Параметры кристаллического электрического поля в сложных оксидах с тригональной локальной симметрией

Товстоган Никита Сергеевич¹ -, Клементьев Евгений Станиславович²

^{1,2} НОЦ "Функциональные наноматериалы", БФУ им. И. Канта, Калининград, Россия

¹NTovstogan@stud.kantiana.ru^{*}

²EKlementev@kantiana.ru

Аннотация. Сложные оксиды со структурой перовскита и решетки Кагоме представляют особый интерес в связи наличием в них геометрических фрустраций спинового магнитного момента. Для получения собственных значений энергии 4f электронов редкоземельного иона Yb³⁺ сложного оксида Yb₂Ti₂O₇ был использован формализм Стивенса и параметризация Вальтера. Полученный полный набор решений обратной задачи для 6 параметров Стивенса позволил установить неполноту существующих решений в параметризации Стивенса для этой системы. Установлено предполагаемое число необходимых экспериментальных параметров.

Ключевые слова: Потенциал кристаллического электрического поля, параметры Стивенса, сложные оксиды, нейтронное рассеяние.

Crystal field parameters in complex oxides with trigonal local symmetry

Tovstogan Nikita Sergeyevich¹, Clementyev Evgeny Stanislavovich²

^{1,2}REC "Functional nanomaterials", I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

¹NTovstogan@stud.kantiana.ru^{*}

²EKlementev@kantiana.ru

Abstract. Complex oxides with perovskite and Kagome lattice structures are of special interest due to the presence of geometrical frustrations of the spin magnetic moment in them. The Stevens formalism and Walter parameterization were used to obtain the eigenvalues of the energy 4f of the electrons of the rare-earth ion Yb³⁺ of the complex oxide Yb₂Ti₂O₇. The obtained complete set of solutions to the inverse problem for 6 Stevens parameters allowed to establish the incompleteness of the existing solutions in

the Stevens parameterization for this system. The expected number of necessary experimental parameters was estimated.

Keywords: Crystal electric field potential, Stevens parameters, complex oxides, neutron scattering.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работы предложен рамках метод расчета параметров гамильтониана кристаллического электрического поля (КЭП) в системах с низкой локальной симметрией на основе спектров неупругого рассеяния нейтронов. Выбор эффектов кристаллического электрического поля обусловлен тем, что для возникновения магнитного упорядочения в кристалле необходимо сильное вынуждающее взаимодействие. Существует несколько возможных типов взаимодействий, которые приводят магнитные моменты к упорядоченной ориентации в кристаллической решетке, однако в отсутствие электронов проводимости и сильном экранировании 4f-электронов 5s и 5p оболочками, эти модели перестают играть существенную роль и уступают место эффектам КЭП, которые разбивают 4f мультиплеты на ряд подуровней в соответствии с симметрией окружения ионов РЗ в кристаллической решетке и значением полного углового момента 4f оболочки этого иона. Знание схемы расщепления энергии и волновых функций подуровней играет решающую роль в понимании магнитных, термодинамических и кинетических свойств.

Формализм Стивенса и его оптимизационная модификация – формализм Вальтера для операторов КЭП, станут основным направлением дальнейшей работы по данной проблематике и основой для анализа более сложных явлений, связанных со спиновыми фрустрациями в ходе будущих исследований. Следует также отметить, что в данной работе рассматриваются исключительно одноузельные эффекты КЭП, что представляет особый интерес в связи с возможностью изучения волновых функций изолированных 4f-электронов в кристаллических структурах такого типа. В условиях низкой симметрии решение задач для одноузельных эффектов становится всё более сложным. Для достижения этих результатов были проанализированы известные данные о структуре исследуемого кристалла, его группе симметрии и потенциальных эффектах взаимодействия, разработана и протестирована программа для численных расчетов уровней энергии и волновых функций электронов 4f-оболочки с учетом известных для этого материала параметров. Оптимизация была проведена методом перехода к формализму Вальтера, что позволило сократить число действительно независимых переменных с 6 до 5 и получить 6-мерные отображения истинных значений параметров с заданным критерием точности Хиквадрат.

В качестве испытательного образца для этого исследования был использован сложный оксид Yb₂Ti₂O₇, поскольку он предполагает значительное, но приемлемое количество независимых расчётных параметров. Однако, это интересный и важный объект для изучения, который может предоставить полезные данные для будущей работы.

Рассмотрение кристаллического поля обычно подразумевает электростатическую модель со строгим расщеплением энергетических уровней в поле соседних ионов, что, однако, не дает полной картины, наблюдаемой экспериментально, где расщепление обусловлено влиянием корреляционных эффектов и т.д. Современная концепция эффектов КЭП обобщает такое кристаллическое поле, как бы включая в него все остальные эффекты и записывая гамильтониан, аналогичный таковому в электростатической модели. В то же время сама электростатическая модель может служить отправной точкой для изучения взаимодействия иона с кристаллическим окружением [4].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ (МЕТОДОЛОГИЯ)

Основываясь на полученной информации о симметрии кристалла Yb₂Ti₂O₇, полном угловом моменте Yb³⁺ и пиках интенсивности рассеяния нейтронов, мы можем далее определить форму гамильтониана кристаллического поля. Таким образом, основываясь на определении феноменологического гамильтониана кристаллического поля в формализме Стивенса (1):

$$\widehat{H}_{CF} = \sum_{n=0}^{6} \sum_{m=-n}^{n} B_n^m \widehat{O}_n^m(J)$$
(1)

где B_n^m – феноменологические параметры кристаллического поля в формализме Стивенса, поиску которых посвящена эта работа, а \hat{O}_n^m – операторы Стивенса, определенные в простой для использования форме в работе [2].

Принимая во внимание ненулевые операторы (\hat{O}_n^m) для группы симметрии получаем форму гамильтониана для тригональной локальной симметрии:

$$\widehat{H}_{CF} = B_2^0 \widehat{O}_2^0 + B_4^0 \ \widehat{O}_4^0 + B_6^0 \ \widehat{O}_6^0 + B_4^3 \ \widehat{O}_4^3 + B_6^3 \ \widehat{O}_6^3 + B$$
(2)

•

Для записи матричных элементов операторов Стивенса, удобно ввести набор коэффициентов A, B, C, D, E, F, G, H и записать таблицу матричных элементов операторов (\hat{O}_n^m) размером (2J + 1) на (2J + 1) в форме (3):

Принимая во внимание ненулевые операторы (\hat{O}_n^m) для данной группы симметрии.

Для упрощения нахождения собственных значений в ходе решения обратной задачи и увеличения скорости алгоритма удобно произвести предварительную группировку коэффициентов следующим образом:

Коэффициенты A, B, C, D, E, F, G, Н записаны здесь в виде:

$$A = B_2^0 \left(\frac{7}{2} \vee \hat{O}_2^0 \vee \frac{7}{2} \right) + B_4^0 \left(\frac{7}{2} \vee \hat{O}_4^0 \vee \frac{7}{2} \right) + B_6^0 \left(\frac{7}{2} \vee \hat{O}_6^0 \vee \frac{7}{2} \right)$$
(5)

$$B = B_2^0 \left(\frac{5}{2} \vee \hat{O}_2^0 \vee \frac{5}{2} \right) + B_4^0 \left(\frac{5}{2} \vee \hat{O}_4^0 \vee \frac{5}{2} \right) + B_6^0 \left(\frac{5}{2} \vee \hat{O}_6^0 \vee \frac{5}{2} \right)$$
(6)

$$C = B_2^0 \left(\frac{3}{2} \vee \hat{O}_2^0 \vee \frac{3}{2} \right) + B_4^0 \left(\frac{3}{2} \vee \hat{O}_4^0 \vee \frac{3}{2} \right) + B_6^0 \left(\frac{3}{2} \vee \hat{O}_6^0 \vee \frac{3}{2} \right)$$
(7)

$$D = B_2^0 \left(\frac{1}{2} \vee \hat{O}_2^0 \vee \frac{1}{2} \right) + B_4^0 \left(\frac{1}{2} \vee \hat{O}_4^0 \vee \frac{1}{2} \right) + B_6^0 \left(\frac{1}{2} \vee \hat{O}_6^0 \vee \frac{1}{2} \right)$$
(8)

$$E = B_4^3 \left(\frac{7}{2} \vee \hat{O}_4^3 \vee \frac{1}{2} \right) + B_6^3 \left(\frac{7}{2} \vee \hat{O}_6^3 \vee \frac{1}{2} \right)$$
(9)

$$F = B_4^3 \left(\frac{-5}{2} \vee \hat{O}_4^3 \vee \frac{1}{2} \right) + B_6^3 \left(\frac{-5}{2} \vee \hat{O}_6^3 \vee \frac{1}{2} \right)$$
(10)

$$G = B_4^3 \left(\frac{-3}{2} \vee \hat{O}_4^3 \vee \frac{3}{2} \right) + B_6^3 \left(\frac{-3}{2} \vee \hat{O}_6^3 \vee \frac{3}{2} \right)$$
(11)

$$H = B_6^6 \left(\frac{-5}{2} \vee \hat{O}_6^6 \vee \frac{7}{2} \right)$$
(12)

Для обеспечения полного перебора 6 измерений пространства параметров Стивенса, вводится формализм Вальтера [9], который сводит параметры Стивенса к общей "норме", описываемой соотношениями, приведенными ниже (13):

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{CF} = W \sum_{nm} x_{nm} \widetilde{O}_{n}^{m} \\ \widetilde{O}_{n}^{m} = \frac{\widehat{O}_{n}^{m}}{F_{n}^{m}} \\ x_{nm} = \frac{b_{n}^{m}}{\sum b_{n}^{m}} \\ \sum_{nm} |x_{nm}| = 1 \end{aligned}$$
(13)

Таким образом, последний параметр вложенного цикла может быть найден на основе соотношений (13), что значительно снижает вычислительную сложность.

$$x_{last} = \pm \frac{i}{6} \tag{14}$$

Масштабный коэффициент W с размерностью энергии определяется при помощи операции (15).:

$$W = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(E_{i}^{experimental} \right)}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(E_{i}^{theoretical} \right)}$$
(15)

Дальнейшее уточнение близости решения, найденного на каждой итерации цикла, осуществляется путем минимизации статистического параметра хи-квадрат Пирсона χ^2 (16) и последующего (17), который позволяет оценить соответствие выборки Гауссовому распределению:

$$\chi^{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{(E_{i}^{theory} - E_{i}^{experiment})^{2}}{\delta(E_{i})^{2}}$$
(16)

$$\chi^{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(\left(\frac{I_{i}}{I_{i+1}}\right)^{\text{theory}} - \left(\frac{I_{i}}{I_{i+1}}\right)^{\text{experiment}^{2}}\right)}{\delta(I_{i})^{2}}$$
(17)

Ввиду невозможности сохранить всю полноту найденных параметров χ^2 , их сбор и последующее отображение осуществляется в интервале 0 < χ^2 < 2, что дает представление о связности областей решения обратной задачи, достаточное для анализа получаемой топологии.

Параметр W имеет размерность энергии, которая задает масштаб расщепления в КЭП. В этом исследовании параметризация, предложенная в [9], была модифицирована таким образом, чтобы минимизировать разброс средней энергии расщепления в КЭП при фиксированном параметре W и переборе параметров X_{nm} в многомерном пространстве. В результате гамильтониан КЭП для системы Yb₂Ti₂O₇ зависит от 5 параметров (масштабного коэффициента W и 5 безразмерных параметров X_{nm}).

Основываясь на экспериментах по рассеянию нейтронов, уже проведенных для этой кристаллической структуры [10], можно получить желаемый набор целевых значений энергии переходов от базового уровня и информацию об интенсивностях переходов. А именно: $E_1 = 76.6$ мэВ, $E_2 = 81.8$ мэВ, $E_3 = 116.2$ мэВ. $S_1 = 45$ мэВ·отн.е., $S_2 = 84$ мэВ·отн.е., $S_3 = 24$ мэВ·отн.е.



Рисунок 1 – «Экспериментальные данные рассеяния нейтронов для образца Yb2Ti2O7 [10]»

На основе этой информации были установлены 5 экспериментальных целевых параметров для расчета решения на каждой итерации, а именно: 3 энергии перехода и 2 соотношения интенсивностей, I1/I2 и I2/I3.

В связи с тем, что информация, представленная в [10], является математически неполной, ввиду значительной для данного типа эксперимента погрешности, и поскольку экспериментально были получены 3 значимых пика интенсивности, что приводит к множественным решениям в пространстве параметров X_{nm}, были введены дополнительные энергетические переходы, которые не наблюдались в вышеупомянутой работе. В частности, значения соотношений новых переходов с основного уровня на первый и второй были установлены I0/I1 = 2 и I0/I2 = 0,7, чтобы продемонстрировать поведение пространства параметров при экспериментальной информации, однако, чтобы дополнении корректно представить истинное единственное решение, необходимо полагаться на более полный набор данных, полученных в ходе нескольких исследований, или на исключительно тщательное проведение одного эксперимента с минимальной ошибкой.

Погрешности имеющихся экспериментальных данных для расчета коэффициента χ^2 , в общем, довольно велики. Их значения, использованные в данной работе, равны для величины E_i (мэВ) ± 5% и для S_i (мэВ·отн.е.) ±25%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ



Рисунок 2 – Проекционный график X20-X40-X66, углы поворота [-90;90], а) для данных [10], б) для 1 дополнительного параметра, в) для 2 дополнительных параметров

КЭП возникают, в основном, ввиду влияния лигандов, окружающих редкоземельный ион, что устраняет (2J + 1)-кратное вырождение основного состояния J = 7/2, соответствующего Yb³⁺. Случай с Yb³⁺ относительно прост, поскольку его нечетное число (13) 4f электронов означает, что он удовлетворяет теореме Крамерса, и все уровни по крайней мере дважды вырождены, поэтому при J = 7/2 может быть не более трех переходов из основного состояния. Но поскольку данный подход является феноменологическим, происхождение эффектов кристаллического поля, понимание «остальной части игры» не оказывает на него решающего влияния.

Итак, в результате проведенных расчетов был получен процент пространства параметров Вальтера, удовлетворяющий наблюдаемым экспериментальным данным с точностью $\chi^2 < 2$, равный 15,43%. Принимая во внимание некоторые колебания полученного процента в зависимости от используемого шага, можно сделать вывод о диапазоне [15,43%;16,00%] реального процента решений с точностью заданного диапазона χ^2 .

В результате сбора и визуализации полученных данных была обнаружена топологически нетривиальная картина распределения решений обратной задачи, достоверно показана возможность множественности решений и необходимость дополнительных экспериментальных параметров, дополняющих введения математически неполную модель феноменологических параметров КΦ. Максимальный разброс кластеров пространстве параметров КЭП, В удовлетворяющий экспериментальным данным с точностью $\chi^2 < 2$, составляет, исходя из полученных данных (рис. 2), около 1,7 единиц в параметризации Вальтера.

Как видно из последующего изменения набора экспериментальных параметров, добавление параметров в ходе этого эксперимента привело к объединению кластеров решений в большинстве случаев в односвязные области. Случаи образования многосвязных областей обусловлены «демонстративным» характером заложенных параметров – они не были получены в ходе эксперимента и были назначены умозрительно. Широкий разброс заполнения вышеупомянутых кластеров и окружающий их "шум" можно устранить, искусственно повысив точность параметров и, таким образом, ужесточив выбор решений для параметра χ^2 . (рис. 3).



Рисунок 3 – «Поведение кластера при ужесточении критерия точности.»

Также можно отметить, что для более детального анализа поведения полученных областей можно точечно скорректировать точность одного из экспериментальных параметров, чтобы определить "подчиненные" области, характер их связности и влияние на общий результат. В реальном положении дел в большинстве случаев будет невозможно скорректировать точность таким образом, но такая процедура оправдана для определения влияния конкретного пика интенсивности на поведение полученных решений.

В целом, максимальный разброс значений параметра X_{nm} для основной итерации (5 параметров) составляет около 1,4 единиц, исключая нестабильные решения, и около 1,7 с учетом точечных решений вокруг основного кластера. Из полученных данных, информации о сходимости решений, характере их связности и степени консолидации решений в случае искусственного увеличения экспериментальных параметров, можно сказать, что экспериментальных данных в данном случае недостаточно, и требуется по меньшей мере 5 или более значительных пиков интенсивности рассеяния нейтронов чтобы получить однозначную картину истинных решений для этой фрустрированной системы.



Рисунок 4 — «Поведение кластеров решений обратной задачи при ужесточении критерия точности.»

Основываясь на картине поведения количества полученных решений при изменении параметров (рис. 4), мы можем сделать вывод о быстром уменьшении результирующего количества решений. Однако, с некоторой вероятностью, при чрезмерном ужесточении требований к точности или количеству параметров, можно получить и пустой набор решений обратной задачи. Таким образом, необходимо тщательно оценить погрешности, прежде чем приступать к расчетам. Последнее важное замечание можно сделать в связи с тем, что параметризация Вальтера имеет классическую евклидову метрику, что значительно облегчает работу по анализу параметров, однако исходное пространство параметров Стивенса В_{nm} не является евклидовым взвешенным пространством.

Возвращаясь к рассматриваемой иттербиевой системе типа A₂B₂O₇, заметим, что решения, упомянутые в [10], описывают имеющиеся экспериментальные данные, но не являются истинными. Для увеличения шансов на получение однозначного решения необходимо дополнить экспериментальную информацию как минимум двумя новыми энергетическими переходами из основного состояния. Добавление же единственного параметра из эксперимента, хотя и увеличит точность, но, скорее всего, приведёт лишь к уменьшению ширины кластеров и устранению «шума».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при условии, что экспериментальные данные являются полными, то есть количество значений, наблюдаемых в эксперименте (энергии и интенсивности переходов), превышает количество независимых параметров КЭП, глобальный поиск в пространстве параметров КЭП является надежным способом определения истинного набора параметров КЭП для исследуемого соединения. Был использован подход, который не предполагает трудоемкое вычисление спектральной функции рассеяния нейтронов для каждой точки из многомерного пространства параметров КЭП. Эффективность глобального перебора параметров была продемонстрирована при решении задачи определения истинного набора параметров КЭП для системы тригональной симметрии Yb₂Ti₂O₇ с 6 независимыми параметрами с сокращением до 5 независимых параметров в ходе процедуры параметризации Вальтера. Была решена обратная задача нахождения параметров КЭП на основе экспериментальных данных для Yb₂Ti₂O₇, Установлен факт неполноты экспериментальных данных, полученных в работе [10], приводящий к множественным решениям проблемы КЭП для системы Yb₂Ti₂O₇. Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания, Соглашение от 17.01.2024г. № 075-03-2024-002 с Министерством науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Rare earth ions in magnetically ordered crystals / A.K Zvezdin, V.M. Matveev, A.A. Mukhin, A.I. Popov / Nauka. / 1985. – 296 p.

[2] Hutchings M.T. Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields // Solid State Physics. Elsevier, 1964. Vol. 16. P. 227–273.

[3] Features of magnetic ordering of multiferroics based on manganese oxide / Matveeva Anna Nikolaevna / Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences // Gatchina 2023.
[4] Unusual magnetism in rare-earth intermetallic compounds with strong electronic correlations / Savchenkov Pavel Sergeevich / Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences / Moscow 2023.

[5] Mostaed A. et al. Atomic structure study of the pyrochlore Y b 2 T i 2 O 7 and its relationship with low-temperature magnetic order // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95, № 9. P. 094431.

[6] Klimm D. et al. Crystal growth and characterization of the pyrochlore Tb2 Ti2 O7 // CrystEngComm. 2017. Vol. 19, № 28. P. 3908–3914.

[7] González M. et al. On the effect of linear algebra implementations in real-time multibody system dynamics // Comput Mech. 2007. Vol. 41, № 4. P. 607–615.

[8] C. Kittel Introduction to Solid State Physics // 1963. -696c, ISBN: 2100013857054

[9] Walter U. Treating crystal field parameters in lower than cubic symmetries // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1984. Vol. 45, № 4. P. 401–408.

[10] Gaudet J. et al. Neutron spectroscopic study of crystalline electric field excitations in stoichiometric and lightly stuffed Yb 2 Ti 2 O 7 // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 92, № 13. P. 134420.

[11] Sala G. et al. Crystal field excitations from Yb 3 + ions at defective sites in highly stuffed Yb 2 Ti 2 O 7 // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97, № 22. P. 224409.

[12] Valizadeh M.M., Satpathy S. RKKY interaction for the spin-polarized electron gas // Int. J. Mod. Phys. B. 2015. Vol. 29, № 30. P. 1550219.

[14] Bera A.K., Yusuf S.M. Functional Perovskites: Structure-Properties Correlations // Mat & Dev. 2021. Vol. 5, № 1.

[15] Scheie A. et al. Multiphase magnetism in Yb2 Ti2 O7 // Proc. Natl. Acad. Sci.
 U.S.A. 2020. Vol. 117, № 44. P. 27245–27254.

[16] Materials Data on Yb2Ti2O7 by Materials Project. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2020.

[17] Ghosh S.S., Manousakis E. Effects of stuffing on the atomic and electronic structure of the pyrochlore Yb 2 Ti 2 O 7 // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97, № 24. P. 245117.

[20] Kuz'min M.D., Tishin A.M. Chapter Three Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds // Handbook of Magnetic Materials. Elsevier, 2007. Vol. 17. P. 149–233.