Аномальное расщепление основного 4f мультиплета в антиферроквадрупольной системе Tm(Yb)Te

Клементьев Евгений Станиславович¹, Товстоган Никита Сергеевич²,

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

¹EKlementev@kantiana.ru

²NTovstogan@stud.kantiana.ru

Аннотация. Исследовано расщепление основного 4f мультиплета ионов кристаллическом электрическом поле монотеллурида туллия в туллия, демонстрирующего необычное антиферроквадруполное упорядочение. При помощи анализа нейтронного спектра в разбавленной системе Tm(Yb)Te удалось доказать, что основным состоянием является квартет, с которого наблюдаются переходы на два возбужденных состояния-дублета. Полный масштаб расщепления является аномально малым и не соответствует ожидаемому для данной системы приблизительно 30 раз, что показано расчетом на основе модели точечных электрических зарядов, обычно адекватно описывающей потенциал кристаллического поля диэлектриков.

Ключевые слова: Потенциал кристаллического электрического поля, антиферроквадрупольное упорядочение, нейтронное рассеяние.

Anomalous splitting of the ground 4f multiplet in antiferroquadrupolar system Tm(Yb)Te

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. The splitting of the ground 4f multiplet of thulium ions in the crystalline electric field of thulium monotelluride, which exhibits an unusual antiferroquadrupole ordering, was investigated. Using the the neutron spectrum in the dilute Tm(Yb)Te system, it was possible to prove that the ground state is a quartet, from which transitions to two excited states-doublets are observed. The total splitting scale is anomalously small

and does not correspond to the expected one for this system by approximately 30 times, which is shown by the calculation based on the point electric charges model, which usually adequately describes the potential of the crystalline field of dielectrics.

Keywords: Crystal electric field potential, antiferroquadrupolar ordering, neutron scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Монохалькогениды 4f элементов, в том числе теллуриды, сыграли важную роль в понимании магнитных явления на основе модели хорошо локализованных магнитных моментов. Тем не менее, в физике магнитных и электронных явлений данного класса соединений остаются еще открытые вопросы и проблемы. В частности, до сих пор нет ясности в вопросе основного состояния 4f мультиплета ионов Tm²⁺ в системе TmTe, демонстрирующей необычное антиферроквадруполное упорядочение.

Ттте испытывает фазовый переход при $T_Q=1,7$ К — выше температуры антиферромагнитного упорядочения ($T_N=0,4$ K) [1-3]. Этот переход связан с возникновением дальнего порядка в системе квадрупольных моментов ионов Tm, но точный механизм данного явления все еще остается спорным. Наиболее важной задачей является выявление основного состояния 4f мультиплета ионов туллия в TmTe. Одной из проблем является отсутствие согласия относительно схемы уровней расщепления в кристаллическом электрическом поле (КЭП). В кубической симметрии мультиплет (полный угловой момент J=7/2) двухвалентных ионов туллия расщепляется на один квартет и два дублета [4].

Основной целью раздела работы было выяснение того, является ли основным состоянием 4f мультиплета квартет, или же реализуется дублет в качестве нижнего уровня. Дополнительной целью было выяснение природы аномально малой энергии полного расщепления 4f мультиплета ионов Tm с монотеллуриде.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При описании эффектов КЭП в исследуемой системе используется формализм операторов Стивенса [5]. Для кубической локальной симметрии гамильтониан КЭП в рамках полной феноменологической модели выглядит так:

$$\widehat{H}_{CF} = B_4^0 \widehat{O}_4^0 + B_4^4 \ \widehat{O}_4^4 + B_6^0 \ \widehat{O}_6^0 + B_6^4 \ \widehat{O}_6^4.$$
⁽¹⁾

где B_n^m – феноменологические параметры кристаллического поля в формализме Стивенса, \hat{O}_n^m – операторы Стивенса, матричные элементы для которых приведены в работе [5].

Попытки измерить или рассчитать переходы (эффекты КЭП) ранее давали противоречивые результаты и разную величину энергии расщепления (см. [3,6] и ссылки в них). Экспериментальные данные, полученные для чистого TmTe, показывают относительно широкие переходы поля ниже 1 мэВ [7]. Чтобы избежать этого уширения из-за квадрупольных и дипольных корреляций, взаимодействий между магнитными ионами туллия, измерения в разбавленном соединении, с 10% примеси ионов Tm в немагнитной матрице – соединении YbTe, были выполнены на спектрометре FOCUS (источник нейтронов SINQ/PSI). Иттербий в YbTe находится в состоянии 2+, он эквивалентен немагнитному иону лютеция. Энергия падающих нейтронов составляла 3.27 мэВ, что дает энергетическое разрешение в 0.1 мэВ в позиции упругого пика спектра.

Типичной проблемой для нейтронной спектроскопии является дискриминация между магнитным и немагнитным (фононным) вкладом в спектры неупругого рассеяния нейтронов. Выделение магнитного вклада было осуществлено при помощи процедуры, основанной на разной Q-зависимостях для магнитного и фононного вкладов. Фононный вклад растет при росте переданного нейтронами импульса, в то время как магнитный вклад спадает согласно квадрату магнитного формфактора. В случае ионов Tm²⁺ магнитный формфактор для J=7/2 совпадает с формфактором трехвалентного иттербия. Процедура разделения проводилась отдельно для каждой точке по переданной энергии. В результате был получен спектр, показанный на Рис. 1.

Впервые были найдены два пика, соответствующие эффектам КЭП для основного состояния - квартета Г₈. Этот спектр очень необычен, поскольку общая

(полная) величина расщепления мультиплета редкоземельного иона в кристаллическом электрическом поле составляет всего 0.9 МэВ, что на один или даже на два порядка меньше, чем в большинстве систем на основе редкоземельных элементов. Обычно диэлектрики Τm демонстрируют общую величину расщепления от 20 до 100 МэВ, в то время как некоторые металлические системы расщепление кристаллического поля около 10-15 МэВ из-за показывают экранирования электростатического потенциала электронами проводимости.

Итак, в $Tm_{0.1}Yb_{0.9}$ Te наблюдаются два перехода между уровнями мультиплета при энергиях ~0.3 МэВ и Е~0.9 МэВ. Поскольку матричный элемент перехода между двумя дублетами равен нулю, единственная возможность увидеть два перехода при низкой температуре - поместить квартет Γ_8 как основное состояние.



Рисунок 7.2 Спектр рассеяния нейтронов Tm_{0.1}Yb_{0.9}Te, измеренный при T=4K и начальной энергии нейтронов E_i=3.27 мэВ. Переходы между уровнями КЭП обозначены стрелками. Вставка: схема расщепления ионов Tm²⁺ в Tm(Yb)Te.

Результаты анализа спектра рассеяния нейтронов указывают на то, что

квартет Г₈ является основным состоянием для ионов Tm. Тем самым любая модель расщепления в КЭП или теория квадрупольного упорядочения для TmTe, основанная на основном состоянии - дублете, не соответствует экспериментальным фактам.

Особого внимания заслуживает аномально малое расщепление 4f мультиплета ионов Tm. Для сопоставления экспериментально определенного значения расщепления с теорией необходимо провести расчет ожидаемого расщепления для случая диэлектрика на основе модели точечных электрических зарядов. В случае кубической симметрии возможен как аналитический расчет, так и расчет с использованием специализированного программного обеспечения, позволяющего перейти впоследствии и к более сложным задачам, не поддающимся аналитическому выводу.

Для количественного расчета был выбран готовый пакет программного обеспечения с открытым исходным кодом, соответствующий современным стандартам, а также имеющий поддержку актуальных библиотек на языке программирования Python 3 — PyCrystalField [8].

Для первоначальной проверки работоспособности данного пакета программного обеспечения была выбрана тестовая структура, а именно, Yb³⁺ в октаэдрическом окружении O²⁻. Для данной структуры существует аналитическое решение [5], имеющее для параметров B₄₀ и B₆₀ следующий вид:

$$B_{40} = +\frac{7}{18} \frac{|e|q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle (2)$$
$$B_{60} = -\frac{1}{9} \frac{|e|q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle (3)$$

В результате сравнения произведённых вручную расчётов по формулам (2) и (3), и вычислений PyCrystalField, была установлена корректность данных, полученных в результате расчётов данного программного обеспечения и доказана её принципиальная работоспособность в случае произвольно задаваемых структур. Ожидаемые для J = 7/2 → Г6 + Г7 + Г8 выражения для компонент волновых функций (собственных векторов) в классической работе Lea-Leask-Wolf [4] сходятся с произведённым вычислением:

- $\Gamma 6: \quad 0.6455 \lor \pm 7/2 \rbrace + 0.7638 \lor \mp 1/2 \rangle$
- Γ7: $0.8660 \lor \pm 5/2 \rangle 0.5000 \lor \mp 3/2 \rangle$
- $\Gamma 8: \quad \begin{array}{c} 0.7638 \lor \pm 7/2 \\ 0.5000 \lor \pm 5/2 \rbrace + 0.8660 \lor \mp 3/2 \rangle \end{array}$

Согласно аналитическим и численным расчетам, структура энергетических уровней контексте используемой модели точечных зарядов приведена ниже и показана на Рис 2:

- Основное состояние Г6.
- Квартет Г8 с энергией порядка 12 мэВ.
- Дублет Г7 с энергией порядка 31 мэВ.



Рисунок 2— Полученная при помощи PyCrystalField [8] структура уровней основного 4f мультиплета ионов Tm²⁺ в рамках модели точечных электрических зарядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование эффектов кристаллического электрического поля в системе Tm(Yb)Te, изоструктурной монотеллуриду туллия с антиферроквадрупольным упорядочением, позволило доказать, что основным состоянием 4f мультиплета Tm^{2+} является ИОНОВ квартет, ЧТО позволяет отвергнуть все модели антиферроквадрупольного упорядочения для этой системы, предполагающие дублетное основное состояние. Аналитическим и численным расчетами было что модель точечных электрических зарядов дает установлено, масштаб расщепления основного 4f мультиплета ионов Tm²⁺ примерно в 30 раз больший, нежели установленный экспериментально для данной системы.

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] Matsumura T. et al. Quadrupolar effects in TmTe // Physica B: Condensed Matter. 1995. Vol. 206–207. P. 380–382.

[2] Matsumura T. et al. Enhancement of the crystalline electric field by the conduction electrons in Tm x La 1 – x Te // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, No 10. P. 104410.

[3] Shiina R., Nagao T. Anisotropic Phase Diagram for Quadrupole Ordering and Possible Crystal Field Level Structure in TmTe // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. Vol. 77, № 12. P. 124715.

[4] Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1962. Vol. 23, № 10. P. 1381–1405.

[5] 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.

[6] Nikolaev A.V., Michel K.H. Microscopic theory of quadrupolar ordering in TmTe // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, № 10. P. 104105.

[7] Clementyev E. et al. Neutron scattering study of crystal-field excitations in TmTe // Physica B: Condensed Matter. 1997. Vol. 230–232. P. 735–737.

[8] Scheie A. PyCrystalField: software for calculation, analysis and fitting of crystal electric field Hamiltonians // J Appl Crystallogr. 2021. Vol. 54, № 1. P. 356–362.