

# Рекордно малое расщепление $4f$ мультиплета в антиферроквадрупольной системе $Tm(Ub)Te$

Е.С. Клементьев

Балтийский Федеральный Университет им. Канта

ПИЯФ НИЦ "КИ"



# TmTe. Основные факты

**кристаллическая структура** : кубическая, тип NaCl

**основное состояние системы при атмосферном давлении:**  
антиферромагнитный диэлектрик

**валентность ионов Tm** – в первом приближении 2+, есть признаки валентной нестабильности, отклонения эффективной валентности от 2+

**немагнитный структурный аналог** : YbTe (Yb в состоянии 2+), металл LaTe не является аналогом TmTe

**фазовые переходы:**

антиферромагнитное упорядочение  $T_N = 1.8\text{K}$

антиферроквадрупольное упорядочение  $T_Q = 0.4\text{K}$



# Мотивация в контексте физики сильнокоррелированных систем

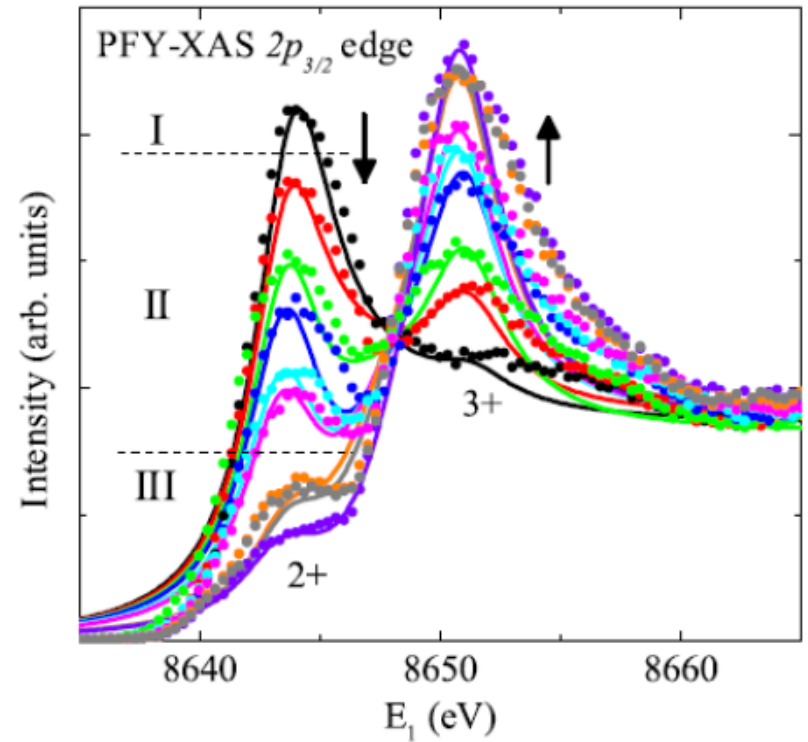
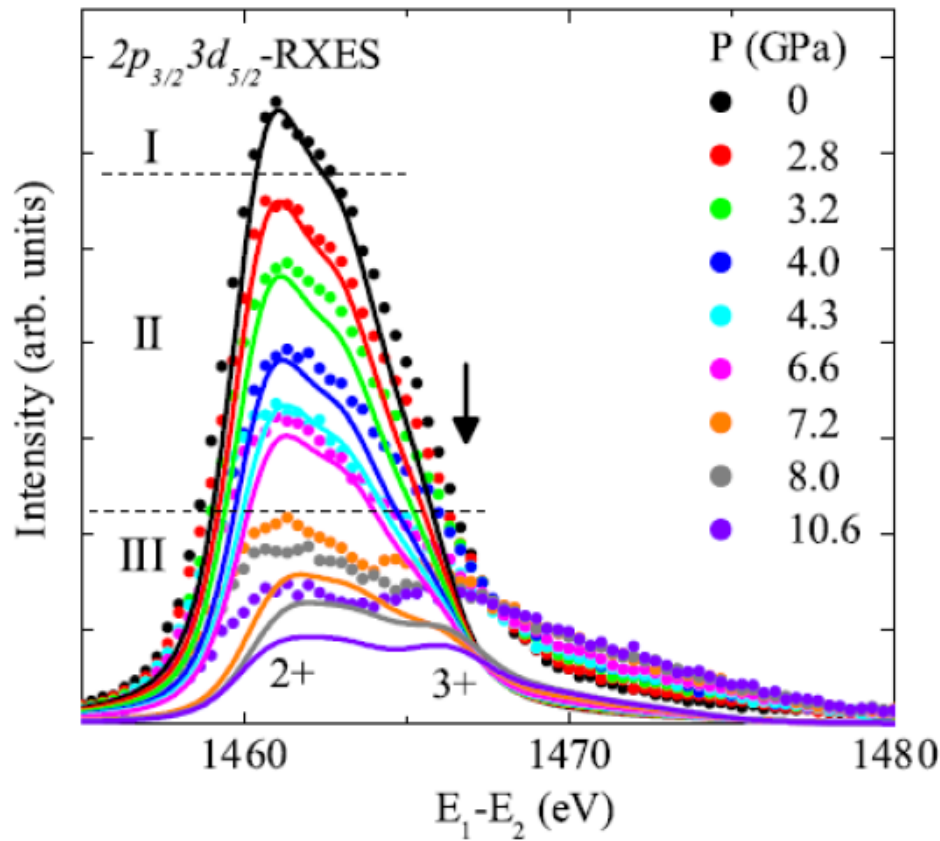
**TmTe** - диэлектрик (AFM+AFQ), почти двухвалентный туллий

**TmSe** - классическая промежуточно-валентная система  
(Кондо)  
флуктуации между двумя магнитными конфигурациями

**TmS** - металл (трехвалентный туллий, AFM)

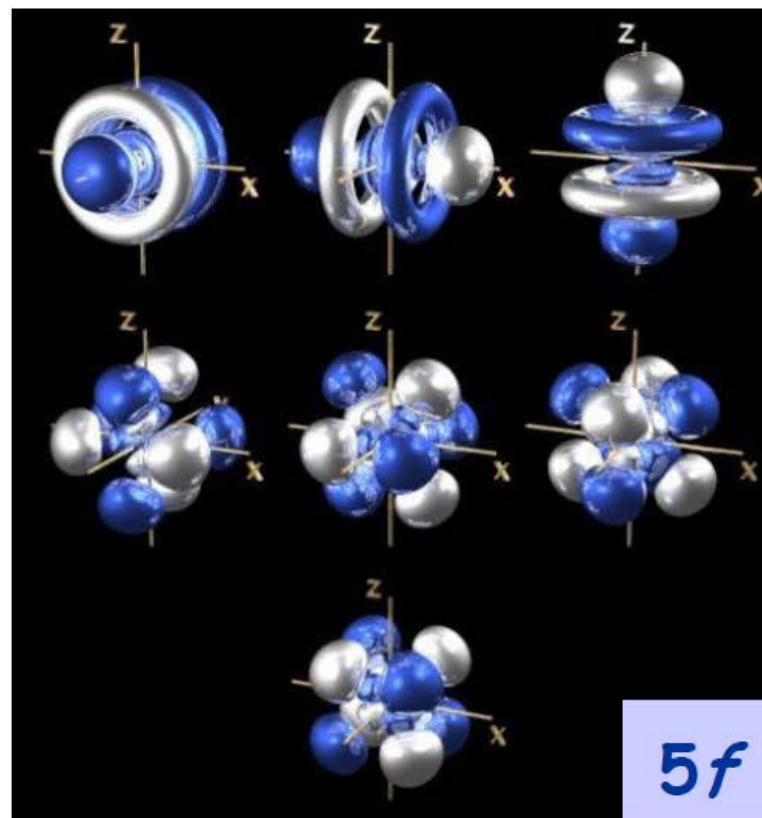
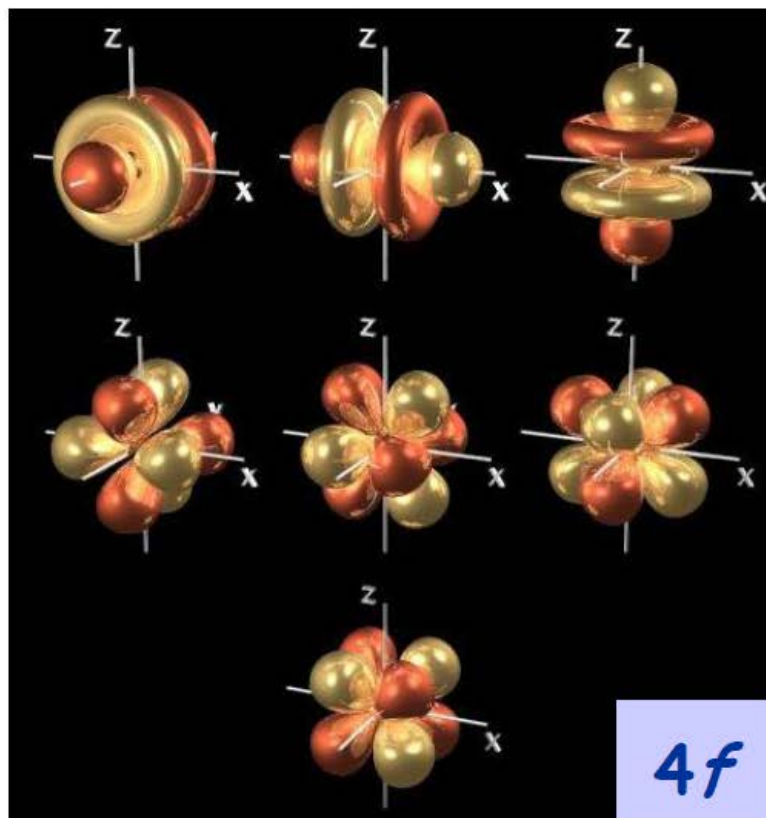
$Tm^{2+}$  - гомолог  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) и дырочный гомолог  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ )

# Эффективная валентность $Tm$ в $TmTe$

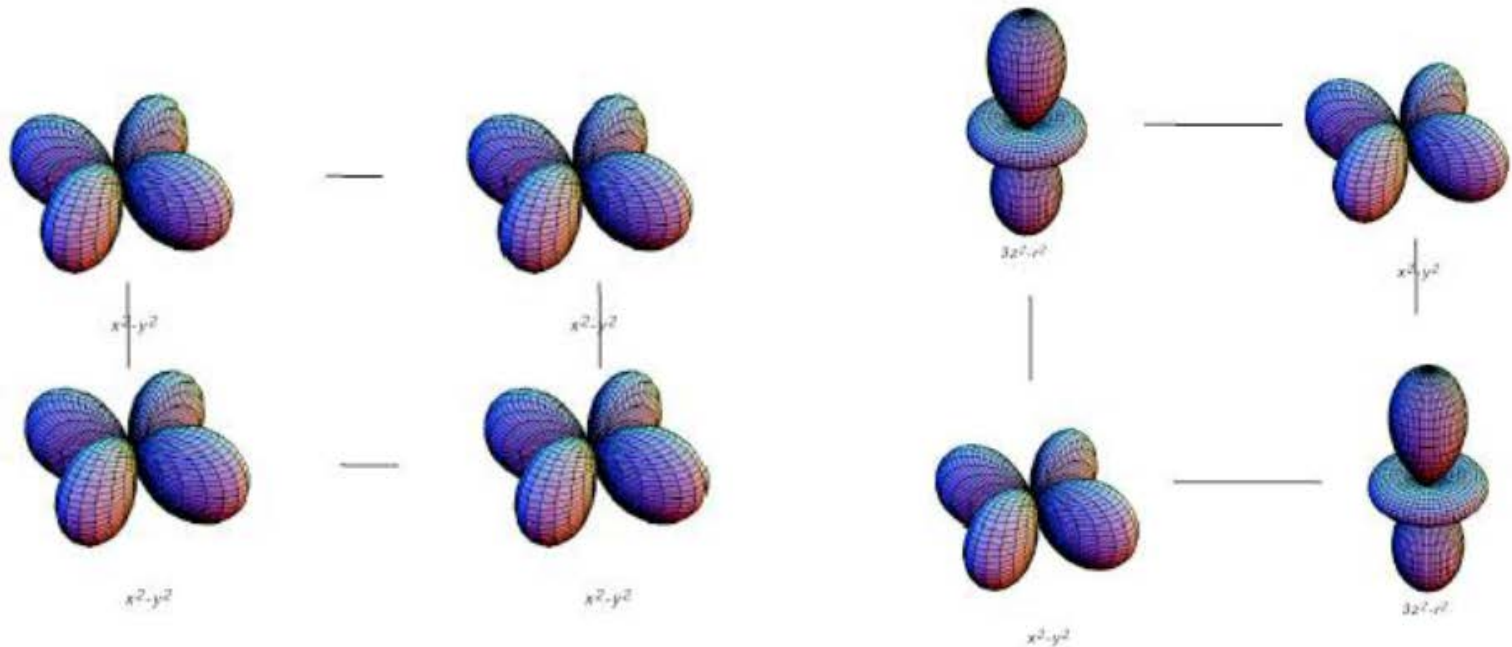


I. Jarrige et al., PRL 101, 127401 (2008)

# $f$ -электроны и топология зарядового распределения



# Квадрупольное упорядочение



что важно для появления квадрупольного упорядочения в f-электронных системах?

- 1) наличие квадрупольного взаимодействия
- 2) определенное основное состояние f-мультиплета с высокой кратностью вырождения (т.е., как правило, высокая симметрия окружения f-ионов)  
квартет  $\Gamma_8$  - наиболее типичный случай ( $\text{CeV}_6$  и прочие системы)

# Системы с квадрупольным (мультипольным) упорядочением

на основе 4*f* элементов:

CeB<sub>6</sub>, CeAg, TmZn, TmCd, TmAu<sub>2</sub>

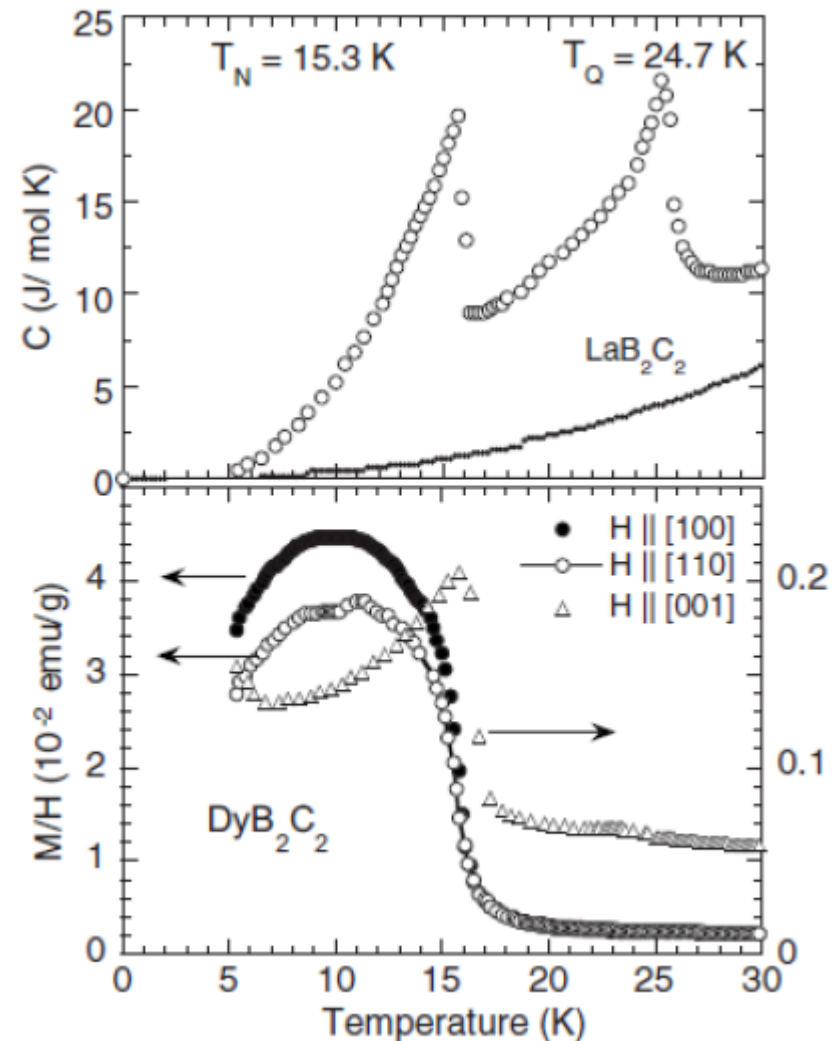
Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>, PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>,

DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, HoB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, TbB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, PrPb<sub>3</sub>

на основе 5*f* элементов:

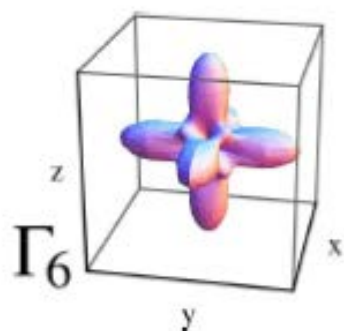
UPd<sub>3</sub>, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (?)

UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>

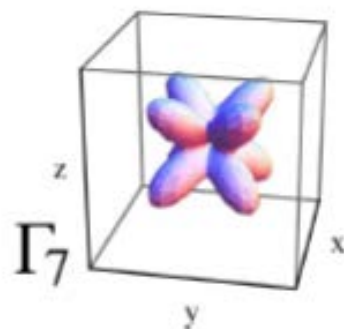




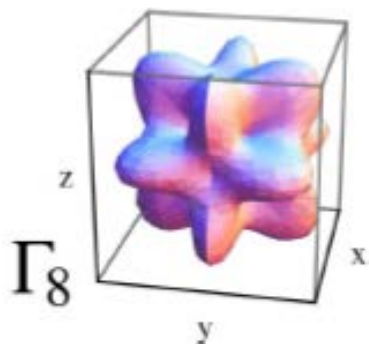
# Компоненты основного 4f мультиплета ионов $Tm^{2+}$



$$|\Gamma_6\rangle = \begin{cases} |c'|-7/2\rangle + |d'|+1/2\rangle \\ |c|+7/2\rangle + |d|-1/2\rangle \end{cases}$$



$$|\Gamma_7\rangle = \begin{cases} |a'|-5/2\rangle - |b'|+3/2\rangle \\ |a|+5/2\rangle - |b|-3/2\rangle \end{cases}$$



$$|\Gamma_8\rangle \begin{cases} |\bar{\Gamma}_6\rangle = \begin{cases} |d'|-7/2\rangle - |c'|+1/2\rangle \\ |d|+7/2\rangle - |c|-1/2\rangle \end{cases} \\ |\bar{\Gamma}_7\rangle = \begin{cases} |b'|-5/2\rangle + |a'|+3/2\rangle \\ |b|+5/2\rangle + |a|-3/2\rangle \end{cases} \end{cases}$$

# Кратность вырождения и энтропия

$J$  - полный угловой момент

$N$  - полное число состояний  $N = 2J+1g$

$g_0$  - кратность вырождения основного состояния

магнитная энтропия  $S_{\text{mag}} = R \ln(N)$  и  $R \ln(N/g_0)$

для  $Tm^{2+}$  ( $J=7/2$ )  $R \ln 2$  для квартета  $\Gamma_8$

$R \ln 8$  для дублета  $\Gamma_{7/6}$

квазиквартет эквивалентен истинному квартету

# Компоненты основного $4f$ мультиплета $Tm^{2+}$ и матричные элементы

квадраты модулей матричных элементов для  $Tm^{2+}$  в кубическом окружении

	$\Gamma_8$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$
$\Gamma_8$	14.44	15.55	12.00
$\Gamma_6$		5.44	0
$\Gamma_7$			9.00

волновые функции:

$$\Gamma_8^b : 0.500 | \pm 5/2 \rangle + 0.866 | \mp 3/2 \rangle$$

$$\Gamma_8^a : 0.764 | \pm 7/2 \rangle - 0.645 | \mp 1/2 \rangle$$

$$\Gamma_6 : 0.645 | \pm 7/2 \rangle + 0.764 | \mp 1/2 \rangle$$

$$\Gamma_7 : 0.866 | \pm 5/2 \rangle - 0.500 | \mp 3/2 \rangle$$

# Нейтронные сечения для Tm(Yb)Te для 26 meV

	$\sigma_{\text{abs}}$ (barn)	$\sigma_{\text{tot nucl}}$ (barn)
Tm	100	6.4
Yb	34.8	23.4
Te	4.7	4.3

# Противоречивые данные об основном состоянии $Tm^{2+}$ в $TmTe$

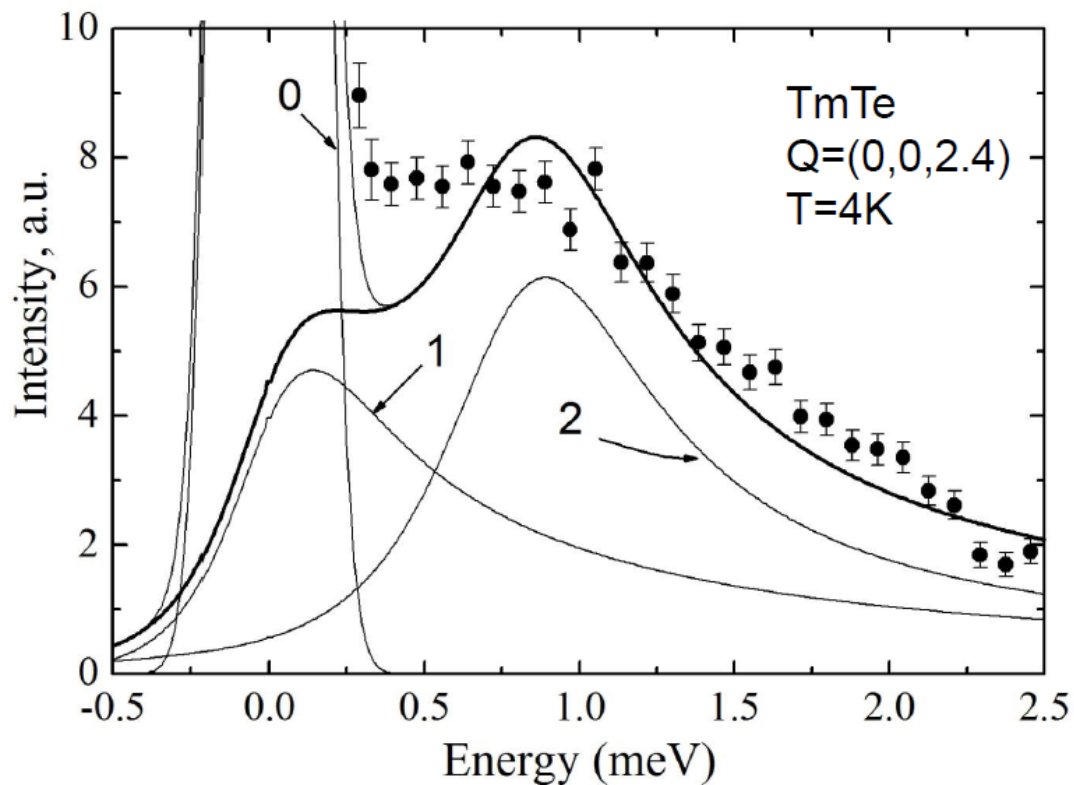
## эксперимент:

- упругие модули, ультразвуковые исс-ия  $\Gamma_7$
- эффект Мессбауэра  $\Gamma_7$
- нейтронная спектроскопия  $\Gamma_8$  A. Furrer et al.
- $\Gamma_8$  Е.К., Ж.-М. Mignot, Т. Matsumura

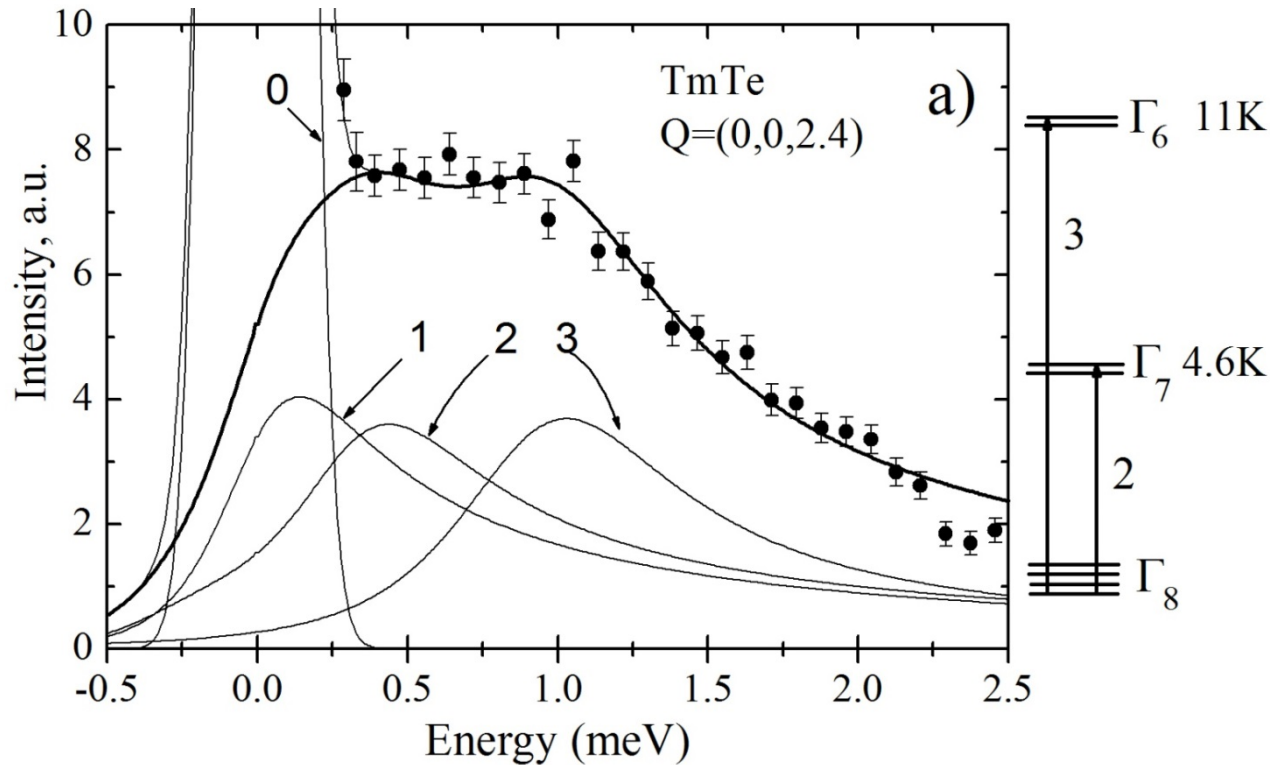
## теория:

- А. Николаев & К. Michel - дублет  $\Gamma_7$
- R. Shiina & H. Shiba  $\Gamma_7$  / позже  $\Gamma_8$
- Т. Kasuya  $\Gamma_7$

# Подгонка нейтронного спектра TmTe с GS - дублетом



# Особен

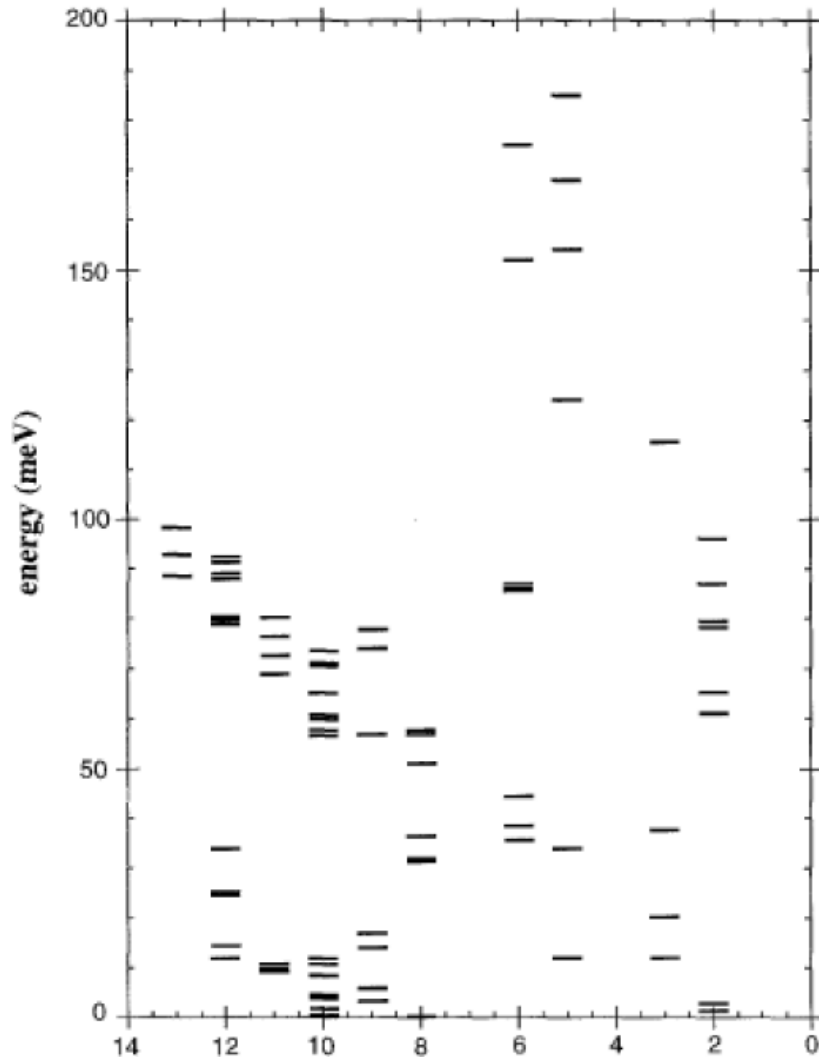


$\Gamma_8(0) - \Gamma_6(4.6 \pm 4 \text{ K}) - \Gamma_7(11.0 \pm 4 \text{ K})$

$\Gamma_8(0) - \Gamma_7(3.5 \pm 3 \text{ K}) - \Gamma_6(10.4 \pm 4 \text{ K})$

параметры КЭП  $x=0.54$ ;  $W=-0.040 \text{ meV}$  and  $x=-0.4$ ;  $W=-0.034 \text{ meV}$

# Энергетический масштаб эффектов КЭП



пример - схемы расщепления основных  $4f$  мультиплетов для систем типа 1-2-3 (YBCO) в частности, для  $Tm^{3+}$  и гомолога  $Tm^{2+}$  ионов  $Yb^{3+}$  ( $J=7/2$ ) расщепление составляет 90-100 meV

наш многолетний опыт экспериментальных исследований эффектов кристаллического поля в соединениях редких земель приводит к оценке полного масштаба расщепления для подавляющего большинства систем:  
10-30 meV для металлов  
15-200 meV для диэлектриков



# Нейтронные эксперименты TAS + TOF

## образцы:

монокристалл  $\text{TmTe}$   $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$

поликристаллы  $\text{Tm}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Te}$   $m = 5 \text{ g}$

температурный диапазон:

$$1.5\text{K} < T < 15\text{K}$$

энергия нейтронов:

начальная (TOF)  $E_i = 3.27 \text{ meV}$

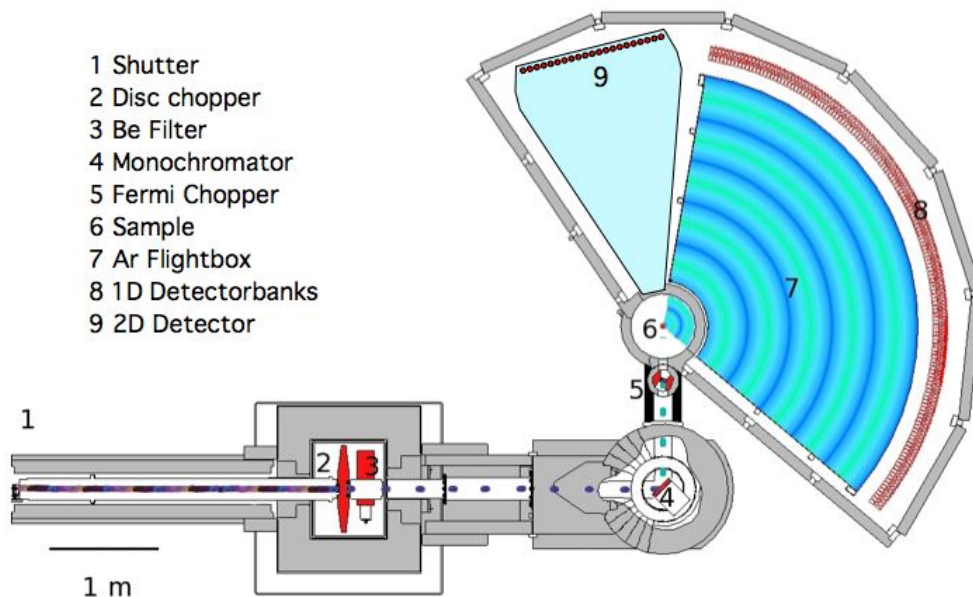
конечная (TAS)  $E_f = 4.9 \text{ meV}$

углы рассеяния:

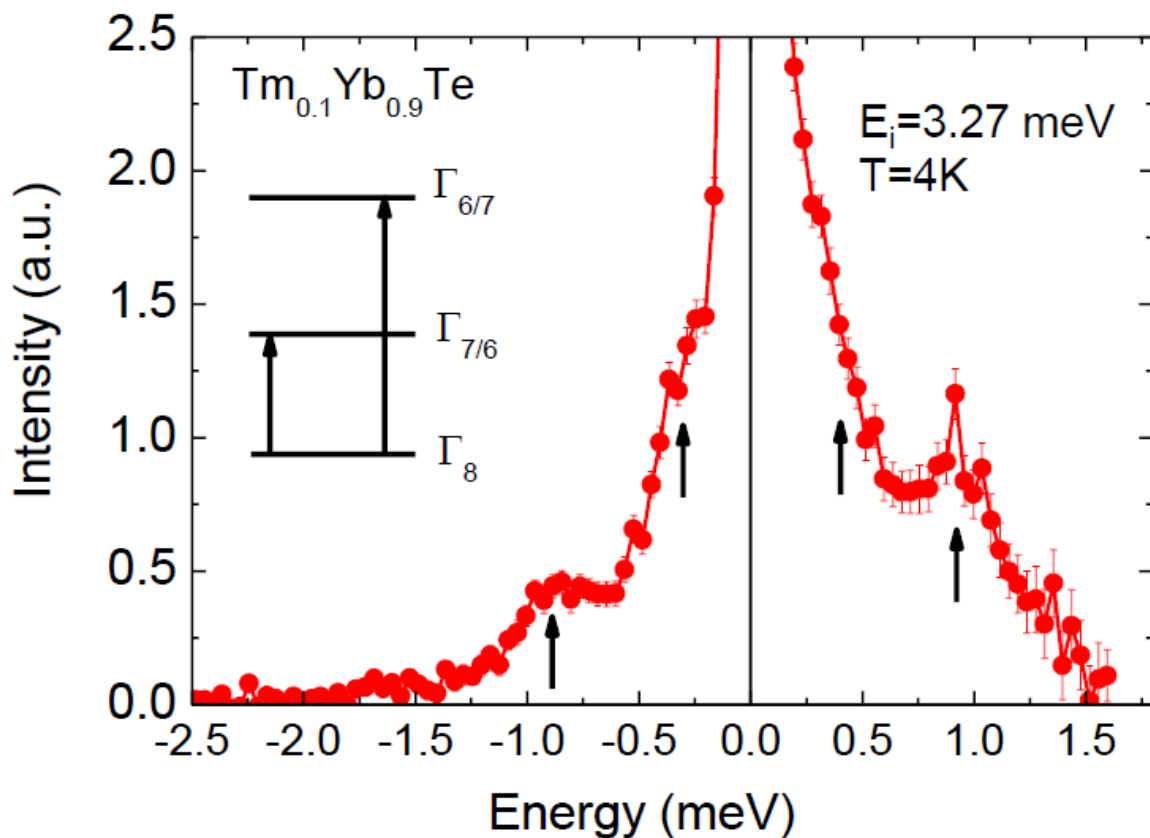
$$5^\circ < 2\Theta < 140^\circ$$

энергетическое разрешение :

$\delta E = 0.12 \text{ meV}$  и  $0.2 \text{ meV}$  на  
упругом пике для TOF и  
TAS экспериментов,  
соответственно

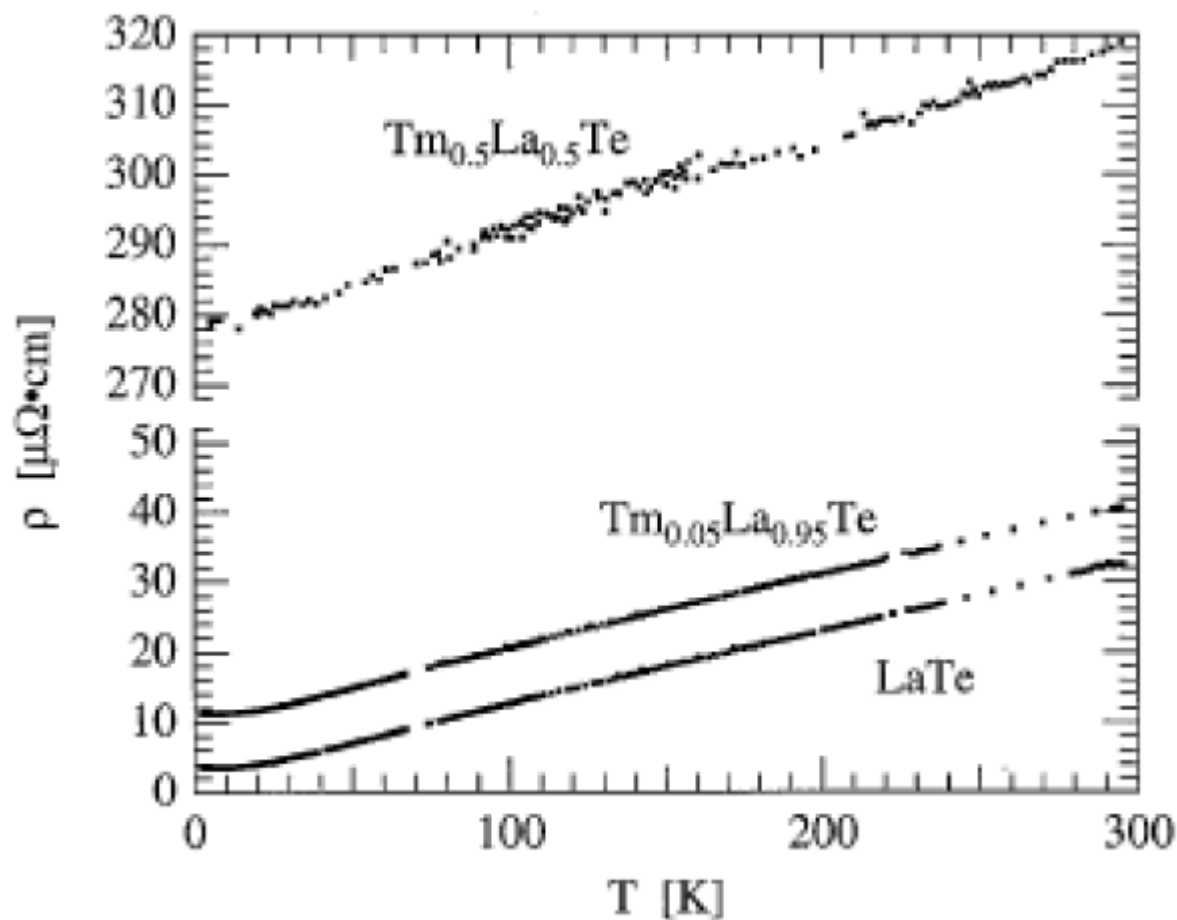


# Первое наблюдение двух переходов с основного состояния



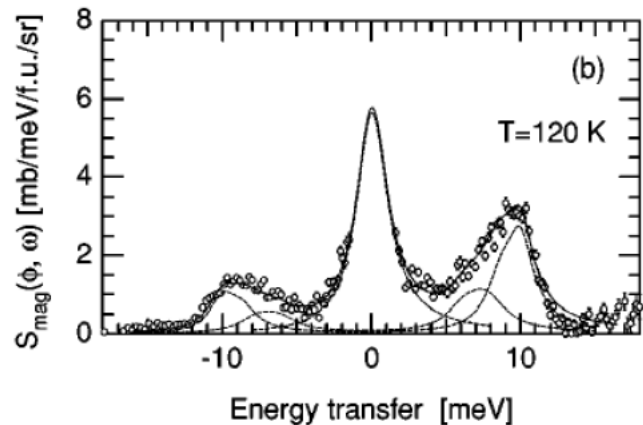
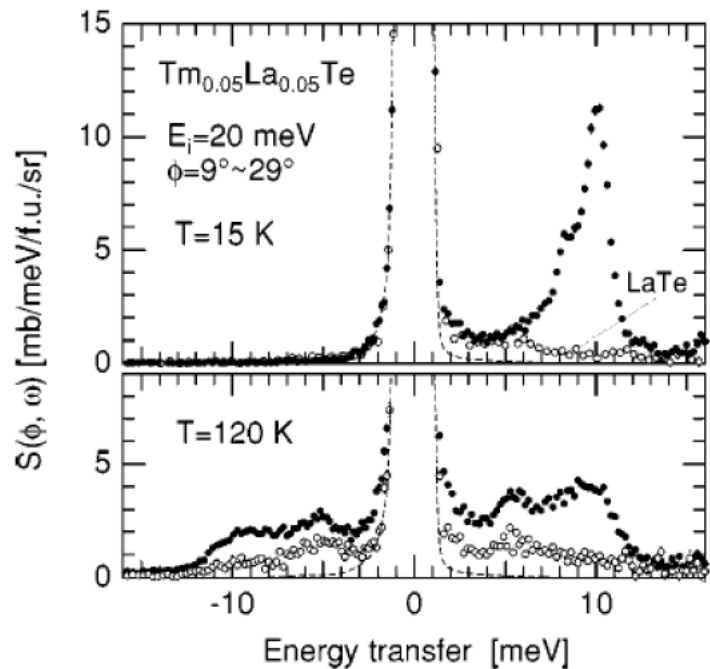
Эксперимент проведен на спектрометре FOCUS (SINQ, PSI) при разрешении  $120 \mu\text{eV}$

# Металлизация системы TmTe при допировании La



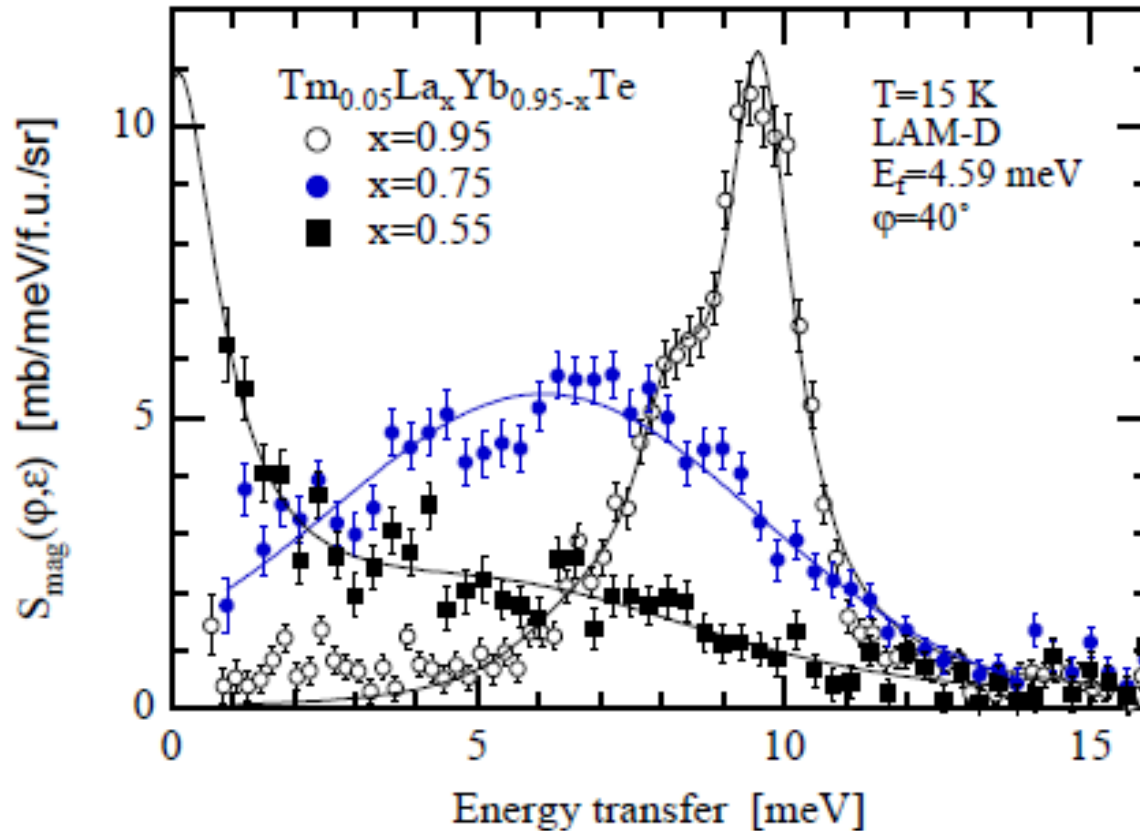
Удобно также допировать смесью  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  при фиксированной концентрации Tm

# Магнитные спектры $Tm(La)Te$



Эксперимент проведен Т. Matsumura на источнике нейтронов ISIS

# Магнитные спектры $Tm(La, Yb)Te$



Эксперимент проведен Т. Matsumura

# Выводы

- достоверно установлено, что основным состоянием  $4f$  мультиплета в  $TmTe$  является кватрет  $\Gamma_8$
- полный масштаб расщепления в КЭП составляет  $0.9 \text{ meV}$ , он в 10-100 раз меньше типичного для диэлектриков
- металлизация  $TmTe$  приводит к увеличению масштаба расщепления вопреки ожиданию уменьшения за счет экранирования зарядов электронами проводимости
- расчет показывает неадекватность модели точечных зарядов для  $TmTe$

# Благодарность коллегам




**J.-M. Mignot (LLB, Saclay)**



**東北大学**  
TOHOKU UNIVERSITY

**T. Matsumura (Tohoku Univ. Sendai)**

The image features a complex 3D molecular model. It includes several clusters of spheres: a group of purple spheres in the upper left, a group of green spheres in the upper right, and a group of brown spheres in the lower left. A large, central structure is composed of blue, textured, teardrop-shaped lobes. A wireframe box containing purple spheres is located in the lower right. The background is a light blue gradient, and a pinkish-purple surface is visible at the bottom.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**