchenko A S *J. Exp. Theor. Phys.* **77** 828 (1993)
- Kikoin K A, Mishchenko A S *J. Phys. Condens. Matter* **7** 307 (1995)
- Emi N et al. *Phys. Rev. B* **97** 161116 (2018)

56. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** 289 (1995)
57. Alekseev P A et al. *J. Solid State Chem.* **133** 230 (1997)
58. Fuhrman W T et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 036401 (2015)
59. Alekseev P A et al. *Письма в ЖЭТФ* **103** 720 (2016); *JETP Lett.* **103** 636 (2016)
60. Levin E M et al. *Phys. Status Solidi B* **161** 783 (1990)
61. Hossain Z et al. *Phys. Rev. B* **69** 014422 (2004)
62. Fukuda S et al. *Acta Phys. Polon. B* **34** 1177 (2003)
63. Ahmida M A et al. *Phys. Rev. B* **102** 155110 (2020)
64. Ahmida M A et al. *Phys. Rev. B* **101** 205127 (2020)
65. Wolf B et al. *Phys. Rev. B* **107** 245147 (2023)
66. Kuzhel B et al. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2024** 5127659 (2024)
67. Song Y-J et al. *Phys. Rev. B* **107** 075149 (2023)
68. Swami R, Hooda M K, Hossain Z *J. Magn. Magn. Mater.* **589** 171517 (2024)
69. Holland-Moritz E et al. *Phys. Rev. B* **35** 3122 (1987)
70. Holland-Moritz E et al. *Z. Phys. B* **77** 105 (1989)
71. Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **132** 22 (2007); Alekseev P A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **105** 14 (2007)
72. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 375601 (2012)
73. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. B* **94** 195101 (2016)
74. Savchenkov P S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **30** 055801 (2018)
75. Stevens K W H J. *Phys. C* **9** 1417 (1976)
76. de Wijn H W, van Diepen A M, Buschow K H J *Solid State Commun.* **15** 583 (1974)
77. Алексеев П А *УФН* **185** 353 (2015); Alekseev P A *Phys. Usp.* **58** 330 (2015)

Neutron magnetic form factor in studies of f-electron instability

P.A. Alekseev^(1,2,a), V.N. Lazukov^(1,b), P.S. Savchenkov^(1,2,c)

⁽¹⁾ National Research Center Kurchatov Institute, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) pavel_alekseev-r@mail.ru, ^(b) vladimir_lazukov@mail.ru, ^(c) savch92@gmail.com

The main results obtained in measurements of neutron magnetic form factors for rare earth systems with strong electronic correlations are presented. It is shown that in some cases neutron spectroscopy methods can provide information on the valence unstable state in the f-electron system, which is unique as regards the development of adequate physical concepts. Studies of the magnetic form factor in intermediate-valence systems based on Sm (SmB₆, SmS) and Eu (EuCu₂Si₂ type) and their impact on the shaping of a realistic description of the physical nature of the intermediate valence state are discussed in detail.

Keywords: neutron spectroscopy, intermediate valence, magnetic form factor, strongly correlated electron systems

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

Bibliography — 77 references

Received 2 July 2024, revised 4 September 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (7) 695–711 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (7) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.09.039748>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.09.039748>