



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-01-18U

А.М. Швайка

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИНІДІВ. ОГЛЯД

ЛЬВІВ

Магнітні властивості актинідів. Огляд

А.М. Швайка

**Анотація.** Проведений порівняльний аналіз різних сполук актинідів [металів, інтерметалідів (системи з важкими ферміонами, гратки Кондо, системи з проміжною валентністю) та діелектриків] на предмет встановлення механізмів формування магнітних моментів, ефективних взаємодій та магнітних властивостей. На основі проведеного аналізу встановлено, що сильний вплив оточення (розщеплення в кристалічному полі,  $sd-f$  гібридизація) приводить до сильної спін-фононної взаємодії і чутливості магнітних властивостей сполук актинідів до структури (тип кристалічної гратки, локальне оточення, дефекти) та можливих типів збуджень (фонони, екситони).

**Magnetic properties of actinides. The review**

A.M. Shvaika

**Abstract.** A comparative analysis of the different actinide compounds [metals, intermetallic compounds (heavy fermion systems, Kondo lattices, mixed valence systems) and dielectrics] with respect to the formation of the magnetic moments, effective interactions and magnetic properties is performed. It is stressed that the strong influence of the environment (crystal electric field splitting,  $sd-f$  hybridization) leads to the strong spin-phonon interaction and sensitivity of the magnetic properties of the actinide compounds to the structure (crystal lattice type, local environment, defects) and different excitations (phonons, excitons, etc.).

**Зміст**

<b>1. Вступ</b>	<b>2</b>
<b>2. Особливості електронної будови актинідів</b>	<b>2</b>
<b>3. Магнітні властивості у металічному стані</b>	<b>6</b>
<b>4. Сполуки урану з кристалічною граткою типу NaCl</b>	<b>8</b>
<b>5. Сполуки нептунію з кристалічною структурою типу NaCl</b>	<b>10</b>
<b>6. Сполуки плутонію з кристалічною структурою типу NaCl</b>	<b>10</b>
<b>7. Тверді розчини та інші сполуки із структурою типу NaCl</b>	<b>11</b>
<b>8. Сполуки актинідів типу <math>AnX_2</math> та <math>AnXY</math></b>	<b>11</b>
<b>9. Сполуки актинідів типу <math>An_3X_4</math></b>	<b>12</b>
<b>10. Інтерметалічні сполуки актинідів</b>	<b>13</b>
<b>11. Оксиди актинідів</b>	<b>17</b>
<b>12. Галіди актинідів</b>	<b>21</b>
<b>13. Висновки</b>	<b>22</b>
<b>Література</b>	<b>23</b>

**Перелік позначень, скорочень**

ЛПВМ	— лавоподібні паливомісні матеріали.
ПВМ	— паливомісні матеріали.
РАВ	— радіоактивні відходи.
КЕП	— кристалічне електричне поле.
АФМ, ФМ	— антиферо- та феромагнітний стані речовини.
ФП	— фазовий перехід.
dHvA	— де Гааз-ван Альфен (de Haas-van Alphen).
RKKY	— взаємодія Рудемана-Кіттеля-Касуї-Йошіди.

$An$	— атом (іон) актиніду.
$E_F$	— енергія Фермі.
$\chi$	— магнітна сприйнятливість.
$T_N$	— температура антиферомагнітного впорядкування.
$\chi_M$	— молярна магнітна сприйнятливість.
$\theta, C$	— постійні в законі Кюрі-Вейса.
$\mu$	— магнітний момент іона (атома).
$\mu_B$	— магнетон Бора.
$\parallel, \perp$	— дана величина відноситься до напряму, паралельному виділеній в кристалі осі, або напряму, перпендикулярному до неї.

**1. Вступ**

Серед проблем, що виникають при вирішенні задач, пов'язаних з переробкою вилучених з об'єкту "Укриття" РАВ, важливою є розділення (сепарація) сполук урану та трансуранових елементів. Технологічною основою такого розділення може бути магнітна сепарація, яка ґрунтуються на аномальних магнітних властивостях ЛПВМ [1].

Оскільки багато сполук актинідів володіють чітко вираженими магнітними властивостями, дуже чутливими до їхньої структури, корисно провести порівняльний аналіз різних сполук актинідів на предмет встановлення механізмів формування магнітних моментів, ефективних взаємодій та магнітних властивостей.

**2. Особливості електронної будови актинідів**

Магнітні властивості актинідів, так само як і перехідних та рідкісноземельних іонів, визначаються наявністю та особливістю будови внутрішніх незаповнених електронних оболонок:  $3d$ ,  $4d$  або  $5d$  для перехідних металів,  $4f$  для рідкісноземельних та  $5f$  для актинідів.

Так, наприклад, для чистих металів  $d$  та  $f$  стани проявляють як локальні так і колективні властивості. Наявність атомного потенціального бар'єру приводить до локалізації  $d$  та  $f$  атомів і зменшує перекриття між оболонками на різних вузлах. Однак значна частина електронної густини є поза межами потенціального бар'єру, що приводить до великих значень кінетичної енергії та широких зон, які є співмірні з ширинами  $s$  та  $p$  зон. Другим фактором, який визначає спектри, є сильне кулонівське відштовхування, яке сильно залежить від числа електронів в межах бар'єру, що приводить до дуже складних розщеплень спектру. Як наслідок, локалізація електронів

незаповнених оболонок зменшується, коли рухатися по періодичній таблиці зліва направо та зверху вниз. Так,  $3d$  електрони більш злокалізовані, ніж  $4d$  і тим більше  $5d$  електрони, що пояснює наявність магнітних впорядкувань, пов'язаних з наявністю чітких локальних моментів, тільки для  $3d$ -металів.

Особливість фізичних явищ у сполуках актинідів зумовлена впливом  $5f$  електронів, які проявляють різні ступені локалізації в різних сполуках, для яких спостерігаються різні випадки зонної поведінки (від повної локалізації до колективізованої). Ступінь локалізації також визначається зовнішніми параметрами, такими як температура та тиск. На відміну від лантанідів, для яких  $4f$  електрони є як правило локалізовані, хвильові функції  $5f$  електронів є більш протяжні і можуть перекриватися, що приводить до формування вузьких  $f$  зон. Крім того, такі  $5f$  зони сильно гібридизуються з  $6d$  та  $7s$  зонами. З іншого боку, для багатьох сполук віддалі між сусідніми атомами актинідів  $\epsilon$ , як правило, більша ніж у чистих металах,  $f$  оболонки перекриваються слабо так що не задовільняється критерій Хілла [2] виникнення колективізованого стану. Однак, навіть при відсутності процесів прямого  $f - f$  переносу, може відбуватися колективізація  $f$  електронів внаслідок гібридизації з зонами іншого походження. Тому поведінка актинідів є проміжною між  $3d$  та  $4f$  сполуками, що приводить до великої різноманіття фізичних властивостей і великої чутливості до малих зовнішніх збурень. *Малі зміни тиску чи хімічного складу можуть приводити до великих змін структури, магнітних чи електронних властивостей.*

В сполуках актинідів спостерігається велика кількість цікавих фізичних ефектів, а саме:

- Переїд Мотта для  $f$  електронів, керований тиском, легуванням, температурою чи магнітним полем.
- Екзотичні магнітні властивості, починаючи від локалізованого магнетизму типу RKKY через фази з редукованим моментом чи колективізованими хвильами спінової густини до немагнітної важкоферміонної поведінки.
- Метамагнітні переходи.
- Незвичайна надпровідність.
- Взаємодії між мультипольними моментами вищого порядку іонів актинідів.

- Дипольний та квадрупольний ефекти Кондо, які приводять до подавлення магнітодипольних та квадрупольних ступеней вільності, відповідно, при низьких температурах за рахунок флюктуацій.

- Сильні магнітопружні ефекти.

Для легких актинідів (від Th до Pu)  $5f$  — електрони формують широкі енергетичні зони і можуть розглядатися як колективізовані, а для актинідів з вищими атомними числами вони є локалізовані, хоча для Am, Cm, Bc та Cf може відбутися делокалізація під тиском [3].

Електронні оболонки  $5f$  елементів мають дуже складну будову термів (див. Табл. 1 [4]) внаслідок сильної спін-орбітальної взаємодії, яка супроводжується значною делокалізацією  $f$  станів. На даний час теоретичні розрахунки структури термів, факторів Ланде, магнітних моментів стикаються із значними труднощами. З другого боку,  $d$  та  $5f$  електрони, на відміну від  $4f$ , є дуже чутливі до кристалічного поля, яке приводить, як мінімум, до подавлення орбітального моменту та руйнування атомних термів та перебудови основного стану, який може бути як синглетний, так і дублетний, триплетний чи більшої кратності з різними магнітними моментами.

Табл. 1. Структура термів  $5f$  оболонок [4].

Конфігурація	Терми	Число станів
$f^1 f^{13}$	$^2F^0$	14
$f^2 f^{12}$	$^1SDGI\ ^3PFH$	91
$f^3 f^{11}$	$^2PDFGHIKL^0\ ^4SDFGI^0$	364
$f^4 f^{10}$	$^1SDFGHIKLN\ ^3PDFGHIKLM\ ^5SDFGI$	1001
$f^5 f^9$	$^2PDFGHIKLMNO^0\ ^4SPDFGHIKLM\ ^6PFH$	2002
$f^6 f^8$	$^1SPDFGHIKLMNQ\ ^3PDFGHIKLMNO$	3003
	$^5SPDFGHIKL\ ^7F\ ^2SPDFGHIKLMNOQ^0$	
$f^7$	$^4SPDFGHIKLMN\ ^6PDFGHI^0\ ^8S^0$	3432

Кристалічне оточення приводить також до сильних ефектів гібридизації  $f$  рівнів (зон), з  $s$ ,  $p$  та  $d$  рівнями (зонами), що є більше ускладнюючою картину. Самоузгоджені зонні розрахунки є складними і дуже чутливими до вибору обмінно-кореляційного потенціалу [5–7].

Згідно розрахунків роботи [5], ширина  $5f$  зон зменшується із зростанням атомного числа від урану (0.4 Ry) до плутонію (0.3 Ry). Електронний спектр урану поблизу рівня Фермі містить  $3d$  зону провідності, яка сильно гібридизована з достатньо широкою  $5f$  зоною.  $5f$  зони для плутонію є набагато плоскіші [5, 8], що вказує на розміщення Ри на границі локалізації  $f$ -електронів. Проведені в [5] релятивістські розрахунки зонної структури важких актинідів (Am, Cm, Bc) показують, що, у порівнянні з легкими актинідами, зростає ширина  $7s$  зони,  $5f$  зони стають достатньо вузькими і плоскими, а також подавляється  $sd$ - $5f$  гібридизація. Тобто відбувається сильна локалізація  $5f$  електронів. Спектр також є дуже чутливим до числа  $f$ -електронів, що свідчить про велику роль внутріятомних кореляцій. Для важких актинідів може відбуватися делокалізація  $5f$  електронів під тиском, що було встановлено при зонних розрахунках [9].

Значна кількість зонних розрахунків для актинідів зумовлена тим, що для більшості актинідів поверхня Фермі практично не досліджена. Відомо тільки, що вона має складну будову з багатьма поверхнями, в тому числі з великими ефективними масами електронів, і що хоча би для легких актинідів  $5f$  електрони є локалізовані і приймають участь у формуванні електронного спектру поблизу рівня Фермі.

В теоретичному плані при побудові теоретичних моделей слід враховувати багато різних процесів, які співмірні за величиною, що робить неможливим створення простих мікроскопічних моделей навіть на якісному рівні. Скоріш за все у більшості випадків такі моделі не можуть бути створені через складну гру між різними мікроскопічними взаємодіями та процесами, а саме: гібридизація  $f$  орбіталей і станів провідності, ефекти кристалічного електричного поля, диполльні та мультипольні (магнітні і електричні) взаємодії типу RKKY та процеси Кондо. Крім того, суттєвий внесок, внаслідок протяжності  $f$  оболонок, вносять фонони, включаючи одноіонний ефект Яна-Теллера, непрямі квадрупольні взаємодії через фонони, а також зонні стани між збудженнями кристалічного поля та фононами. Тому, як наслідок, теоретичні моделі є напівкількісні і, як правило, трактують  $5f$  електрони або локалізованими чи колективізованими. Тут слід відмітити, що за виключенням окремих випадків, наприклад  $\text{UO}_2$ , буває дуже важко встановити з експерименту ступінь локалізації  $5f$  електронів (як правило для цього проводять виміри магнітної ентропії, сприйнятливості, магнітного формфактору пружного розсіяння нейtronів, анігіляція позитронів, ефекту де Гааза-ван Альфена, фото-електронної спектроскопії). Більше того, можливі випадки

коли для тих самих сполук одні експерименти свідчать про локалізований характер  $5f$  електронів, а інші — про колективізований.

Табл. 2. Типові енергії різних взаємодій, які характеризують локалізований магнетизм для іонів з незаповненими  $3d$ ,  $4f$  та  $5f$  оболонками [10].

Взаємодія	$3d$ (меВ)	$4f$ (меВ)	$5f$ (меВ)
Кулонівська	1000–10000	1000–10000	1000–10000
Спін-орбітальна	10–100	100	300
Кристалічне поле	1000	10	100
Обмінна	100	1	10

Як правило в сполуках актинідів спостерігаються складні магнітні структури. Наприклад, дуже часто спостерігають магнітні структури, які задаються декількома хвильовими векторами  $\mathbf{k}$  (прикладами є монопніктіди або  $\text{UO}_2$ ). Стійкість багатовекторної структури забезпечується сильною анізотропією та наявністю квадрупольних взаємодій. Складна природа обмінних взаємодій може приводити до появи неспівмірних магнітних структур типу одномірних хвиль модуляції (гелікоїдальні структури як правило подавлюються сильною анізотропією).

Найбільш поширеним співмірними антиферомагнітними структурами є АФ-I ( $\mathbf{k} = [001]$ ), АФ-II ( $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ) та АФ-ІА ( $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}00]$ ).

### 3. Магнітні властивості у металічному стані

У металічному стані легкі актиніди з делокалізованими  $5f$  електронами мають кристалічну структуру, подібну до  $d$  металів, але з набагато складнішими фазовими діаграмами. Наприклад, плутоній володіє найбільшою кількістю кристалічних модифікацій серед елементів періодичної системи елементів. Структура важких актинідів (починаючи з америцію) нагадує структуру лантаноїдів. Розрахунки стійкості кристалічної гратки, рівноважного об'єму та модулів пружності для легких актинідів Th, Ru, U проводилися в роботі [11]. Пітому теплоємність при високих температурах містить до 10% електронної складової.

Магнітні властивості металів ряду актинідів визначаються ступенем локалізації  $5f$  електронів, яка зростає з ростом атомного числа.

Легкі актиніди (Th, Pu, U) володіють звичайним паулівським парамагнетизмом і описуються моделями, де колективізовані  $5f$  електрони утворюють широкі зони.

Нептуній та плутоній, подібно до Pt і Pd, володіють майже феромагнітними властивостями. Їхня магнітна сприйнятливість володіє немонотонною температурною залежністю при низьких температурах, і значний, типу  $T^2$ , внесок від спінових флуктуацій у провідність та підвищення питомої теплоємності. Магнітна сприйнятливість америцию, яка є відносно великою, слабо залежить від температури і скоріше всього проявляє ван Флеківський парамагнетизм.

Для Cm, Bc та Cf (інші важкі актиніди не досліджувалися) при високих температурах спрваджується закон Кюрі-Вейса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

а ефективні магнітні моменти

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} \quad (2)$$

узгоджуються з моментами для відповідних трьох валентних іонів [12], що свідчить про застосовність схеми взаємодії Рассела-Сандерса. Встановлено також сильну чутливість магнітних властивостей до типу кристалічної гратки. Так, згідно даних нейтронних досліджень, подвійна hcp структура  $\alpha$ -кюрію впорядковується антиферомагнітно нижче 50 К, тоді як метастабільна fcc структура  $\beta$ -кюрію володіє нижче 205 К скінченним магнітним моментом на сичення  $0.4\mu_B$  і скоріше за все є феромагнітною. Іншими прикладами є  $\alpha$ -Bc, який є антиферомагнетиком з  $T_N = 22 \div 34$  К, та  $\alpha$ -Cf, який, за одними даними, є АФМ з  $T_N \sim 60$  К та ФМ з  $T_c \sim 32$  К [13], а за іншими [14] — ФМ з  $\mu_0 = 6.1\mu_B$  та  $T_c \sim 51$  К. З другого боку не спостерігається ніяких магнітних впорядкувань для кубічних модифікацій  $\beta$ -Bc та  $\beta$ -Cf.

Кількісна теорія магнітних структур в актинідах розроблена ще недостатньо, оскільки сильна спін-орбітальна взаємодія приводить до сильного орбітального внеску у магнітні властивості. Так, релятивістські зонні розрахунки для  $\delta$ -Pu [15] дають наступні значення магнітних моментів (в  $\mu_B$ ):  $\mu_S = 5.5$ ,  $\mu_L = -2.4$ ,  $\mu_J = \mu_S + \mu_L = 2.1$ , тоді як експериментальне значення для  $\mu_J$  є порядку  $1\mu_B$ . Крім того, спін-орбітальна взаємодія для деяких сполук актинідів (fcc-Pu, UGe<sub>3</sub>, URh<sub>3</sub>) може приводити у зовнішньому магнітному полі до антипаралельної орієнтації спінового моменту та паралельної орбітального [16].

#### 4. Сполуки урану з кристалічною граткою типу NaCl

Сполуки актинідів з граткою типу NaCl мають загальну формулу  $AnX$ , де  $An$  — атом актиніду, а  $X=N$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $Te$ ,  $C$ . Ці сполуки мають просту структуру, але володіють різноманітними магнітними властивостями. Всі монопніктіди урану UN, UP, UAs, USb та UBi є антиферомагнетиками, тоді як моногалькогеніди урану US, USe та UTe є феромагнетиками. Для UC не спостерігається виникнення далекого магнітного порядку.

Незважаючи на велику кількість досліджень, магнітні властивості цих сполук не є до кінця зрозумілими.

Дослідження дифракції нейтронів у магнітному полі монокристалів монофосфіду урану UP [17, 18] вказують на виникнення антиферомагнітного впорядкування типу  $1k$ -І (+ – + –) нижче  $T_N \approx 122$  К з магнітним моментом  $1.7\mu_B$  при  $T = 77$  К. При  $T_0 \approx 22.5$  К спостерігається перехід у фазу  $2k$ -І зі стрибком магнітного моменту з  $1.70\mu_B$  до  $1.90\mu_B$  та зміною його орієнтації з  $\langle 001 \rangle$  на  $\langle 110 \rangle$ . Подібну поведінку проявляє ізоструктурний моноарсенід урану UAs [19], але тепер  $2k$  фаза є типу IA (+ + – –) [20]. Фазові переходи відбуваються при  $T_N \approx 124$  К до  $1k$ -І структури та  $T_0 \approx 63$  К до  $2k$  структури зі стрибком магнітного моменту при  $T_0$  від  $1.92\mu_B$  до  $2.24\mu_B$ . Також проводилися експерименти з магнітного розсіяння рентгенівських променів [21, 22]. Це дозволило розділити спінові та орбітальні внески у магнітний момент, відношення яких виявилося близьким до значення для вільного іона у  $5f^3$  конфігурації, що свідчить про локалізацію електронів у UAs.

Моноантимонід урану USb проявляє зовсім відмінні властивості і впорядковується у  $3k$ -І структуру з орієнтацією моментів вздовж напрямку  $\langle 111 \rangle$  при 213 К. Унікальність USb проявляється також у існуванні спінових хвиль при низьких температурах з аномальними температурними залежностями їх енергії та затухання [23], що також свідчить про локалізований магнетизм.

Для опису магнітної поведінки UP, UAs та USb була запропонована модель [24] двохіонної взаємодії опосередкованої через гібридизацію, яка перемішує іонні та зонні хвильові функції. Цей підхід ґрунтуються на переході від гібридизаційного члена

$$H_{mix} = \sum_{\mathbf{k}m} (V_{\mathbf{k}m} b_{\mathbf{k}m}^+ c_m + V_{\mathbf{k}m}^* c_m^+ b_{\mathbf{k}m}), \quad (3)$$

де  $c_m$ ,  $b_{\mathbf{k}m}$  є електронні оператори для іонних та зонних станів, від-

повідно, шляхом перетворення Шріффера-Вольфа до гамільтоніану з обмінною взаємодією типу Когбліна-Шріффера (Cogblin-Shrieffer) між різними мультипольними моментами  $f$  оболонки. Далі у другому порядку теорії збурень отримують ефективну взаємодію між вузлами  $i$  та  $j$  у вигляді

$$H_{ij} = -E_{ij} \sum_{\mu\nu\epsilon\sigma} J_{\mu\nu}^{\epsilon\sigma}(\theta, \varphi)_{ij} L_{\mu\nu}^{(i)} L_{\epsilon\sigma}^{(j)}, \quad (4)$$

де  $\mu, \nu, \epsilon, \sigma$  — магнітні квантові числа для іонних станів,  $L_{\mu\nu}^{(i)}$  — стандартний базисний оператор для іона у вузлі  $i$  [25],  $J_{\mu\nu}^{\epsilon\sigma}(\theta, \varphi)_{ij}$  — певна функція кутів, які задають орієнтацію осі, що з'єднує вузли  $i$  та  $j$ , а  $E_{ij}$  — функція відстані між вузлами  $i$  та  $j$ , яка розглядається як феноменологічний параметр. Гамільтоніан  $H_{ij}$  описує взаємодію між магнітними та електричними мультиполями довільного, кінематично дозволеного типу. Додатково ще включають малу ізотропну гайзенбергівську взаємодію та кристалічне поле. Проведені дослідження даної моделі у наближенні середнього поля відтворили спостережувані магнітні структури у UP та USb, де багатовекторна структура пояснюється конкуренцією між одноіонною анізотропією зумовленою кристалічним полем та анізотропною обмінною взаємодією. Однак дана модель не може пояснити фазовий перехід між двома магнітновпорядкованими фазами.

Мононітрид урану UN, як і UP та UAs, при  $T_N = 53$  К впорядковується антиферомагнітно зі структурою 1k-I [17]. Однак, фазовий перехід в UN є другого роду. Крім того, в UN  $f$  електрони є колективизовані: віддаль U-U є близька до значення 3.5 Å критерія Хілла [2] появи магнетизму в сполуках урану, що також підтверджується малим значенням магнітного момента  $\mu_0 = 0.75\mu_B$ , яке є далеко від значень 2 – 3  $\mu_B$  типових для інших пніктідів та халькогенідів урану. Тому вважається, що UN є прикладом систем з вузькими зонами сильнокорельзованих колективізованих  $5f$  електронів.

Феромагнітні моногалькогеніди урану US, USe та UTe є напівметалами з температурами впорядкувань  $T_c = 180$  К, 160 К та 108 К і моментами 1.5, 2.0 та  $2.2\mu_B$ , відповідно. Серед вражаючих властивостей цих сполук є дуже велике значення константи анізотропії (US має найбільше значення серед кубічних кристалів [26, 27]) внаслідок чого напрямок  $\langle 111 \rangle$  є віссю легкого намагнічення. Також припускається, що ці моногалькогеніди урану є прикладами систем зі змінною валентністю [17].

Карбід урану UC має аніони малого радіусу, іони урану розміщені близько. Тому для UC не спостерігається ніякого магнітного

впорядкування внаслідок сильної делокалізації  $f$  електронів.

## 5. Сполуки нептунію з кристалічною структурою типу NaCl

При зростанні атомного числа в групі актинідів  $5f$  електрони стають все більше локалізованими. Але не дивлячись на це, сполуки нептунію володіють дуже різноманітною магнітною поведінкою.

Арсенід нептунію NpAs є одним з прикладів [28–30]. При температурах нижче  $T_N = 173$  К NpAs впорядковується у неспівмірну фазу з  $\mathbf{k} = [00k]$ ,  $k = 0.233$ . При  $T_k = 158$  К відбувається фазовий перехід у співмірну фазу з  $k = \frac{1}{4}$ , а при  $T_0 \approx 140$  К — фазовий перехід першого роду у фазу з  $k = 1$  з трьохвекторною ( $3\mathbf{k}$ ) структурою. При  $T = 4.2$  К  $\mu = 2.48\mu_B$ . Перехід при  $T_0$  скоріше за все супроводжується локалізацією електронів.

Для важких пніктідів Nr локалізація електронів є сильнішою. Так актимонід нептунію впорядковується при  $T_N \approx 200$  К у  $3\mathbf{k}$ -І АФ структуру як і USb та NpAs [31] з магнітним моментом іонів Nr  $2.56 \pm 0.1\mu_B$  при  $4.2$  К і має місце сильна гібридизація  $5f$  електронів з  $p$  станами аніонів. Ступінь локалізації є вищим у NpSb ніж у NpAs.

Фосфат нептунію NpP впорядковується у неспівмірну АФ фазу з магнітними моментами паралельними до вектора модуляції  $[0, 0, 0.36]$ .  $T_N = 130$  К для полікристалічних зразків і  $T_N = 119$  К для малих монокристалів [32]. Причина такої великої різниці температур є до сих пір не зрозумілою. При  $T_S = 74$  К структура типу NaCl знає тетрагональної деформації і спінова структура стає співмірною з періодом рівним трьом постійним граткам. Значення  $T_S$  є одинакове як для монокристалів, так і полікристалів. Момент насилення дорівнює  $2.2\mu_B$ . Магнітна сприйнятливість  $\chi(T)$  в парамагнітному стані задовільняє закон Кюрі-Вейса з ефективним моментом  $2.2\mu_B$ , що є близько до значення для вільного іона  $2.87\mu_B$ .

## 6. Сполуки плутонію з кристалічною структурою типу NaCl

Пніктіди плутонію є як у парамагнітному так і впорядкованому магнітному стані з малими у порівнянні зі сполуками U та Nr магнітними моментами. Основним станом  $\text{Pu}^{3+}$  може бути  $\Gamma_7$  дублет (з моментом  $\mu \approx 0.34\mu_B$ ) або  $\Gamma_8$  квартет (з  $\mu \approx 0.76\mu_B$ ). Оскільки спостережувані моменти лежать в діапазоні між 0.5 та  $0.75\mu_B$ , то більш

імовірно реалізується квартет.

Антимонід плутонію  $\text{PuSb}$  впорядковується у неспівмірну антиферомагнітну фазу з хвильовим вектором  $[00k]$ , де  $k$  змінюється в межах від  $k = 0.13$  при  $T_N = 85$  К до  $k = 0.090$  при  $T_{IC} = 67$  К [33]. При накладанні слабого магнітного поля у малому температурному інтервалі появляється співмірна фаза з  $k = \frac{1}{8}$  замість неспівмірної.

Фосфід  $\text{PuP}$  та арсенід  $\text{PuAs}$  плутонію є феромагнетиками з  $T_c = 126$  К та 125 К, відповідно [33, 34].

Вісмутід плутонію  $\text{PuBi}$  є єдиною сполукою серед актинідів з довгоперіодичною  $\mathbf{k} = [0, 0, \frac{3}{13}]$  антиферомагнітною структурою, яка існує при всіх температурах нижче  $T_N = 58$  К.

Моногалькогеніди плутонію  $\text{PuS}$ ,  $\text{PuSe}$  та  $\text{PuTe}$  володіють подібною поведінкою магнітної сприйнятливості та електричного опору [35, 36], зокрема їхня магнітна сприйнятливість є майже температурно незалежна з поступовим зростанням нижче 50К, що зумовлено скоріш за все наявністю домішок  $\text{U}^{3+}$ . Дані сполуки є напівпровідниками з малою енергетичною щілиною.

## 7. Тверді розчини та інші сполуки із структурою типу $\text{NaCl}$

Пніктіди та халькогеніди актинідів утворюють тверді розчини одні з другими зі збереженням структури типу  $\text{NaCl}$ , які характеризуються дуже широким спектром властивостей зумовленим як особливостями фізичних властивостей складових компонент, так і наявністю безпорядку. Їхні фазові діаграми є дуже складні і багаті, з наявністю фаз з різними магнітними порядками. Огляд їх властивостей можна знайти в роботі [10].

## 8. Сполуки актинідів типу $AnX_2$ та $AnXY$

Ця група сполук складається з іонів актинідів  $An$  та елементів X та Y з груп VA та VIA періодичної таблиці елементів. Більшість цих сполук мають тетрагональну кристалічну структуру [17, 37].

Дипніктіди урану  $UX_2$  (X=P, As, Sb, Bi) є антиферомагнетиками з відносно високими температурами Нееля вище 200 К [38]. Великі значення магнітних моментів у парамагнітному та впорядкованому станах вказують на наявність локалізованих електронів. Малі значення магнітної ентропії вказують на те, що найнижчі стани є синглети (конфігурація  $5f^2$ ), а магнітні моменти є індуктованими. Самі магнітні моменти у впорядкованій фазі є немонотонними функціями

мас аніонів:  $\mu = 2.0, 1.61, 1.68, 2.1\mu_B$  для X=P, As, Sb та Bi, відповідно. Те саме стосується температури впорядкування:  $T_N = 203, 283, 206, 183$  К, відповідно. Зміна магнітних властивостей визначається комбінованим впливом як зміни величини обмінної взаємодії так і кристалічного електричного поля, причому достатньо враховувати три найнижчі розміщені рівні [39].

Діарсенід нептунію  $\text{NpAs}_2$  впорядковується антиферомагнітно нижче  $T_N = 52$  К і феромагнітно нижче 18 К [40, 41].

Пніктогалькогеніди урану  $UZX$ , де Z=P, As, Sb та X=S, Se, Te є металічними тетрагональними сполуками з достатньо локалізованими  $f$  електронами у  $5f^2$  конфігурації. Їхні властивості приведені у підсумковій таблиці 4 [42–45]. Основним механізмом появи магнітного впорядкування в  $UXY$  сполуках вважають надобмінну взаємодію, але слід також враховувати непряму взаємодію через електрони провідності типу RKKY.

Оксидогалькогеніди урану  $UOS$  та  $UOSe$  є напівпровідниками з тетрагональною кристалічною структурою і стають антиферомагнетиками при низьких температурах [46] з максимумом сприйнятливості для  $UOSe$  при 75 К. Температури фазового переходу для відповідних сполук нептунію є набагато менші: 4.2 К для  $\text{NpOS}$  та 11 К для  $\text{NpOSe}$ . Всі ці сполуки характеризуються сильною анізотропією обмінної взаємодії.

## 9. Сполуки актинідів типу $An_3X_4$

Сполуки  $An_3X_4$ , де X=P, As, Sb, Bi або S, Se, Te є металами з гранецентрованою кубічною структурою типу  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , елементарна комірка містить чотири формульні одиниці. Точкова симетрія для іонів актинідів є тетрагональною  $S_4$ , що приводить до наявності семи незалежних параметрів кристалічного електричного поля [47].

Сполуки урану  $U_3X_4$ , а також  $\text{Np}_3\text{As}_4$  є феромагнетиками, але в літературі є великі протиріччя щодо типу магнітного порядку і величини температури переходу для  $U_3\text{Se}_4$  та  $U_3\text{Te}_4$  [17, 37].  $\text{Pu}_3\text{S}_4$  є антиферомагнетиком з  $T_N = 10$  К [48]. Для  $\text{Am}_3\text{Se}_4$  та  $\text{Am}_3\text{Te}_4$  не спостерігається ніякого магнітного впорядкування аж до гелієвих температур 4.2 К. Для інших сполук сімейства  $An_3X_4$  немає достатніх даних щодо магнітної структури.

Спільною рисою більшості сполук  $U_3X_4$  є неколінеарність їх магнітних структур і надзвичайно велика магніто-кристалічна анізотропія [47, 49, 50] причому магнітні моменти не орієнтуються вздовж осі легкого намагнічення  $\langle 111 \rangle$ .

Як правило, в теоретичному плані магнітні властивості сполук  $U_3X_4$  досліджують використовуючи спрощені моделі з локалізованими спінами  $S = 1$  з врахуванням кристалічного електричного поля та обмінної анізотропії, яка виникає внаслідок переміщення  $p$  та  $f$  станів [51].

## 10. Інтерметалічні сполуки актинідів

Інтерметалічні сполуки актинідів викликають особливий інтерес своїми фізичними властивостями, наявністю екзотичних фаз і часто об'єднують в окрему групу, т.зв. сполуки з важкими ферміонами. Як правило такі сполуки характеризуються сильною гібридизацією  $f$  станів з зонними станами, зарядовими флуктуаціями, одноіонними та гратковими флуктуаціями Кондо магнітодиполів чи електричних квадруполів, короткосяжними кореляціями. Всі вони є як правило металами, магнітні впорядкування виникають при дуже низьких температурах і характеризуються малими магнітними моментами (див. підсумкову таблицю 4).

Інтерметалічні та діелектричні сполуки актинідів демонструють багату картину магнітних властивостей. Згідно критерію Хілла [2], границя, коли припиняється перекриття  $f - f$  орбіталей і починається формування магнітних моментів, є на достатньо великих віддалях між іонами актинідів порядку  $3.25 \div 3.50 \text{ \AA}$ .

$4f$  та  $5f$  сполуки з аномальними електронними властивостями можна розділити на

- важко-ферміонні системи;
- гратки Кондо;
- системи з проміжною валентністю;
- діелектричні системи зі складними обмінними взаємодіями.

Важко-ферміонні системи володіють цілим рядом екзотичних властивостей:

- Величезні значення ефективних мас електрона.
- Велика лінійна питома теплоємність. Досягається граничне значення  $\gamma = 400 \text{ мДж/моль \text{K}^2}$ .
- Велике значення парамагнітної сприйнятливості при низьких температурах і великий коефіцієнт при  $T^2$  питомого опору.

- Незвичайна надпровідність в  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ , яка характеризується анізотропним спарюванням та співіснує з антиферомагнітним впорядкуванням [52, 53].

Властивості “класичних” важкоферміонних систем  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ ,  $U_2Zn_{17}$ ,  $UCd_{11}$  детально розглядаються в огляді [54]. Дані з електронної питомої теплоємності та магнітних властивостей деяких аномальних сполук на основі актинідів приведені в Табл. 3 (див. також огляди [55–59]).

Табл. 3. Електронна питома теплоємність та магнітні характеристики (парамагнітна сприйнятливість  $\chi(0)$ , точка Неля  $T_N$  або Кюрі  $T_c$  (в дужках), магнітний момент в основному стані  $M_s$ , парамагнітна температура Кюрі  $\theta$ ) для деяких аномальних сполук актинідів (важкоферміонні системи, гратки Кондо та системи з проміжною валентністю) [60].

	$\gamma$ mJ/mol K <sup>2</sup>	$\chi(0)10^{-3}$ emu/mol	$T_N(T_c)$ K	$M_s$ $\mu\text{K}$	$-\theta$	Посилання
$UPt_3$	450	7	5.0	0.02	200	[61]
$URu_2Si_2$	180		17.5	0.03	65	[62, 63]
$UBe_{13}$	1100	15			53–70	[54, 64, 65]
$UZn_{8.5}$	535	12.5	9.7	0.8	105	[54, 63, 66]
$UCd_{11}$	800	45	5.0		23	[54, 63]
$UAgCu_4$	310		18			[56, 67]
$UNiAl$	164		19	0.8		[68]
$UNi_2Al_3$			5.2	0.24		[69]
$UPd_2Al_3$	150		14	0.85	47	[69]
$UPdIn$	280		20			[70, 71]
$U_2PtSi_3$	400		(8)			[72]
$NpBe_{13}$	900	56	3.4		42	[53]
$NpAl_2$	193		(57)			[73]

В теоретичному плані найпростішою моделлю до опису систем з важкими ферміонами є  $s - f$  обмінна модель. На відміну від систем з сильними хаббардівськими кореляціями, гола взаємодія між носіями струму та локалізованими моментами, яка приводить до аномальної поведінки, є достатньо слабою. Однак, внаслідок резонансного характеру  $s - f$  розсіяння поблизу рівня Фермі, ефективна взаємодія в багатоелектронній системі стає дуже великою.

Системи зі змінною (проміжною) валентністю характеризуються дробовим (не цілим) числом  $f$ -електронів на один атом. Це може спостерігатися, коли дві різні конфігурації  $5f^n(6d7s)^m$  та  $5f^{n-1}(6d7s)^{m+1}$  є майже вироджені (мають дуже близькі енергії), що приводить до сильних міжконфігураційних флуктуацій.  $5f$  іони в сполуках актинідів проявляють велику різноманітність валентних станів: від  $1+$  до  $7+$  [12], але внаслідок сильної гібридизації флуктуації валентності є дуже швидкими.

Експериментальні дослідження останніх років переконливо показують, що магнітне впорядкування і значні спінові флуктуації є широко розповсюдженою серед важкоферміонних систем і інших аномальних  $5f$  сполук, які розглядаються як концентровані Кондо системи. “Кондо” магнетики характеризуються наступними властивостями:

- Логарифмічна температурна залежність питомого опору при  $T > T_K$ .
- Мале значення магнітної ентропії у точці впорядкування в порівнянні з  $R \ln(2S + 1)$  як для звичайних магнетиків з локалізованими моментами, яке пов’язане з подавленням питомої магнітної теплоємності внаслідок ефекту Кондо.
- Магнітний момент впорядкування  $M_s$  є малий у порівнянні з високотемпературним моментом, який визначається з постійної Кюрі (2) і близький до іонних значень. Це нагадує поведінку магнетиків зі слабою провідністю.
- Парамагнітна температура Кюрі  $\theta$  є як правило від’ємна (навіть для феромагнетиків) і по модулю перевищує значення температури магнітного впорядкування. Це є наслідком сильного одновузлового внеску Кондо у парамагнітну сприйнятливість ( $\chi(T = 0) \approx \frac{1}{T_K}$ ).

Для чистих важкоферміонних систем ситуація є ще складнішою. Існують однозначні вказівки на існування антиферомагнетизму в  $UCd_{11}$  та  $U_2Zn_{17}$  [54]. Для  $UPt_3$  та  $URu_2Si_2$  магнітний момент складає  $M_s \cong 2 \div 3 \cdot 10^{-2} \mu_B$  [61–63]. В загальному, характерною рисою важкоферміонних систем є висока чутливість  $M_s$  до зовнішніх чинників, як тиск та легування малою кількістю домішок. Наприклад,  $UBe_{13}$  стає АФМ з великим  $M_s$  при тиску  $P > 23$  кбар; магнітний момент в  $UPt_3$  зростає до значень порядку  $1\mu_B$  при заміщенні 5% Pt

на Pd, або 5% U на Th [75]. Ряд важкоферміонних систем демонструють метамагнітний перехід у слабких полях із різким зростанням величини магнітних моментів [76].

Як правило, для сполук на основі урану багато аномалій можна пояснити на основі квадрупольного (двохканального) сценарію Кондо. Але пояснення деяких ефектів можливе тільки при суттєвому врахуванні збуджених рівнів кристалічного електричного поля.

$U_3Cu_4Si_4$  та  $U_3Cu_4Ge_4$  володіють орторомбічною кристалічною структурою типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  [77].  $U_3Cu_4Si_4$  є АМФ з  $T_N = 135$  К, тоді як  $U_3Cu_4Ge_4$  є ФМ з  $T_c = 67$  К. Для обох сполук магнітна сприйнятливість задовільняє модифікований закон Кюрі-Вейса (1) з параметрами:  $\chi_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}$  е.м.у./мole,  $\theta = 71$  К,  $\mu_{eff} = 3.05 \mu_B$ /атом U для  $U_3Cu_4Si_4$  та  $\chi_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  е.м.у./мole,  $\theta = 74$  К, та  $\mu_{eff} = 2.72 \mu_B$ /атом U для  $U_3Cu_4Ge_4$ . Провідність має напівметалічний характер, але якщо для  $U_3Cu_4Si_4$  основний внесок дає розсіяння на спінових хвилях, то для  $U_3Cu_4Ge_4$  суттєвим є Кондо механізм.

$U_2NiSi_3$  володіє гексагональною структурою типу  $AlB_2$  і зазнає ФМ ФП з  $T_c = 25$  К [78]. Магнітна сприйнятливість є сильно анізотропна:  $\mu_{eff} = 3.05 \mu_B$ /атом U, але  $\theta_\perp = 6$  К, а  $\theta_\parallel = -70$  К. При  $T < T_c$  має місце дальний ФМ порядок з  $\mu_\perp = 0.6 \mu_B$ /атом U.

$UNi_4B$  володіє гексагональною кристалічною структурою типу  $CaCu_5$  і є АФМ з  $T_N = 20$  К та  $\mu_S = 1.2 \mu_B$ /атом U [79].

У сполуці  $U_2PtSi_3$  випадковий розподіл атомів Pt та Si приводить до випадково фрустрованої обмінної взаємодії U-U через  $5f(U)$ – $5d(Pt)$  гібридизацію з утворенням спінового скла. Також спостерігається важкоферміонна поведінка [80].

Потрійні сполуки і тверді розчини  $U(M, M')_2X_2$ , де  $M, M' = Co, Ni, Cu$ , а  $X = Si, Ge$  з об’ємоцентрованою тетрагональною структурою характеризуються великим різноманіттям магнітних структур з  $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$ . Магнітний момент  $\mu = 1.5 \div 2.2 \mu_B$  зосереджений тільки на атомах урану. Внаслідок сильної спін-орбітальної взаємодії в  $5f$  оболонках і  $5f$ - $6d$  гібридизації відбувається делокалізація  $5f$  електронів і формування великих значень магнітного обміну через  $(M, M')$  атоми, що приводить до ФМ взаємодії у площинах. Між площинами є далекодіюча RKKY взаємодія. Деякі сполуки з  $X = Ge$  і примітивною тетрагональною структурою є немагнітні [81].

$UNiSi_2$  з орторомбічною структурою є прикладом ФМ, з  $T_c = 95$  К, гратки Кондо з добре злокалізованими  $5f$  електронами. Для парамагнітної сприйнятливості (1) отримано значення:  $\chi_0 = 1.45 \cdot 10^{-3}$  е.м.у./мole,  $\theta = 94.1$  К,  $\mu_{eff} = 1.9 \mu_B$ /атом U, що є набагато менше, внаслідок ефекту Кондо, від значень  $3.58 \mu_B$  та  $3.64 \mu_B$  для  $U^{4+}$

та  $U^{3+}$ , відповідно [82].

Для тетрагональних структур  $U_2T_2M$  ( $T=$ Ni, Rh, Pd, Ir, Pt та  $M=$ In, Sn) спостерігається велике різноманіття магнітних властивостей:

- насичений парамагнетизм для  $U_2Co_2In$ ,  $U_2Ru_2Sn$
- спінові флюктуації для  $U_2Co_2Sn$ ,  $U_2Rh_2In$
- далекодіючий АФМ для  $U_2Ni_2M$
- важкоферміонна поведінка для  $U_2Pt_2In$

Для цих сполук віддаль U-U вздовж осі  $c$  є більша за критичне значення Хілла, тобто  $5f$  електрони сильно злокалізовані, але має місце сильна  $5f - d$  гібридизація, яка приводить до ефекту Кондо або обмінної взаємодії типу RKKY. Конкуренція між механізмами Кондо та RKKY приводить до великого різноманіття основного стану від АФ до немагнітного Кондо металу [83].

Цікавими є властивості карбідів  $U_2TC_2$  ( $T=$ Ru, Os, Rh, Ir, Pt) з об'ємоцентрованою тетрагональною структурою. Якщо сполуки з Ru та Os володіють великою парамагнітною сприйнятливістю (в 10 раз більшою від паулівського парамагнетизму) слабо залежного від температури, що є типово для уранових сполук із флюктуацією (зміною) валентності, то сполуки з Rh, Ir та Pt володіють сильним температурно-залежним парамагнетизмом від локалізованих на комплексах C-T-C неспарених спінів без усякого внеску у магнітні властивості від урану [84].

Як правило важкоферміонні сполуки мають металічний основний стан і класифікуються як концентровані Кондо системи або гратки Кондо. Однак існує цілий ряд прикладів діелектричних граток Кондо з малою енергетичною щілиною (порядку декілька Кельвінів). Формування діелектричного стану в них відбувається за рахунок коherentного розсіяння Кондо з перетворенням резонанса Абрикосова-Сугла у вузьку, багатоелектронну за своєю природою, щілину (псевдощілину) порядку температури Кондо  $T_K$  з формуванням відповідних піків на густині станів поблизу рівня Фермі, який зміщається поза межі щілини. Така картина енергетичного спектру підтверджується даними ГЧ спектроскопії [85].

## 11. Оксиди актинідів

Оксиди актинідів включають велике число різних сполук, які відповідають різним ступеням окислення іонів актинідів. Так для урану

відомі  $UO_2$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_3$ . Але найбільш дослідженими є діоксиди.

Діоксиди актинідів є діелектриками з кубічною структурою типу  $CaF_2$ . Їхня зонна картина є типовою для ізоляторів і включає заповнену валентну зону утворену з  $2p$  орбіталей кисню та пусту зону провідності, утворену  $3d$  та  $7s$  орбіталями актинідів.  $5f$  стани розміщені в енергетичній щілині.Хоча  $f$  орбіталі не утворюють  $5f$  зон, але можлива їх гібридизація з іншими орбіталями, зокрема  $p$  орбіталями, причому вважається, що така гібридизація не впливає на магнітні властивості цих сполук [86, 87].

Хоча діоксиди актинідів є діелектриками з добре локалізованими  $5f$  електронами, прості теоретичні моделі кристалічного поля не можуть адекватно описати їхні магнітні властивості. В дійсності ці сполуки проявляють складну гру внесків кристалічного поля, обмінних, магнітно-пружних та квадрупольних взаємодій, що до сих пір не дозволяє досягнути задовільного розуміння їхніх властивостей.

Серед діелектричних сполук актинідів найбільш дослідженим є діоксид урану  $UO_2$ , який, як вважається, є чотирьохпідгратковим антиферомагнетиком з температурою Неселя  $T_N = 30.8 \div 0.3$  К та магнітним моментом  $\mu_0 = 1.74 \div 0.02 \mu_B$  (фазовий перехід першого роду з парамагнітної у поперечну АФ-І структуру) [88]. Саме ці уявлення про магнітне впорядкування в  $UO_2$  покладені в основу теорії [89], яка пов'язує його з обміном вищої степені за спіном.

Під дією кристалічного поля  $(2J + 1)$ -кратно вироджений рівень  $f$  іона розщеплюється на компоненти меншої кратності. Якщо найнижча компонента віддалена достатньо широкою щілиною від інших, то магнітні властивості системи визначаються тільки цим мультиплетом з ефективним спіном  $S$  та кратністю  $2S + 1$  [90].

В  $UO_2$  іон урану містить два  $f$  електрони в стані  $^3H_4$ , який під дією кристалічного поля розщеплюється і вважається, що найнижчий стан є триплетний ( $S = 1$ ), причому в одному з цих станів середнє значення  $J^z = 0$ , а для двох інших — одинакові по модулю, але протилежні за знаком. Відповідно в [91], виходячи з моделі надобміну Андерсона [92], було отримано ефективний магнітний гамільтоніан

$$H_{12} = -J_1 (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) - J_2 (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)^2 - J_3 \left[ (S_1^x S_2^x)^2 + (S_1^y S_2^y)^2 + (S_1^z S_2^z)^2 \right] \quad (5)$$

Принциповим моментом даного розрахунку є співмірність величин білінійного та біквадратного обміну:  $J_1 = -1.26$  у.о.,  $J_2 = -0.34$  у.о.,  $J_3 = 0.003$  у.о., хоча дана дуже спрощена модель дає занижені значення анізотропного обміну  $J_3$ .

Слід відміти, що невизначеність у нейтронографічних даних не дозволяє однозначно встановити чи дійсно впорядкування в  $\text{UO}_2$  є багатопідграткове, оскільки ті ж спектри можуть бути наслідком багатодоменності кристалів з двопідгратковим впорядкуванням. Ситуація ще більше ускладнюється ефектом Яна-Теллера, який також спостерігається в  $\text{UO}_2$ . Крім того також відмічається, що ФП 1-го порядку в  $\text{UO}_2$  походить від сильної спін-граткової взаємодії, а стан нижче  $T_N$  є співіснуванням антиферомагнітного та антифероквадрупольного впорядкувань [93]. В останніх дослідженнях ЯМР в антиферомагнітному  $\text{UO}_2$  [94] встановлено, що взаємодія між магнонними та фононними збудженнями домішує спінові хвилі до фононних коливань (сильна спін-граткова взаємодія) і через механізм Рамана для змішаних магнон-фононних мод може привести до прямого індукування магнітних процесів фононами.

За екстраполяцією даних для кореляційної довжини отримано оцінку для межі стійкості парамагнітної фази  $T \cong 25$  К [95]. При  $T_N$  має місце також скачок об'єму та пружніх постійних, що вказує на взаємодію між магнітними та гратковими ступенями вільності. Така взаємодія пояснюється тим, що основний  $\Gamma_5$  триплетний стан іона урану в кубічному кристалічному полі володіє як магнітодипольним моментом так і електричним квадрупольним моментом. Спін-граткова взаємодія приводить до появи ефективної квадрупольної взаємодії між іонами U, яка конкурує з магнітним надобміном при встановленні основного стану [96]. Зокрема цим можна пояснити перший рід фазового переходу, а також зменшення магнітного моменту насичення з  $2\mu_B$ , що є характерне для триплету  $\Gamma_5$  при відсутності квадрупольної взаємодії до спостережуваного значення  $1.74\mu_B$ . Крім того взаємодія з орторомбічною деформацією приводить до пом'якшення нижче 200 К пружності постійної  $C_{44}$ , яка пов'язана з однорідною квадрупольною сприйнятливістю, яка в свою чергу підкоряється закону Кюрі-Вейса з  $T_1 = 6.4$  К, що при відсутності магнітних взаємодій привело би до появи фероквадрупольного порядку. Теоретична модель Аллена [96] пояснює багато зі спостережуваних фактів для  $\text{UO}_2$ , але не всі. Так дослідження з розсіяння нейtronів [97] показали наявність деформації гратки, яка відповідає замороженню оптичних фононів з хвильовим вектором в точці  $X$  зони Бріллюена, а також  $2\mathbf{k}$  магнітної структури з моментами вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$ , тоді як теорія Аллена передбачає  $1\mathbf{k}$  структуру. Крім того останнім часом для пояснення експериментів з розсіяння нейtronів була запропонована  $3\mathbf{k}$  структура [98]. Така структура зберігає кубічну симетрію і характеризується орієнтацією магнітних моментів та зміщеннями

киснів вздовж напрямку  $\langle 111 \rangle$ . Самі зміщення киснів описують як суперпозицію трьох заморожених оптичних мод, для яких хвильові вектори утворюють зірку векторів  $X$ . Теоретичні роботи, які виконувалися після роботи Аллена [96], так і не змогли пояснити виникнення  $3\mathbf{k}$  магнітної структури [99–101], що є до сих пір відкритим питанням.

У впорядкованій фазі  $\text{UO}_2$  проводилися виміри спектру спінових хвиль [95, 102], які виявили наявність трьох гілок та сильної магнон-фононної взаємодії. Дуже дивним виявився той факт, що як статичні, так і низькочастотні динамічні магнітні властивості  $\text{UO}_2$  краще узгоджуються з  $1\mathbf{k}$  структурою Аллена ніж зі спостережуваною  $3\mathbf{k}$  структурою. Тільки високочастотний магнітний відгук, який походить від рівнів кристалічного поля, що лежать вище континууму спінових хвиль, узгоджується з  $3\mathbf{k}$  структурою.

Експерименти з високоенергетичного непружнього розсіяння нейtronів [103] показують, що стани кристалічного поля  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$  та  $\Gamma_1$  лежать в діапазоні  $150 \div 175$  мeВ вище основного стану  $\Gamma_5$ . З другого боку в цій же роботі показано що таке розщеплення збуджених станів зберігається і при температурах вище  $T_N$ , що вступає в протиріччя з наявністю кубічного кристалічного поля у парамагнітній фазі. Скоріше за все це можна пояснити динамічним ефектом Яна-Теллера. Останні дослідження з непружнього розсіяння нейtronів [104] виявили широкий непружній сигнал в діапазоні  $0 \div 15$  мeВ, який спостерігається аж до температур порядку 200 К. Одним з можливих пояснень існування цього піка є ефективне зменшення  $g$ -фактора у магнітній сприйнятливості внаслідок ефекту Яна-Теллера.

За виключенням зазначених вище проблем, інші властивості  $\text{UO}_2$  є зрозумілі, хоча би якісно. Але цього не можна сказати про діоксид нептунію  $\text{NpO}_2$ , чиї властивості, зокрема фазовий перехід при  $T_c = 25$  К вже довший час є загадкою. При  $T_c$  спостерігається велике аномалії питомої теплоємності [105] та сприйнятливості [106]. Але з другого боку дослідження ефекту Месбауера [107] та дифракції нейtronів [108] не виявляють ніяких ознак магнітного порядку ( $\mu < 0.01\mu_B$ ) чи спотворення гратки ( $< 0.02 \text{ \AA}$ ). Поведінка сприйнятливості не узгоджується з відсутністю магнітного порядку, наприклад вона є скінченою при  $T \rightarrow 0$ . Одним з можливих пояснень цих аномалій може бути інша природа параметра порядку. Відсутність магнітного порядку та помітної деформації гратки вказує на те, що параметр порядку фазового переходу не повинен бути інваріантним відносно інверсії часу. Можливим кандидатом на параметр порядку, крім магнітного дипольного моменту, є магнітний октополь, а фазо-

вий перехід зумовлений чисто електронною взаємодією, наприклад, надобміном. Така надобмінна взаємодія є набагато складнішою за звичайну гайзенбергівську дипольну взаємодію і включає мультиплівичного порядку.

Наступним представником цього ряду сполук є діоксид плутонію  $\text{PuO}_2$ . Це з одного боку є дуже проста сполука, оскільки основним станом є синглет  $\Gamma_1$ , який віддалений від триплету  $\Gamma_4$  на 110 мeВ. Як наслідок для  $\text{PuO}_2$  не спостерігається ніяких фазових переходів, а магнітна сприйнятливість є скінченою аж до  $T = 0$  [109]. Але з другого боку величина сприйнятливості складає тільки половину від значення, яке слід очікувати за рахунок ван-Флеківської взаємодії між станами  $\Gamma_1$  та  $\Gamma_4$ . Крім того, пік нейтронного розсіяння при 120 мeВ є аномально широкий. Такі особливості, як правило, пояснюють однією з наступних можливостей: статичний ефект Яна-Теллера; динамічний ефект Яна-Теллера для збуджених рівнів триплету  $\Gamma_4$ ; надобмінна взаємодія між іонами Pu, яка може привести до просторової дисперсії  $\Gamma_1$ – $\Gamma_4$  переходів.

Діоксид кюрію  $\text{CmO}_2$  має немагнітний основний стан  $J = 0$ , а магнітна сприйнятливість задовільняє закон Кюрі-Вейса з ефективним моментом  $3.36\mu_B$ . Правда через малі розміри досліджуваних зразків це значення для різних зразків давало великий розкид [110]. Ще більше значення магнітного моменту  $\mu_{\text{eff}} = 6.2\mu_B$  спостерігається для сполуки  $\text{Cm}_2\text{O}_7$ , яка з кристалохімічного погляду веде себе як суміш оксидів ( $2\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{CmO}_2$ ) [111, 112].

## 12. Галіди актинідів

Галіди актинідів утворюють наступні групи сполук:  $AnX_2$ ,  $AnX_3$ ,  $AnX_4$  та  $AnX_6$ , де X є один з елементів F, Cl, Br, I [113]. Для цих сполук спостерігаються різні кристалічні структури, наприклад, гексагональні ( $\text{UBr}_3$ ,  $\text{UCl}_3$ ), орторомбічні ( $\text{UI}_3$ ), моноклінні ( $\text{UF}_3$ ), тетрагональні ( $\text{NpCl}_4$ ) або тригональні ( $\text{UCl}_6$ ). При зміні температури чи тиску їхні структури можуть перетворюватися з одного типу в інший.

Тригаліди урану є неметалічними сполуками з основним станом  $4I_{9/2}$  для іонів  $\text{U}^{3+}$ . Трийодит урану  $\text{UI}_3$  має орторомбічну структуру і зазнає фазового переходу у антиферомагнітну фазу при  $T_N \approx 2.6$  К [114]. У гексагональних сполуках триброміду  $\text{UBr}_3$  та трихлориду  $\text{UCl}_3$ , згідно даних для сприйнятливості [115, 116], утворюється одномірний короткосяжний магнітний порядок вздовж осі z при 15 К та 22 К, відповідно, що є наслідком сильної антиферомагнітної взає-

модії між найближчими сусідами. Трьохмірний порядок появляється при  $T_N = 6.5$  К для  $\text{UCl}_3$  та 5.3 К для  $\text{UBr}_3$ , коли магнітні моменти впорядковуються вздовж осі z з утворенням конфігурацій у площинах “0 +” (фаза  $m_z$ ). При нижчих температурах ( $T_1 = 2.7$  К для  $\text{UBr}_3$  та  $T_1 = 2.5$  для  $\text{UCl}_3$ ) магнітні моменти зменшуються і орієнтуються паралельно до осей x або y (фаза  $m_x$ ).

Тетрахлорид урану  $\text{UCl}_4$  характеризується сильною анізотропією магнітних сприйнятливостей. Сприйнятливість  $\chi_{||}$  (вздовж тетрагональної віси) в діапазоні температур від 1.6 до 350 К практично не залежить від температури і при низьких температурах приблизно в 30 раз менша за  $\chi_{\perp}$  [117]. Експерименти з дифракцією нейtronів не виявили ніякого магнітного порядку в  $\text{UCl}_4$  аж до  $T = 4.2$  К [17].

## 13. Висновки

В цьому огляді основна увага була звернена на прості сполуки актинідів, як на найбільш вивчені, але які при своїй простоті проявляють велике різноманіття фізичних властивостей, опис яких все ще лежить за межами можливостей теорії.

Проведений аналіз літературних даних з магнітних властивостей актинідів, у першу чергу урану, виділяє наступні суттєві моменти:

- Сильні спін-орбітальна та кулонівські взаємодії приводять до дуже складної структури термів окремих іонів, яка сильно перебудовується при зміні валентності (зарядового стану).
- Ця складна структура термів зазнає суттєвої перебудови в кристалічному полі з утворенням мультиплетів різної кратності.
- В середовищі вплив оточення приводить також до сильної *sd-f* гібридизації з відповідною перебудовою спектру.
- Ступінь локалізації  $5f$  електронів зростає при переході від легких актинідів до важких.

Такий сильний вплив оточення (розщеплення в кристалічному полі, *sd-f* гібридизація) приводить до сильної спін-фононної взаємодії і чутливості магнітних властивостей сполук актинідів до структури (тип кристалічної гратки, локальне оточення, дефекти) та можливих типів збуджень у системі (фонони, екситони).

З аналізу експериментальних даних стає зрозумілим, що на даний час немає єдиного погляду чи загальної теорії, які б давали пояснення хоча би досить значній частині спостережуваних явищ. Як вже

відмічалося, це зумовлено особливостями поведінки  $5f$  електронів в іонах актинідів. З погляду теорії, основна складність полягає у т.зв. "проблемі електронних кореляцій", яка лежить за рамками стандартної зонної теорії.

З другого боку, аналіз існуючих даних ще раз засвідчує, що визначальним моментом для фізичних властивостей тих чи інших сполук актинідів є симетрія та мультиплетність основного стану іона актиніду в кристалічному полі. Оскільки така задача не може бути вирішена теоретично, є велика необхідність у проведенні комплексних досліджень (оптичні, резонансні, магнітні, структурні) ЛПВМ.

## Література

1. Жидков А.В. Ферромагнетизм топливосодержащих материалов объекта "Укрытие" // Проблемы Чернобыля **6** (2000) 6.
2. Hill H.H. // Nucl. Mat. **17** (1970) 2.
3. Benedict U., et al. // Physica B **144** (1986) 14.
4. Веселов М.Г., Лобзовский Л.Н. *Теория атома: строение электронных оболочек*. — М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.
5. Freeman A.J., Koelling D.D. — In: *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties*, ed. A.J. Freeman, J.B. Darby, N. M., Academic Press, 1974.
6. Карпенко Б.В. Физические свойства и электронная структура актинидов — В: *Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов*. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981.
7. Немошканенко В.В., Антонов В.Н. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела*. — К.: Наукова думка, 1985.
8. Weinberger P., et al // Phys. Rev. B **31** (1985) 1964.
9. Eriksson O., Wills J.M. // Phys. Rev. B **45** (1992) 3198.
10. Santini P., Lémanski R., Erdos P. // Adv. Phys. **48** (1999) 537.
11. Wills J.M., Eriksson O. // Phys. Rev. B **45** (1992) 13879.
12. Гуртовой К.Г., Левитин Р.З. // УФН **153** (1987) 193.
13. Huray P.G., et al // J. Less-Common Metals **93** (1983) 393.
14. Nave S.E., et al // Physica B **130** (1985) 225.
15. Solovyev I.V., et al // Phys. Rev. B **43** (1991) 14414.
16. Hjelm A., et. al. // J. Magn. Magn. Mat. **140-144** (1995) 1353.
17. Erdos D., Robinson J. *The Physics of Actinide Compounds*. — New York, London: Plenum Press. — 1983.
18. Burlet P., Quezel S. Rossat-Mignod J. // Solid State Commun. **55** (1985) 1057.
19. Asch L., et al. // Europhys. Lett. **10** (1989) 673.
20. Therond P.G., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **66** (1987) 45.
21. McWan D.B., et al. // Phys. Rev. B **42** (1990) 6007.
22. Langridge S., et al. // Phys. Rev. B **55** (1997) 6392.
23. Hagen M., Stirling W.G., Lander G.H. // Phys. Rev. B **37** (1998) 1846.
24. Thayamballi P., Cooper B.R. // Phys. Rev. B **31** (1985) 6004.
25. Haley S.B., Erdos P. // Phys. Rev. B **5** (1972) 1106.
26. Lander G.H., et al. // Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 989.
27. Lander G.H., et al. // J. Appl. Phys. **69** (1991) 4803.
28. Burlet P., et al. // J. Less-Common Metals **121** (1986) 325.
29. Burlet P., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **63&64** (1987) 151.
30. Jones D.L., et al. // J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 3551.
31. Sanchez J.P., et al. // Solid State Commun. **67** (1998) 999.
32. Aldred A.T., et al. // Phys. Rev. B **9** (1974) 3766.
33. Burlet P., et al. // Phys. Rev. B **30** (1984) 6660.
34. Lander G.H., Lam D.J. // Phys. Rev. B **14** (1976) 4064.
35. Lander G.H., et al. // Physica B **146** (1987) 341.
36. Fournier J.M., et al. // Physica B **163** (1990) 493.
37. Fournier J.M., Troć R. Bulk properties of the actinides. — In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, vol. **2**, edt. A.J.Freeman and G.H.Lander (New York: North-Holland).
38. Rossat-Mignod J., Lander G.H., Burlet P. Neutron electric scattering of the actinides. — In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, vol. **2**, edt. A.J.Freeman and G.H.Lander (New York: North-Holland).
39. Amoretti G., Blaise A., Mulak J. // J. Magn. Magn. Mater. **42** (1984) 65.
40. Therond P.G., et al. // Physica B **130** (1985) 102.
41. Therond P.G., et al. // J. Less-Common Metals **121** (1986) 227.
42. Bazan C., Zygmunt A. // Phys. Stat. Sol. A **12** (1972) 649.
43. Reim W., Schoenes J., Hulliger F. // Physica B **130** (1985) 64.
44. Kaczorowski D., Noel H., Zygmunt A. // J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1431.
45. Kaczorowski D., et al. // J. Phys. Chem. Solids **55** (1994) 1363.
46. Amoretti G., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **46** (1984) 57.
47. Amoretti G., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **53** (1986) 299.
48. Raphael D., de Novion C.H. // J. Phys. (Paris) **30** (1969) 261.
49. Szewczyk A., Henkie Z. // J. Magn. Magn. Mater. **81** (1989) 277.
50. Troć R., Aldred A.T. // Z. Phys. B **53** (1983) 295.
51. Henkie Z., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **68** (1987) 54.

52. Lee P.A., et al // Comm. Cond. Mat. Phys. **12** (1986) 99.
53. de Visser A., France J.J.M. // J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 204.
54. Stewart G.R. // Rev. Mod. Phys. **56** (1984) 755.
55. Lawrence J.M., et al // Rep. Progr. Phys. **44** (1981) 1.
56. Adroya D.T., Malik S.K. // J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 126.
57. Brandt N.B., Moshchalkov V.V. // Adv. Phys. **33** (1984) 373; Мощалков В.В., Брандт Н.Б. // УФН **149** (1986) 585.
58. Steglich F. // J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 186.
59. Bauer E. // Adv. Phys. **40** (1991) 417.
60. Irkhin V.Yu., Irkhin Yu.P. // Preprint arXiv:cond-mat/9812072
61. Aeppli G., et al // Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 615.
62. Palstra T.T.M., et al // Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2727.
63. Kjems J.K., Broholm C. // J. Magn. Magn. Mater. **76–77** (1988) 371.
64. Kleiman R.N., et al // Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1975.
65. de Visser A., et al // Phys. Rev. B **45** (1992) 2962.
66. Degiorgi L., et al // Europhys. Lett. **26** (1994) 221.
67. Thompson J.D., et al. // J. Magn. Magn. Mater. **54–57** (1986) 393.
68. Brueck E., et al // Phys. Rev. B **49** (1994) 8562.
69. Geibel C., et al // Z. Phys. B **83** (1991) 305; Schröder A., et al. // Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 136.
70. Geibel C., et al // Z. Phys. B **84** (1991) 1.
71. Brueck E., et al // Europhys. Lett. **7** (1988) 177.
72. Sugiura E. et al // J. Magn. Magn. Mater. **90–91** (1990) 65; Fujii H., et al // J. Magn. Magn. Mater. **90–91** (1991) 507.
73. Sato N. et al // J. Phys. Soc. Jap. **60** (1991) 757.
74. Столяров В.А. и др. // ФТТ **28** (1986) 2474.
75. Frings P., et al // J. Magn. Magn. Mater. **63–64** (1987) 202.
76. Onuki Y. et al // J. Magn. Magn. Mater. **76–77** (1989) 119; Luthi B., et al // J. Magn. Magn. Mater. **90–91** (1990) 37.
77. Kaczorowski D., et al // Physica B **208&207** (1995) 457.
78. Schröder A., et al // J. Magn. Magn. Mater. **140–144** (1995) 1407.
79. Mentink S.A.M., et al // Physica B **206&207** (1995) 473.
80. Li D.X., et al // J. Magn. Magn. Mater. **176** (1997) 261.
81. Kuznietz M., et al. // Physica B **223&224** (1996) 234.
82. Taniguchi T., et al // J. Magn. Magn. Mater. **177–181** (1998) 55.
83. Tran V.H., et al // Solid State Commun. **101** (1997) 709.
84. Ebel T., et al // Solid State Commun. **97** (1996) 815.

85. Marabelli F., Wachter P. // J. Magn. Magn. Mater. **70** (1989) 364.
86. Brooks M.S.S., Kelly P.J. // Solid State Commun. **45** (1983) 689.
87. Gunnarson O., et al. // J. Appl. Phys. **63** (1988) 3676.
88. Faber J., Lander G. // Phys. Rev. B **14** (1976) 1151.
89. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ **47** (1964) 336; **72** (1977) 1930.
90. Нагаев Э.Л. *Магнетики со сложным обменным взаимодействием*. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. — 232 с.
91. Elliot R., Thorpe M. // J. Appl. Phys. **39** (1968) 802.
92. Anderson P. // Solid State Phys. **14** (1965) 99.
93. Allen S.J. // Phys. Rev. **166** (1968) 167.
94. Ikushima K., et al // Physica B **281&282** (2000) 197.
95. Bugers W.J.L., Holden T.M. Neutron scattering from spins and phonons in actinide systems. — In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, **2**, edt. A.J.Freeman and G.H.Lander (New York: North-Holland).
96. Allen S.J. // Phys. Rev. **166** (1968) 530; **167** (1968) 492.
97. Faber Jr.J., Lander G.H. // Phys. Rev. B **14** (1976) 1151.
98. Burlet P., et al. // J. Less-Common Metals **121** (1986) 121.
99. Siemann R., Cooper B.R. // Phys. Rev. B **20** (1979) 2869.
100. Solt G., Erdos P. // Phys. Rev. B **22** (1980) 4718.
101. Gianozzi P., Erdos P. // J. Magn. Magn. Mater. **67** (1987) 75.
102. Cowley R.A., Dolling G. // Phys. Rev. **167** (1968) 464.
103. Amoretti G., et al. // Phys. Rev. B **40** (1989) 1856.
104. Caciuffo R., et al. // Phys. Rev. B (in press).
105. Osborne D.W., Westrum Jr. E.F. // J. Chem. Phys. **21** (1953) 1884.
106. Erdos P., et al. // Physica **102B** (1980) 164.
107. Friedt J.M., Litterst F.J., Rebizant J. // Phys. Rev. B **32** (1985) 257.
108. Caciuffo R., et al. // Solid State Commun. **64** (1987) 149.
109. Raphael G., Lallement R. // Solid State Commun. **6** (1968) 383.
110. Morss L.R., et al. // J. Less-Common Metals **156** (1989) 273.
111. Mosley L.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. **34** (1972) 539.
112. Morss L.R. — In: Abst. of the 20<sup>èmes</sup> Journées des Actinides, Prague, Czechoslovakia, 17–20 April 1990. — P. 39.
113. Benedict U. // J. Less-Common Metals **128** (1987) 7.
114. Parks S.I., Moulton W.G. // Phys. Rev. **173** (1968) 333.
115. Murasik A., Furrer A., Szczepaniak W. // Solid State Commun. **33** (1980) 1217.
116. Jones Jr. E.R., et al. // J. Chem. Phys. **60** (1974) 2088.
117. Gamp E., et al. // J. Chem. Phys. **79** (1983) 2023.

Табл. 4: Деякі фізичні властивості сполук актинідів [10]. Використані позначення: LRO — тип далекодіючого порядку (ФМ — феромагнітний, АФ — антиферомагнітний, КП — квадрупольний, НП — надпровідний, SG — спінове скло, ПМ — парамагнітний, НС — неспівмірний);  $T_i$  — температура фазового переходу;  $\mu$  — магнітний момент в магнетонах Бора на один атом актиніду; КЕП — кристалічне електричне поле. Позначення різних типів магнітних структур (наприклад, 1k-I) приведені на стор. 6.

Символ	LRO	$T_i$ (К)	$\mu(\mu_B)$ $T=0K$	Примітки, що мірялося
1	2	3	4	5
UP	1k-I	122	1.70	
	2k-I	22.5	1.90	
UAs	1k-I	124	1.92	перерваний фазовий переход
	2k-IA	63	2.24	
USb	3k-I	213	2.85	спінові хвилі, критичні індекси
	1k-I	53	0.75	ФП II-го роду
US	ФМ	180	1.54	велика анізотропія, ефект Керра
	ФМ	160	2.0	велика анізотропія, від'ємне відношення Пуассона, ефект Керра, неполяризовані спінові хвилі
USe	ФМ	108	2.25	велика анізотропія, від'ємне відношення Пуассона, ефект Керра, спінові хвилі
	ФМ	—		ефект dHvA
UC	ПМ	—		
	1k HC	173		тетрагональне спотворення
NpAs	1k HC	158		
	1k(4+, 4+)	140	2.48	кубічна; КЕП?
NpSb	3k-I	200	2.56	КЕП?
	3k-I	119–130		
NpP	3k HC	74	2.2	Тетрагональне спотворення
	1k(3+, 3–)	192.5	2.48	спінові хвилі; КЕП?
NpBi	3k-I	87	1.4	
NpN	ФМ	23	0.7	
NpS	nk АФ-II	38	1	
NpSe	nk АФ-II	30–40	1.3–2	$\gamma = 130 \text{ мДж/моль K}^2$
NpTe	АФ-II			продовжується на наступній сторінці

Табл. 4 (продовження)

1	2	3	4	5
PuSb	1k HC	80–87		гібридизаційний внесок у КЕП
		ФМ	58–67	спінові хвилі
PuP		ФМ	126	гібридизаційний внесок у КЕП
PuAs		ФМ	125	гібридизаційний внесок у КЕП
PuBi		АФ	58	0.5
PuS		ПМ		
PuSe		ПМ		
PuTe		ПМ		
UAs <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub>				від'ємне відношення Пуассона
USb <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub>				перехід від АФ до ФМ зі зростом $x$
U <sub>1-x</sub> Th <sub>x</sub> Sb				
U <sub>1-x</sub> Th <sub>x</sub> As				
U <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> S				
U <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> Te				
PuSb <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub>				вказівки на рошപлення КЕП
NpSb <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub>				
UP <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub>				неколінеарний феромагнетик
UC <sub>x</sub> N <sub>1-x</sub>				складна фазова діаграма
Cf-пніктіди				розрахунки електронної структури
Cm-пніктіди				$\chi(T)$
Bk-пніктіди				$\chi(T)$
UP <sub>2</sub>		АФ	203	2.0
UAs <sub>2</sub>		АФ	283	1.61
USb <sub>2</sub>		АФ	206	1.68
UBi <sub>2</sub>		АФ	183	2.1
NpAs <sub>2</sub>		АФ	52	
		ФМ	18	1.45 2-мірне $\rho(T)$
UAsSe		ФМ	110	1.5 $\rho(T)$
UAsTe		ФМ	120(66)	1.6
UPSe		ФМ	55(11)	1.1
UPTe		ФМ	85	1.4
USbSe		ФМ	128	1.7
USbTe		ФМ	127	1.9
UPS		ФМ	118	1.6

продовжується на наступній сторінці

Табл. 4 (продовження)

1	2	3	4	5
UNTe	ФМ	53	0.62	
UNSe	ПМ			
UOS	АФ	70	2.0	сильно анізотропний обмін
UOSe	АФ	100(75)	2.2	сильно анізотропний обмін
NpOS	АФ	4.2	0.8	сильно анізотропний обмін
NpOSe	АФ	11	1.6	сильно анізотропний обмін
PuSb <sub>0.66</sub> Te			$\chi(T)$	
U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	ФМ	138	1.55	великий ефект Керра; відбивання; ефект dHvA; складне КЕП
U <sub>3</sub> As <sub>4</sub>	ФМ	198	1.71	великий ефект Керра; відбивання; ефект dHvA; складне КЕП
U <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub>	ФМ	146	1.6	складне КЕП
U <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>	ФМ	108	1.5	складне КЕП
Np <sub>3</sub> As <sub>4</sub>	ФМ	85	1.75	ефект Месбауера; складне КЕП
U <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	ФМ	130	0.35	складне КЕП
U <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	ФМ	120	0.44	складне КЕП
Pu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	АФ	10		складне КЕП
Am <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	ПМ			складне КЕП
Am <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	ПМ			складне КЕП
URh <sub>3</sub>	ПМ			колективізовані 5f електрони
NpRh <sub>3</sub>	ПМ			спінові флюктуації
PuRh <sub>3</sub>	АФ			локалізовані 5f електрони
UA <sub>2</sub>	ПМ			спінові флюктуації
UC <sub>2</sub>	ПМ			спінові флюктуації
USn <sub>3</sub>	ПМ			спінові флюктуації
UPt <sub>3</sub>	АФ	5	0.02	спінові флюктуації; співіснування АФ та НП
	НП	0.49		
	НП	0.44		
UNi <sub>2</sub>	ФМ	21	0.06	взаємна компенсація спінового та орбітального моментів U

продовжується на наступній сторінці

Табл. 4 (продовження)

1	2	3	4	5
UFe <sub>2</sub>	ФМ	165	0.6	взаємна компенсація спінового та орбітального моментів U
URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	АФ	17.5	0.03	співіснування АФ та НП; особливості КЕП; антифероквадрупольний порядок?
	НП	1.5		
UPd <sub>3</sub>	КП	7.8		
	КП	6.8		
	АФ	4.5	0.02	3-k антифероквадрупольний порядок; гострі збудження КЕП
UBe <sub>13</sub>	НП	0.87		малі моменти
U <sub>2</sub> PtC <sub>2</sub>	НП	1.47		квадрупольний ефект Кондо?
UPd <sub>2</sub> A <sub>13</sub>	АФ	14.5	0.85	відстань U-U дуже близька до границі Хілла
	НП	2		співіснування АФ та НП; колективізовані та локалізовані властивості
UNi <sub>2</sub> A <sub>13</sub>	АФ	4.6	0.1	
	НП	1		
UCu <sub>5</sub>	АФ	16	1.5	співіснування важливих ферміонів та АФ
	АФ?	1?		
U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	АФ	9.5	0.8	
NpPd <sub>2</sub> A <sub>13</sub>	АФ	38		неспівмірний
	АФ	25	1.7	співмірний
NpNi <sub>2</sub> A <sub>13</sub>	АФ	23		
NpPt <sub>3</sub>	АФ	29		
NpSn <sub>3</sub>	АФ	9	0.3	гратка Кондо
NpRu <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	АФ	28	1.2–1.5	неспівмірний
NpBe <sub>13</sub>	АФ	5	0.94–1.16	$\gamma \approx 900$ мДж/моль K <sup>2</sup>
URh <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	SG	10		кристалографічний безпорядок
AnFe <sub>4</sub> A <sub>13</sub>	SG/AФ?			магнітна підгратка Fe
UNi <sub>4</sub> B	АФ	20	1.2	парамагнітні ланцюжки
UNiSn	АФ	45	1.55	зоротній перехід металізатор
UO <sub>2</sub>	3k AФ-I	30.8	1.74	сильні магніто-пружні ефекти

продовжується на наступній сторінці

Табл. 4 (продовження)

1	2	3	4	5
NpO <sub>2</sub>	?	25		фазовий перехід невідомої природи; зонні стани КЕП-фононів
PuO <sub>2</sub>	ПМ			$\chi(T)$ ; розсіяння нейtronів
CmO <sub>2</sub>	ПМ			$\mu_{\text{eff}} = 3.36 \mu_B$
Cm <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	ПМ			$\mu_{\text{eff}} = 6.2 \mu_B$ ; суміш оксидів (2Cm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3CmO <sub>2</sub> )
CfO <sub>2</sub>	АФ	7		
UI <sub>3</sub>	АФ	2.6	1.98	ФП I-го роду
UBr <sub>3</sub>	АФ	5.3		фаза $m_z$ “0 + -”
	АФ	2.7	0.82	$m_x$ фаза; квазі-1D властивості
UCl <sub>3</sub>	АФ	6.5		фаза $m_z$ “0 + -”
	АФ	2.5	0.8	$m_x$ фаза; квазі-1D властивості
UCl <sub>4</sub>	ПМ			ефекти ковалентності
NpCl <sub>4</sub>	ФМ	6.7	1.28	
PaCl <sub>4</sub>	ФМ	183		високе значення $T_c$
AmF <sub>3</sub> , CmF <sub>3</sub>	ПМ			тригональні
CmF <sub>4</sub> , BkF <sub>4</sub>	ПМ			моноклінні
UI <sub>4</sub>	ПМ			ефект Месбауера
NpI <sub>3</sub>				ефект Месбауера
PuI <sub>3</sub>	ФМ	4.75		ефект Месбауера
NpF <sub>n</sub> (n=3,4,5,6)				ефект Месбауера
UF <sub>4</sub>	ПМ			розсіяння нейtronів
AmCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , CfBr <sub>3</sub> ?				Кристалічна структура
US <sub>3</sub>	АФ?	50?		$\chi(T)$ ; дифракція нейtronів; КР світла; ЕПР
USe <sub>3</sub>	АФ?			$\chi(T)$ ; дифракція нейtronів; КР світла
UTe <sub>3</sub>	АФ?	4?		$\chi(T)$ ; дифракція нейtronів; КР світла; ЕПР
U <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	ФМ	24		
U <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub>	ФМ	86	1.7	
U <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	ФМ	80		
		23		реорієнтація магнітних моментів
Pd <sub>58.8</sub> Si <sub>20.6</sub> U <sub>20.6</sub>				ікоседричні квазікристали; аморфний
K <sub>2</sub> UCl <sub>5</sub>	АФ	3.8	3.24	квазі-1D
K <sub>2</sub> UBr <sub>5</sub>	АФ	2.8	2.31	квазі-1D
K <sub>2</sub> Ul <sub>5</sub>	АФ	1.45	1.8	квазі-1D

продовжується на наступній сторінці

Табл. 4 (продовження)

1	2	3	4	5
U-Y-Ba-Cu-O	НП	90		ВТНП
Cm <sub>2-x</sub> Th <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	АФ			подавлення НП за рахунок ковалентності
Cs <sub>2</sub> NaAmCl <sub>6</sub>	ПМ			$\chi(T, H)$
U <sub>1-x</sub> Sb	ФМ			сильно анізотропний $\rho(T)$ ; аморфний

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Андрій Михайлович Швайка

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИНІДІВ. Огляд

Роботу отримано 27 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченого радиою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром ІФКС НАН України

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені