

Кристаллическое поле в соединении с тяжелыми фермионами CeAl_3

© И.Л. Сашин*, Е.А. Горемычкин**,*, R. Osborn**

* Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

** Materials Science Division, Argonne National Laboratory, IL 60439-4845 Argonne, USA

E-mail: sashin@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2006 г.)

Представлены результаты анализа данных по неупругому рассеянию нейтронов в соединении с тяжелыми фермионами CeAl_3 . Показано, что совместное использование результатов измерения магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце и неупругого рассеяния нейтронов позволяет получить однозначное решение для набора параметров гамильтониана кристаллического электрического поля: $B_2^0 = (5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ и $B_4^0 = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$. Соответствующая схема уровней основного мультиплета иона Ce^{3+} в соединении CeAl_3 характеризуется основным уровнем $\Gamma_9 | \pm 3/2 \rangle$ и двумя дублетами $\Gamma_8 | \pm 5/2 \rangle$ и $\Gamma_7 | \pm 1/2 \rangle$ с близкими значениями энергий $\sim 6.3 \text{ meV}$ при температуре 20 К. Сопоставление параметров кристаллического электрического поля в ряду соединений $R\text{Al}_3$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ и Nd) показывает, что сильное отличие параметров $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ и $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ в CeAl_3 от соответствующих значений в PrAl_3 и NdAl_3 не может быть объяснено различием параметров решетки этих изоструктурных соединений и является следствием усиления гибридизации локализованных $4f$ -электронов церия с электронами проводимости.

Работа выполнена при поддержке Департамента энергетики США (контракт W-31-109-ENG-38).

PACS: 75.20.Hr, 71.70.Ch, 71.28.+d

1. Введение

Интерметаллическое соединение CeAl_3 является родоначальником весьма обширного семейства систем с тяжелыми фермионами (ТФ) [1]. Несмотря на активное исследование CeAl_3 практически всеми доступными методами [2], ряд важных вопросов остается не вполне изученным. Сюда следует отнести, в частности, особенности спиновой динамики CeAl_3 , изучаемые методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Исследованию CeAl_3 методом НРН посвящен ряд работ [3–9]. Несмотря на сильно различающуюся интерпретацию данных НРН в этих работах, общим является то, что экспериментальные результаты показывают наличие по крайней мере одного неупругого магнитного пика в спектрах НРН, обусловленного переходом между уровнями расщепленного кристаллическим электрическим полем (КЭП) основного мультиплета иона Ce^{3+} .

В работах [4,5,7,9] спектры НРН аппроксимировались двумя лоренцианами исходя из того, что мультиплет $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} в КЭП гексагональной симметрии расщеплен на три дублета: основное состояние — уровень $\Gamma_9 | \pm 3/2 \rangle$, с которого возможны два перехода КЭП. Причем энергия этих двух пиков значительно различалась: 6 и 8 meV в [7], 7 и 15 meV в [9]. Следует, однако, отметить, что второй неупругий пик (при передаче энергии 8 meV [7] и 15 meV [9]) непосредственно в спектрах НРН не наблюдался, и вывод о его существовании был сделан на основе разложения спектров НРН на две неупругие спектральные компоненты. В работе [8] спектры НРН, измеренные с лучшим, чем в [4,5,7,9], разрешением и в существенно

более широком интервале значений передачи энергии, не обнаружили наличия второго пика, но показали, что магнитное рассеяние имеется при больших значениях передачи энергий ($\sim 80 \text{ meV}$) и, возможно, это связано с наличием широкого квазиупругого пика в CeAl_3 . Таким образом, вопрос о схеме уровней мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} в КЭП CeAl_3 нельзя считать окончательно решенным. Другой аспект изучения КЭП в CeAl_3 — собственно значения параметров гамильтониана КЭП. В работе [10] было показано, что потенциал КЭП в системах с ТФ почти полностью может быть обусловлен гибридизацией локализованных $4f$ -электронов церия с электронами проводимости. Экспериментальное исследование методом НРН семейства соединений $R\text{Cu}_2\text{Si}_2$ ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ho}$ и Er) [11] показало, что действительно в соединении с ТФ CeCu_2Si_2 гибридизация f -электронов церия и p -электронов кремния является доминирующей компонентой потенциала КЭП. В этой связи было бы интересно провести аналогичное количественное сравнение параметров КЭП CeAl_3 и $R\text{Al}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$). Поскольку оценка величин параметров гамильтониана КЭП в CeAl_3 до сих пор не была проведена, их количественное определение и является целью настоящей работы.

Как было отмечено выше, надежно установленным экспериментальным фактом является наличие одного пика в спектрах НРН CeAl_3 , обусловленного переходом между уровнями КЭП. Ион Ce^{3+} в кристаллической решетке CeAl_3 занимает позицию с гексагональной точечной симметрией, и соответствующий гамильтониан КЭП будет содержать два независимых параметра. Поэтому наблюдение в спектрах НРН одного перехода КЭП не

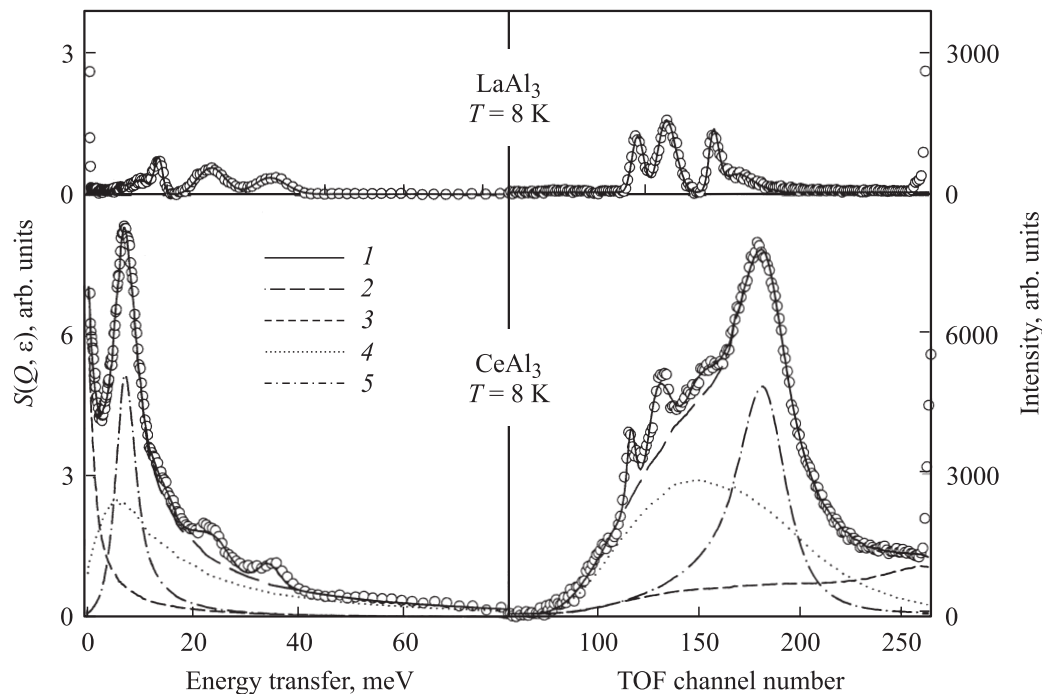


Рис. 1. Спектры НРН CeAl_3 и LaAl_3 , измеренные на спектрометре КДСОГ-М при температуре образца 8 К, в виде времяпролетных спектров и в форме закона рассеяния. Передача энергии ε (в meV) связана с временным каналом N соотношением $\varepsilon = (530/(N-33))^2 - 4.7$. 1 — расчетные спектры НРН с параметрами закона рассеяния из табл. 1 и фоновым вкладом, 2 — полный магнитный вклад, 3 — узкая квазиупругая линия, 4 — широкая квазиупругая линия, 5 — неупругая компонента.

позволяет однозначно определить значения обоих параметров гамильтониана КЭП. Однако в работе [12], где приводятся данные по измерению магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце CeAl_3 , было обнаружено, что при $T = 41$ К происходит смена типа магнитной анизотропии и магнитная восприимчивость вдоль оси $c(\chi_{\parallel})$ равна восприимчивости в перпендикулярном оси $c(\chi_{\perp})$ направлении. Как показано далее, эта особенность в температурной зависимости магнитной восприимчивости и энергии перехода КЭП, определенная из спектров НРН, позволяют получить однозначное решение для набора параметров гамильтониана КЭП в CeAl_3 .

В настоящей работе на основе спектров НРН, измеренных на спектрометре НЕТ (ISIS, RAL, U.K.), мы также провели уточнение параметров КЭП в соединении PrAl_3 , которые затем сравнивались с параметрами КЭП в CeAl_3 .

2. Эксперимент

Образцы интерметаллических соединений $R\text{Al}_3$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$ и Pr) были приготовлены из лантана, церия и празеодима частотой 99.9% и алюминия чистотой 99.99% методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду. Затем проводился отжиг в вакууме при температуре 1100°C в течение четырех недель. Проведенные после отжига нейтрон-дифракционные

измерения не выявили присутствия других фаз системы $R\text{-Al}$. Эксперименты по НРН проводились на спектрометрах по времени пролета в обратной геометрии КДСОГ-М на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия) и на спектрометре прямой геометрии НЕТ на импульсном источнике нейтронов ISIS (RAL, U.K.). В экспериментах на КДСОГ-М использовался образец массой ~ 200 г, помещенный в гелиевый криостат. Разрешение на упругой линии составило 0.6 meV . Измерения проводились для трех углов рассеяния ($30, 50$ и 70°) при температуре 8 К. На НЕТ измерения НРН с CeAl_3 проводились с использованием образца массой ~ 50 г в интервале температур от 20 до 100 К при энергии налетающих нейтронов 35 meV . Также были проведены измерения НРН на НЕТ с изоструктурным соединением PrAl_3 при $T = 20, 50$ и 100 К и энергии налетающих нейтронов 15 meV для уточнения значений параметров гамильтониана КЭП в этом соединении.

При анализе данных по магнитному НРН очень важно по возможности корректно учесть вклад ядерного рассеяния. В настоящей работе с этой целью на КДСОГ-М проводились измерения с образцом LaAl_3 , который является изоструктурным немагнитным аналогом CeAl_3 с очень близкими значениями параметров решетки. На НЕТ для оценки вклада фононов использовалось сравнение спектров, измеренных при малых и больших значениях передачи импульса. Результаты измерения НРН на КДСОГ-М при $T = 8$ К на образцах

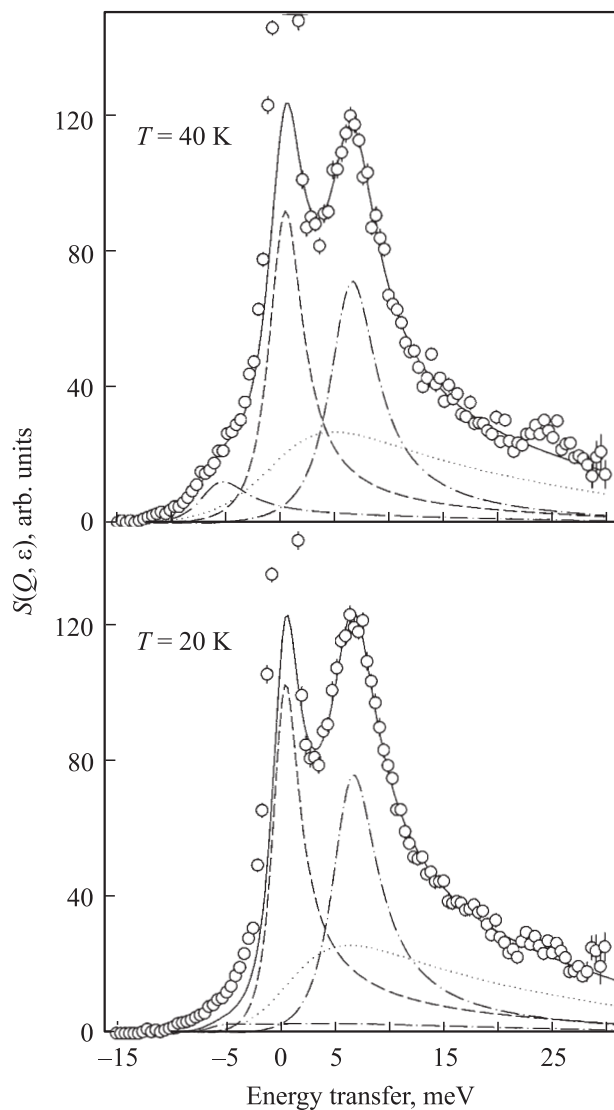


Рис. 2. Спектры НРН CeAl_3 , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 35 meV при $T = 20$ и 40 К. Сплошная линия (полный магнитный вклад) — расчетные спектры НРН с параметрами закона рассеяния из табл. 1, штриховая кривая — узкая квазиупругая линия, пунктирная кривая — широкая квазиупругая линия, штрихпунктирная линия — неупругая компонента.

CeAl_3 и LaAl_3 показаны на рис. 1. Данные приведены как в виде времяпролетных спектров, так и в общепринятом виде представления данных по НРН — в форме закона рассеяния $S(Q, \varepsilon)$. Это обусловлено тем, что КДСОГ-М является спектрометром обратной геометрии по времени пролета, где на образец падает белый спектр нейтронов. Соответственно измеряемая в эксперименте интенсивность рассеяния как функция времени пролета зависит от плотности потока для данной энергии нейтронов. В случае же спектрометра прямой геометрии измеряемые времяпролетные спектры представляют собой, по сути, дважды дифференциальное сечение рассеяния ($d^2\sigma/d\Omega d\varepsilon$) во временной шкале,

которое непосредственно связано с законом рассеяния

$$S(Q, \varepsilon) = \frac{k_i}{k_f} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon},$$

где k_i и k_f — модули волновых векторов нейтрона до и после рассеяния. На рис. 2 представлены результаты измерения НРН на НЕТ при $T = 20$ и 40 К в форме закона рассеяния $S(Q, \varepsilon)$. Измерения были проведены при начальной энергии нейтронов $E_0 = 35$ meV, и $S(Q, \varepsilon)$ представляет собой сумму по 128 детекторам в интервале углов от 9 до 29°. Сравнение спектров CeAl_3 и LaAl_3 , приведенных на рис. 1, показывает, что в случае CeAl_3 имеется интенсивное неупругое магнитное рассеяние до передачи энергии ~ 80 meV. Это особенно отчетливо видно из времяпролетных спектров вследствие указанной выше особенности спектрометра обратной геометрии. Данные, приведенные на рис. 1, хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами измерений CeAl_3 на КДСОГ-М [8]. Отсутствие широкой особенности при передаче энергии больше 50 meV, которая имеется в спектрах [8], обусловлено значительно лучшими фоновыми условиями на КДСОГ-М при проведении данных измерений. Как видно из рис. 1 и 2, спектры CeAl_3 содержат один интенсивный, хорошо определенный, имеющий магнитную природу пик со слабой зависимостью положения от температуры: $\varepsilon \sim 6.4$ meV ($T > 20$ К) и $\varepsilon \sim 7.4$ meV ($T = 8$ К). Это следует как из сравнения со спектрами соединения LaAl_3 (рис. 1), где имеется только фонное рассеяние, так и из сравнения спектров, измеренных на НЕТ при малых ($\langle\varphi\rangle = 20^\circ$) и больших ($\langle\varphi\rangle = 136^\circ$) углах рассеяния (малых и больших передач импульса). Другой особенностью спектров НРН CeAl_3 является то, что неупругий магнитный пик расположен на широкой, без видимой структуры магнитной подложке с хорошо наблюдаемой интенсивностью рассеяния вплоть до значений передачи энергии ~ 80 meV. Это особенно ясно видно из времяпролетных спектров, представленных на рис. 1. Относительно слабые особенности при передачах энергий $\varepsilon \sim 11, 15, 25$ и 37 meV имеются как в спектрах CeAl_3 , так и в спектрах LaAl_3 , что указывает на их фонное происхождение. При этом первые две особенности (при $\varepsilon \sim 11$ и 15 meV) имеют значительно меньшую интенсивность в CeAl_3 , чем в LaAl_3 . Это хорошо согласуется с тем, что сечение ядерного рассеяния лантана в 3.5 раза больше, чем церия, а тяжелая по сравнению с алюминием редкоземельная подрешетка будет вносить доминирующий вклад в $S(Q, \varepsilon)$ на малых частотах. Спектры НРН, измеренные на спектрометре НЕТ (рис. 2), также показывают наличие слабой фонной особенности при $\varepsilon \sim 25$ meV. Измерение температуры от 20 до 40 К не приводит к каким-либо видимым изменениям в $S(Q, \varepsilon)$, представленных на рис. 2. Спектры НРН соединения PrAl_3 , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 15 meV при температурах 20, 50 и 100 К и среднем угле рассеяния $\langle\varphi\rangle = 20^\circ$, приведены на рис. 3.

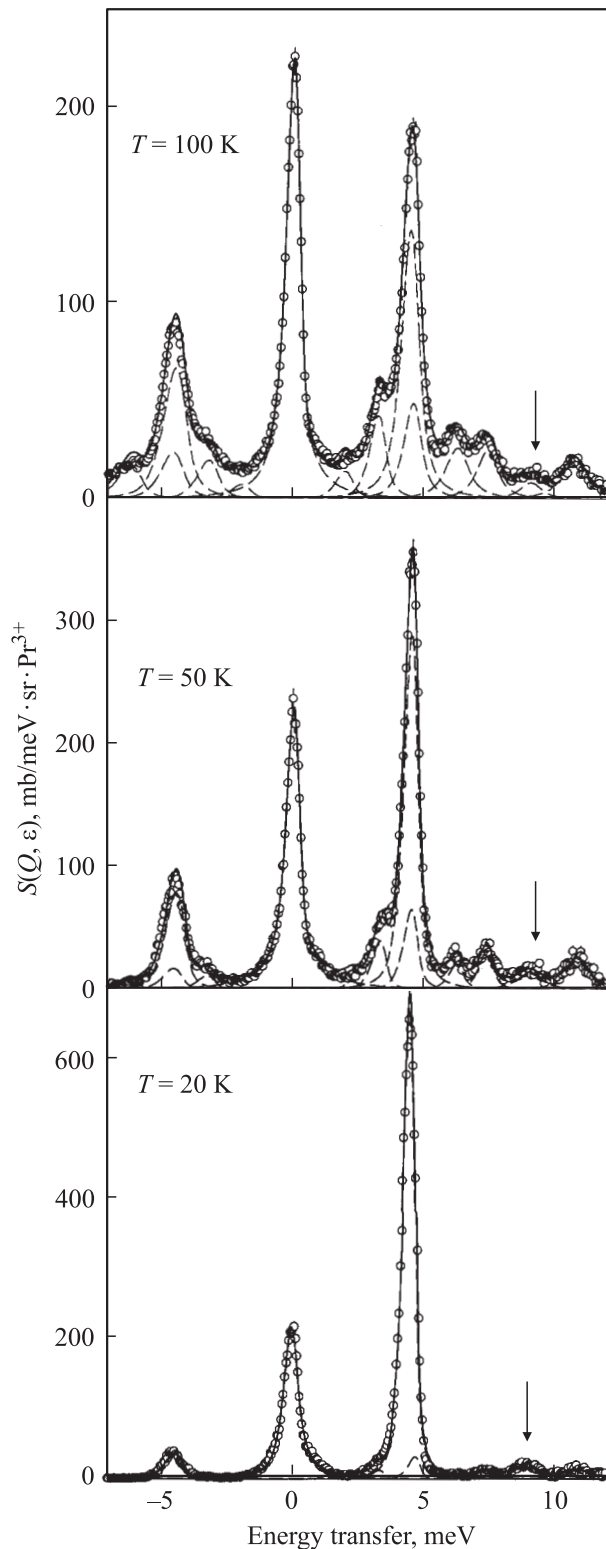


Рис. 3. Спектры НРН PrAl_3 , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 15 meV при $T = 20, 50$ и 100 K . Сплошные линии — закон рассеяния с уточненным набором КЭП, штриховые — отдельные переходы между уровнями КЭП. Стрелкой показано положение пика, обусловленного процессом двойного неупругого рассеяния на переходе $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$.

Эти данные отнормированы в абсолютных единицах ($\text{mb}/\text{meV} \cdot \text{sr}$) с помощью измерения ванадиевого стандарта. В согласии с результатами предыдущих экспериментов по НРН с этим образцом [13] $S(Q, \varepsilon)$ содержит один интенсивный магнитный пик при $\varepsilon \sim 4.5 \text{ meV}$, обусловленный переходом между основным и первым возбужденным уровнями КЭП. При повышении температуры появляется группа магнитных пиков в области значений передачи энергии до $\sim 12 \text{ meV}$ вследствие переходов между возбужденными уровнями. Сравнение спектров для углов рассеяния $(\varphi) = 20$ и 136° показывает, что вся интенсивность НРН имеет магнитный характер. Численное интегрирование закона рассеяния (исключая ядерный упругий пик) с учетом магнитного формфактора иона Pr^{3+} дает полное сечение магнитного рассеяния PrAl_3 $\sigma = 621 \pm 4 \text{ mb}/\text{sr}$ при $T = 20 \text{ K}$. Эта величина находится в очень хорошем согласии со значением полного сечения магнитного рассеяния свободного иона Pr^{3+} $\sigma_{\text{mag}} = 48.433 \cdot g_J^2 J(J+1) = 619.95 \text{ mb}/\text{sr}$, что также указывает на чисто магнитный характер НРН от образца PrAl_3 .

3. Анализ полученных результатов

Для парамагнитного рассеяния неполяризованных нейтронов закон рассеяния можно представить в виде [14]

$$S(Q, \varepsilon) = \frac{1}{1 - \exp(-\varepsilon/k_B T)} \chi''(Q, \varepsilon), \quad (1)$$

где $\chi''(Q, \varepsilon)$ — мнимая часть обобщенной восприимчивости, которая, согласно соотношению Крамерса–Кронига, связана со статической восприимчивостью $\chi'(Q, 0)$,

$$\chi''(Q, \varepsilon) = \chi'(Q, 0) \varepsilon F(\varepsilon), \quad (2)$$

где $F(\varepsilon)$ — нормированная на единицу спектральная функция. Для системы локализованных, не взаимодействующих f -моментов Q -зависимость восприимчивости есть f -электронный формфактор ($f^2(Q)$): $\chi'(Q, 0) = f^2(Q) \chi_0$, где $\chi_0 = \chi'(0, 0)$ — объемная статическая восприимчивость. Таким образом, закон рассеяния $S(Q, \varepsilon)$ может быть представлен в виде

$$S(Q, \varepsilon) = \frac{\varepsilon}{1 - \exp(-\varepsilon/k_B T)} f^2(Q) \chi_0 F(\varepsilon). \quad (3)$$

Выражение (3) часто используется для анализа данных НРН [15], при этом необходимо сделать предположение о характере спектра возбуждений исследуемой системы. Это связано с тем, что вычислить $\chi''(Q, \varepsilon)$ в рамках какой-либо теоретической модели зачастую не представляется возможным, а выражение для спектральной функции $F(\varepsilon)$ в общем случае также неизвестно и наиболее распространенной формой для $F(\varepsilon)$ является

лоренциан

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \Delta)^2}, \quad (4)$$

где Γ — половина ширины на половине высоты, Δ — энергетическое положение пика. В случае взаимодействия $4f$ -электронов с КЭП χ_0 может быть представлена как сумма восприимчивостей Кюри (χ_C'') и Ван-Флека (χ_{VV}^{mm})

$$\chi_0 = \sum_n \chi_C'' + \sum_{m \neq n} \chi_{VV}^{mm},$$

$$\chi_C'' = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T} \rho_n \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle n | J^\alpha | n \rangle|^2, \quad (5)$$

$$\chi_{VV}^{mm} = 2g_J^2 \mu_B^2 (\rho_n - \rho_m) \frac{\sum_{\alpha=x,y,z} |\langle m | J^\alpha | n \rangle|^2}{\Delta_{mn}}, \quad (6)$$

где ρ_n — заселенность уровня КЭП с энергией E_n и волновой функцией n ; $\Delta_{mn} = E_n - E_m$; J^α — компонента оператора полного углового момента. Следует заметить, что в случае иона Ce^{3+} в гексагональном КЭП для восприимчивости, измеряемой методом НРН, и одноионных восприимчивостей $\chi_{||}$ и χ_{\perp} имеется следующее соответствие: восприимчивость Кюри есть магнитная восприимчивость вдоль оси c ($\chi_{||} = \sum_n \chi_C''$), а восприимчивость

Ван-Флека есть восприимчивость в перпендикулярном оси c ($\chi_{\perp} = \sum_{n \neq m} \chi_{VV}^{mm}$) направлении. Волновые функции $|n\rangle$ и энергии уровней E_n могут быть получены диагонализацией феноменологического гамильтониана КЭП. Для гексагональной точечной симметрии гамильтониана КЭП имеет вид

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6, \quad (7)$$

где B_l^m — параметры КЭП, O_l^m — эквивалентные операторы Стивенса. Таким образом, используя выражения (3)–(7), можно вычислять закон рассеяния как функцию параметров гамильтониана КЭП и, варьируя их в процессе сравнения с экспериментально измеренным $S(Q, \varepsilon)$, найти набор параметров КЭП, дающий наилучшее согласие расчетного и экспериментального $S(Q, \varepsilon)$.

Если стандартная модель КЭП применима в случае системы с ТФ CeAl_3 , то можно ожидать один или два неупругих магнитных перехода с основного уровня в зависимости от типа основного состояния. Как было показано в работе [6], низкочастотная (до 2.0 meV) магнитная динамика CeAl_3 хорошо описывается квазиупругим лоренцианом со следующей (весьма общей для систем с ТФ) зависимостью ширины от температуры: $\Gamma[\text{meV}] = 0.36 + 0.25\sqrt{T}[\text{K}]$. Поскольку в представленных в данной работе экспериментах по НРН разрешение было недостаточным, чтобы надежно фиксировать эту спектральную компоненту, во всех вариантах модельного закона рассеяния одна из спектральных компонент соответствовала этой квазиупругой линии. Для анализа

Таблица 1. Результаты подгонки спектров CeAl_3 , измеренных на КДСОГ-М при $T = 8 \text{ K}$

χ , arb.units	Γ , meV	ε , meV
1.14(9)	7.4(4)	0
1.3(1)	1.07	0
0.76(5)	2.4(2)	7.7(3)

спектров НРН CeAl_3 использовалось выражение для закона рассеяния (3) с учетом функции разрешения спектрометра. Исследовались следующие три возможных набора спектральных компонент в $S(Q, \varepsilon)$: одна квазиупругая и две неупругих линии (вариант *A*), одна квазиупругая и одна неупругая линии (вариант *B*) и две квазиупругие и одна неупругая линия (вариант *C*). Как показал проведенный анализ, наилучшее согласие при подготовке спектров КДСОГ-М в широком диапазоне значений передачи энергии (до 80 meV) достигается для варианта *C*. При этом вклад фононов учитывался следующим образом. Спектры НРН LaAl_3 могут быть хорошо аппроксимированы набором четырех лоренцианов при передаче энергии 10.9(3), 14.6(1), 25.2(2) и 37.0(4) meV (сплошная линия на рис. 1). При оценке параметров магнитной части $S(Q, \varepsilon)$ варьировались также и интенсивности этих четырех пиков. Как и ожидалось, два фононных пика (при 25.2 и 37.0 meV) имеют практически одинаковую интенсивность в обоих соединениях. Это связано с тем, что алюминиевая подрешетка будет вносить доминирующий вклад в обобщенную плотность фононных состояний (ОПФС) при больших значениях передачи энергии вследствие большого различия атомных масс $\text{La}(\text{Ce})$ и Al ($M_{\text{La}(\text{Ce})}/M_{\text{Al}} \approx 5.2$). В то же время интенсивность двух низкоэнергетических фононных пиков в CeAl_3 существенно меньше, чем в LaAl_3 . Это обусловлено тем, что ядерное сечение рассеяния на La ($\sigma_{\text{La}} = 10.2 \text{ b}$) и 3.5 раза больше, чем на Ce ($\sigma_{\text{Ce}} = 2.9 \text{ b}$), а в силу отмеченного выше различия атомных масс редкоземельная подрешетка будет вносить вклад в ОПФС главным образом при малых частотах. На рис. 1 сплошная линия соответствует наилучшему набору параметров модельного закона рассеяния, значения которых приведены в табл. 1. На рис. 2 сплошные линии — результат подгонки модельного закона рассеяния к данным, измеренным на НЕТ. Существенным различием в наборах параметров $S(Q, \varepsilon)$ для разных температур является положение неупругого пика: при $T = 8 \text{ K}$ его энергия составила 7.7(3) meV, а при $T = 20$ и 40 K — 6.3(1) и 6.4(1) meV соответственно. Появление второй, широкой квазиупругой линии в $S(Q, \varepsilon)$ можно рассматривать как указание на существование второй энергетической шкалы в CeAl_3 [8]. Мы провели ряд измерений НРН на системах $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_3$, которые также свидетельствуют о том, что динамический отклик CeAl_3 наряду с неупругой особенностью и узкой квазиупругой линией содержит широкую спектральную

компоненту. Мы подробно обсудим эту особенность спиновой динамики $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_3$ в последующих публикациях, а в данной работе рассмотрим возможность определения параметров КЭП в CeAl_3 и сравним их с соответствующими значениями для PrAl_3 и NdAl_3 .

4. Параметры гамильтониана КЭП

Как отмечалось выше, одним из не противоречивых результатов изучения методом НРН соединения с ТФ CeAl_3 [4,5,7,8,9] является наличие по крайней мере одного неупругого магнитного пика. Наш анализ, приведенный выше, указывает на существование только одного неупругого магнитного пика, который обусловлен переходом (переходами) между уровнями расщепленного в КЭП основного мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} . Для

иона Ce^{3+} гамильтониан КЭП будет содержать члены не выше четвертого порядка. Поэтому выражение для гамильтониана КЭП (7) будет содержать только два члена

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0. \quad (8)$$

Наблюдения в экспериментах по НРН только одного пика КЭП недостаточно для однозначного определения двух параметров гамильтониана КЭП (8). В работе [12] приведены результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце CeAl_3 . При этом были обнаружены две существенные с точки зрения анализа КЭП особенности: при $T > 40$ К имеется очень слабая магнитная анизотропия, что указывает на малость параметра B_2^0 [16]; при $T = 41$ К восприимчивость вдоль оси c (χ_{\parallel}) равна восприимчивости в перпендикулярном оси c (χ_{\perp}) направлении. Выражение для гамильтониана КЭП (8) можно представить в параметризованном виде [17]

$$H = W \left\{ (1-x) \frac{O_2^0}{2} + x \frac{O_4^0}{60} \right\}, \quad (9)$$

где безразмерный параметр x может варьироваться только в ограниченном интервале от -1 до $+1$, а параметр W определяет масштаб расщепления и может быть вычислен для каждого значения параметра x , если, например, известно полное расщепление в КЭП или положение первого возбужденного уровня. Поэтому мы можем вычислить разность $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$, используя выражение (5), (6) и (9), как функцию параметра x при температуре 41 К с целью найти такие значения параметров x и W , при которых $\Delta\chi = 0$, предполагая при этом, что полное расщепление в КЭП соответствует энергии наблюдаемого в спектрах НРН пика при передаче энергии 6.4 meV. На рис. 4, *b* представлены результаты вычисления $\Delta\chi$ в зависимости от x для случаев $W > 0$ и $W < 0$. Как видно из рис. 4, *b*, имеется только одно значение $x = 0.92$ ($W = 1.46(5)$ meV), где $\Delta\chi = 0$. Если же предположить, что пик при 6.4 meV обусловлен переходом между основным и первым возбужденным уровнями, то также только при $x = 0.92$ анизотропия магнитной восприимчивости $\Delta\chi = 0$. На рис. 4, *a* представлены энергии уровней КЭП в зависимости от параметра x при $W = 1$. Стрелки на рис. 4 указывают найденное решение; как видно на рис. 4, *a*, этот набор параметров гамильтониана КЭП дает естественное объяснение тому факту, что в спектрах НРН при основном уровне $\Gamma_9 | \pm 3/2 \rangle$ наблюдается только один неупругий пик: это связано с тем, что энергии двух переходов очень близки. Положение возбужденных уровней $\Gamma_8 | \pm 5/2 \rangle$ и $\Gamma_7 | \pm 1/2 \rangle$ различается на 0.3 meV, что не может быть разрешено в экспериментах по НРН, так как собственная ширина неупругого пика составляет 2.4(2) meV при $T = 8$ К. Таким образом, совместное использование результатов НРН и измерений магнитной восприимчивости позволяет найти единственное решение для набора параметров

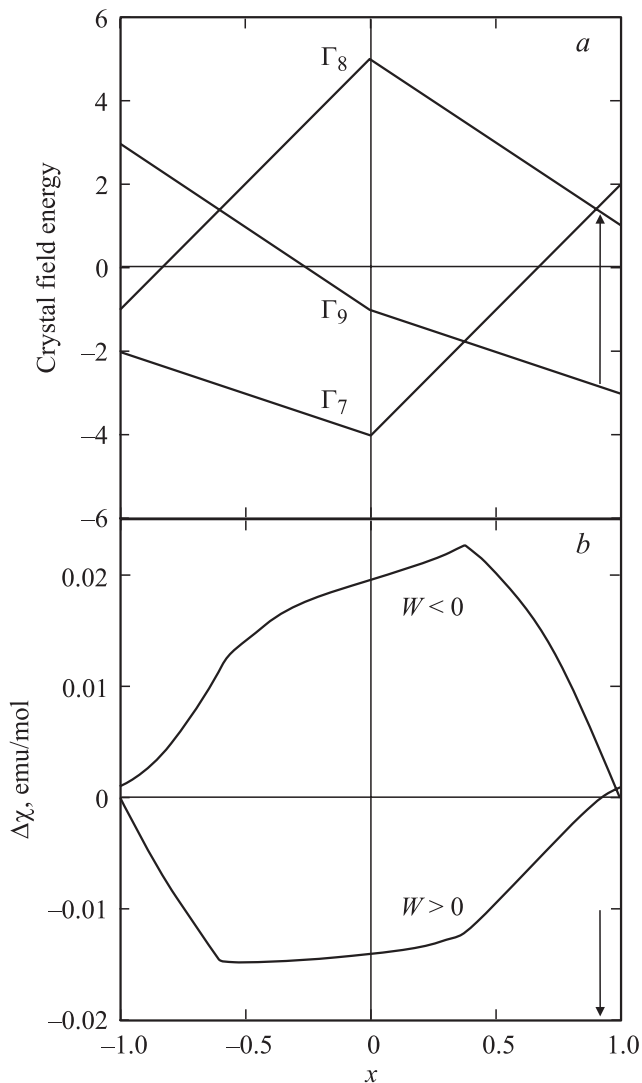


Рис. 4. *a*) Энергии уровней КЭП в зависимости от параметра x , стрелкой показана найденная схема уровней. *b*) Анизотропия магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ при $T = 41$ К и фиксированной величине полного расщепления 6.3 meV. Стрелкой показано значение x , при котором $\Delta\chi = 0$.

КЭП в CeAl₃. Параметры B_l^m для CeAl₃ составили $B_2^0 = (5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ meV и $B_4^0 = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ meV, соответствующая схема уровней имеет вид $\Gamma_9(0.0 \text{ meV}) - \Gamma_8(6.1 \text{ meV}) - \Gamma_7(6.4 \text{ meV})$. На рис. 5 представлены результаты измерения магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце CeAl₃ из работы [12]. Пунктирные линии соответствуют расчетной одноионной восприимчивости, вычисленной согласно (5), (6) для набора параметров КЭП, найденных в данной работе. В приближении молекулярного поля магнитную восприимчивость можно представить в виде

$$\chi = \frac{1}{\chi_0^{-1} - \lambda}, \quad (10)$$

где χ_0 — одноионная восприимчивость, λ — постоянная молекулярного поля. Сплошные линии на рис. 5 соответствуют рассчитанной согласно (10) восприимчивости для $\lambda = -31$ mol/emu. Как видно на рис. 5, согласие рассчитанной и экспериментальной восприимчивостей в базисной плоскости χ_{\perp} достаточно хорошее. В то же время для χ_{\parallel} имеется значительное расхождение между расчетом и экспериментом при $T < 30$ К. При этом нужно иметь в виду, что интерпретация постоянной молекулярного поля λ как эффективного межйонного взаимодействия в случае систем с ТФ не вполне справедлива вследствие двух обстоятельств. Во-первых, учет влияния спиновых флуктуаций на статическую восприимчивость в системах с нестабильной f -электронной оболочкой приводит к тому же аналитическому выражению, что и учет межйонного обменного взаимодействия

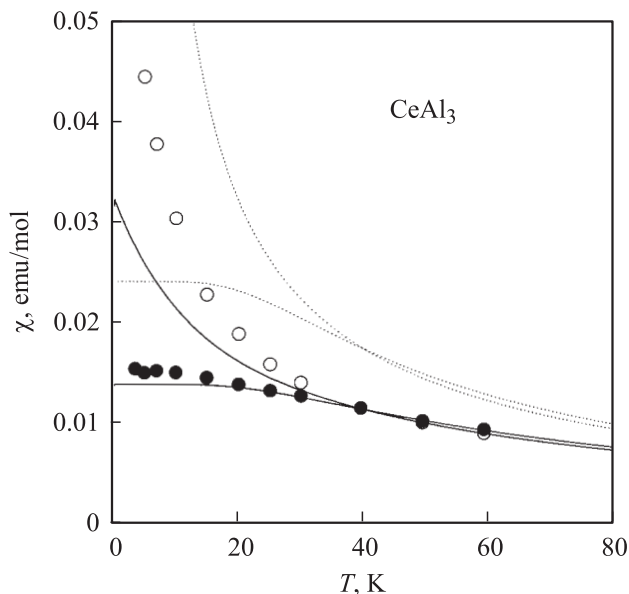


Рис. 5. Магнитная восприимчивость CeAl₃, измеренная на монокристаллическом образце (данные работы [12]). Светлые кружки — χ_{\parallel} , темные кружки — χ_{\perp} . Пунктирные кривые — одноионная восприимчивость, вычисленная для найденного набора параметров КЭП, сплошные линии — расчет с учетом молекулярного поля.

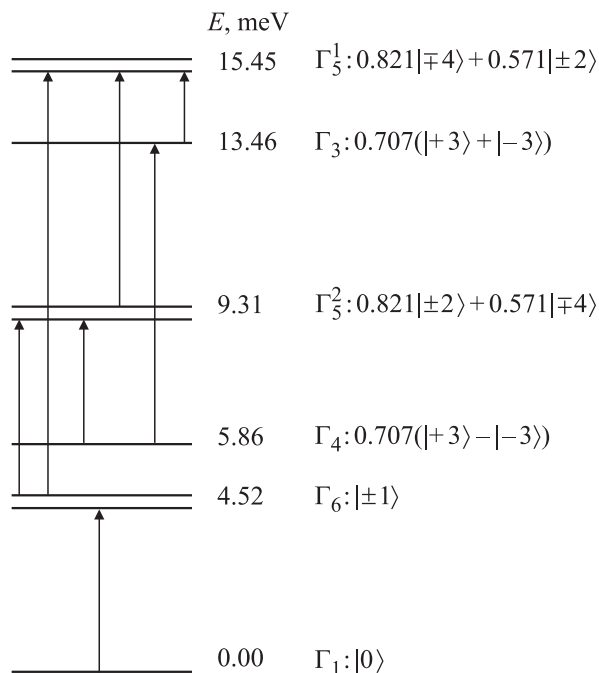


Рис. 6. Схема уровней и волновые функции основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в КЭП PrAl₃.

в приближении молекулярного поля [18]; во-вторых, параметр λ дополнительно учитывает наличие широкой квазиупругой компоненты (табл. 1).

Параметры гамильтониана КЭП в соединении PrAl₃ уточнялись подгонкой расчетных спектров (3)–(7) с учетом функции разрешения для трех температур одновременно. В качестве начальных значений параметров B_l^m использовались значения из работы [13]. В результате в качестве наилучшего набора параметров КЭП в PrAl₃ были определены следующие значения: $B_2^0 = 0.200(5)$ meV, $B_4^0 = -0.164(1) \cdot 10^{-2}$ meV, $B_6^0 = 0.1146(2) \cdot 10^{-3}$ meV и $B_6^6 = 0.1509(1) \cdot 10^{-2}$ meV. Как видно из рис. 3, имеется очень хорошее согласие между экспериментальными точками и расчетным спектром (сплошная линия) для уточненного набора параметров КЭП в соединении PrAl₃. Схема уровней основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в PrAl₃, соответствующая приведенному выше набору параметров КЭП, показана на рис. 6. Уточненная схема уровней КЭП в PrAl₃ принципиально не отличается от ранее установленной [13], однако параметры КЭП определены с большей надежностью и точностью. Это главным образом связано с тремя обстоятельствами: спектры, измеренные на спектрометре НЕТ, не содержали фононного вклада; разрешение было значительно лучше, чем в предыдущих экспериментах [13]; одновременно анализировались три температуры, что позволило включить в анализ энергии и интенсивности большее число переходов с возбужденных уровней. Последнее обстоятельство существенно, так как особенностью схемы уровней КЭП в PrAl₃ является основной уровень — синглет Γ_1 , с которого

Таблица 2. Параметры КЭП для соединений RAI_3 ($R = Ce, Pr, Nd$)

Параметр	CeAl ₃	PrAl ₃	NdAl ₃
$A_2^0\langle r^2 \rangle, \text{meV}$	-1.01	-9.52	-12.41
$A_2^0, \text{meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$	-2.76	-28.17	-39.76
$A_4^0\langle r^4 \rangle, \text{meV}$	3.54	2.23	0.81
$A_4^0, \text{meV} \cdot \text{\AA}^{-4}$	11.39	8.35	3.55
$A_6^0\langle r^6 \rangle, \text{meV}$		1.88	1.64
$A_6^0, \text{meV} \cdot \text{\AA}^{-6}$		4.53	4.97
$ A_6^0\langle r^6 \rangle , \text{meV}$		24.7	23.8
$ A_6^0 , \text{meV} \cdot \text{\AA}^{-6}$		59.5	72.1

Таблица 3. Параметры КЭП второго и четвертого порядков для соединений RCu_2Si_2 ($R = Ce, Pr, Nd$) [11]

Параметр	CeCu ₂ Si ₂	PrCu ₂ Si ₂	NdCu ₂ Si ₂
$A_2^0\langle r^2 \rangle, \text{meV}$	22.6	3.0	4.8
$A_4^0\langle r^4 \rangle, \text{meV}$	-0.7	-2.0	-3.8
$ A_4^0\langle r^4 \rangle , \text{meV}$	70.9	30.5	4.8

возможен только один переход на первый возбужденный уровень — дублет Γ_6 с энергией 4.52 meV. Параметры КЭП B_l^m можно представить в виде

$$B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l, \quad (11)$$

где $\langle r^l \rangle$ — радиальные интегралы, Θ_l — множитель Стивенса. Для сравнения величин параметров КЭП в соединениях RAI_3 ($R = Ce, Pr, Nd$) в табл. 2 приведены их значения ($A_l^m \langle r^l \rangle$) без множителя Стивенса, а также после деления на значения радиальных интегралов из работы [19]. Величины параметров КЭП для NdAl₃ взяты из работы [13]. Как видно из табл. 2, имеется сильная зависимость от редкоземельного иона величины параметра второго порядка, который в ряду RAI_3 ($R = Ce, Pr, Nd$) увеличивается более чем на порядок величины. Причем наиболее значительное увеличение происходит при переходе к CeAl₃. Параметр четвертого порядка также увеличивается в 3 раза. Это весьма интересное наблюдение, особенно если принять во внимание то, что параметры решетки при переходе от NdAl₃ к CeAl₃ изменяются лишь на $\sim 1.2\%$; следовательно, столь малая величина никак не может объяснить наблюдаемые изменения параметров КЭП в ряду RAI_3 ($R = Ce, Pr, Nd$). Столь значительное увеличение параметров КЭП связано, по-видимому, с усилением гибридизации локализованных и зонных электронов ($k-f$ -гибридизация), которая также обуславливает аномальные электронные свойства системы с ТФ CeAl₃. Как было показано в работе [10], вклад только $k-f$ -гибридизации в системах с ТФ (в том числе в CeAl₃) может объяснить масштаб расщепления в КЭП. В табл. 3 приведены определенные

методом НРН параметры КЭП второго и четвертого порядков для соединений RCu_2Si_2 ($R = Ce, Pr, Nd$) [11]. Здесь наблюдается сходная со случаем RAI_3 эволюция параметров КЭП. Величина параметров второго и четвертого порядков возрастают примерно в 6 и 5 раз соответственно, а их наиболее радикальное изменение происходит при переходе к соединению с ТФ CeCu₂Si₂. Более того, в случае тройных соединений RCu_2Si_2 использование суперпозиционной модели для анализа параметров КЭП позволило сделать вывод, что именно гибридизация f -электронов церия и p -электронов кремния обуславливает аномальные электронные свойства CeCu₂Si₂ [11,20]. Одинаковая зависимость параметров КЭП в ряду соединений RAI_3 и RCu_2Si_2 позволяет утверждать, что гибридизационный вклад в потенциал КЭП в системе с ТФ CeAl₃ и CeCu₂Si₂ является доминирующей величиной и имеет положительный знак. Это находится в качественном согласии с результатом теоретической оценки, предложенной в работе [10]. При этом учет только $k-f$ -гибридизации дает завышенное значение расщепления в КЭП для случая CeAl₃ [10]. Качественно это можно объяснить тем, что учет других вкладов в $A_2^0\langle r^2 \rangle$, имеющих отрицательный знак (табл. 2), уменьшит величину полного расщепления и соответственно улучшит согласие между теоретическими вычислениями [10] и экспериментом. Интересно отметить и другое обстоятельство, общее для соединений CeAl₃ и CeCu₂Si₂ [20]. В обоих случаях, несмотря на различную точечную симметрию иона Ce³⁺ в решетке, схема уровней одна и та же: основной дублет и два близко расположенных друг к другу (в обоих случаях не разрешающихся в спектрах НРН) возбужденных дублета. Такая квазидвухуровневая схема расщепления в КЭП в системах с ТФ вряд ли является случайной. Она наблюдалась и в случае некоторых других соединений с ТФ [21] и, возможно, отражает тот факт, что $k-f$ -гибридизация является общей и доминирующей компонентой КЭП в соединениях с ТФ.

5. Заключение

Проведенный совместный анализ результатов экспериментов по НРН и измерению магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце [12] позволил найти единственное решение для набора параметров гамильтониана КЭП в системе с ТФ CeAl₃. Схема уровней, соответствующая найденным параметрам КЭП, характеризуется основным дублетом $\Gamma_9|\pm 3/2\rangle$, что предполагает наличие двух переходов с основного уровня. Найденный набор параметров КЭП естественным образом объясняет наличие только одного неупругого пика в спектрах НРН. Сравнение значений параметров КЭП в ряду соединений RAI_3 ($R = Ce, Pr, Nd$) показывает их аномальное увеличение при переходе к системе с ТФ CeAl₃, что свидетельствует об усилении $k-f$ -гибридизации. Изменения параметров КЭП в RAI_3

имеют тот же характер, что и в изоструктурном семействе соединений RCu_2Si_2 [11]. Это свидетельствует о том, что доминирующей компонентой потенциала КЭП в системах с ТФ является k - f -гибридизация.

Авторы благодарны О.Д. Чистякову и Н.Б. Кольчугиной за изготовление образцов. Е.А.Г. и И.Л.С. признательны Лаборатории Резерфорда–Апелтона (Великобритания) за финансовую поддержку и гостеприимство.

Список литературы

- [1] K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1779 (1975).
- [2] G.R. Stewart. *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [3] A.S. Edelstein, R. Majewski, S.K. Sinha, T. Brun, C.A. Pelizzari, H.R. Child. *Proc. of the Conf. on Neutron Scattering / Ed. R.M. Moon. Gatlinburg, Tennessee (1976)*. P. 873.
- [4] П.А. Алексеев, И.П. Садиков, И.А. Маркова, Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, О.Д. Чистяков. *ФТТ* **18**, 2509 (1976).
- [5] A.P. Murani, K. Knorr, K.H.J. Buschow. *Crystal field effects in metals and alloys / Ed. A. Furrer. Plenum Press, N.Y.–London (1976)*. P. 268.
- [6] A.P. Murani, K. Knorr, K.H.J. Buschow, A. Benoit, J. Flouquet. *Solid State Commun.* **36**, 523 (1980).
- [7] A.P. Murani. *Theoretical and experimental aspects of valence fluctuations and heavy fermions / Eds L.C. Gupta, S.K. Malik. Plenum Press, N.Y.–London (1988)*. P. 287.
- [8] E.A. Goremychkin, I. Natkaniec, E. Mühle. *Solid State Commun.* **64**, 553 (1987).
- [9] P.A. Alekseev, W. Bührer, V.N. Lazukov, E.V. Nefedova, I.P. Sadikov, O.D. Chistyakov, M. Zolliker. *Physica B* **217**, 241 (1996).
- [10] P.M. Levy, S. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 78 (1989).
- [11] Е.А. Горемычкин, А.Ю. Музычка, Р. Осборн. *ЖЭТФ* **110**, 1339 (1996).
- [12] D. Jaccard, R. Cibir, A. Bezing, J. Sierro, K. Matho, J. Flouquet. *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 255 (1988).
- [13] P.A. Alekseev, E.A. Goremychkin, B. Lippold, E. Mühle, I.P. Sadikov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **119**, 651 (1983).
- [14] E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, M. Loewenhaupt. *Phys. Rev. B* **25**, 7482 (1982).
- [15] E. Holland-Moritz, G.H. Lander. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin. Elsevier Science Publishers B.V. (1994)*. Vol. 19. P. 1.
- [16] P. Boutron. *Phys. Rev. B* **7**, 3226 (1973).
- [17] U. Walter. *J. Phys. Chem. Sol.* **45**, 401 (1984).
- [18] B. Sales, D. Wohlleben. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1240 (1975).
- [19] A.J. Freeman, J.P. Desclaux. *J. Magn. Magn. Mater.* **12**, 11 (1979).
- [20] E.A. Goremychkin, R. Osborn. *Phys. Rev. B* **47**, 14280 (1993).
- [21] G. Knopp, A. Loidl, K. Knorr, L. Pawlak, M. Duczmal, R. Caspary, U. Gottwick, H. Spille, F. Steglich, A.P. Murani. *Z. Phys. B* **77**, 95 (1989); A. Loidl, K. Knorr, G. Knopp, A. Krimmel, R. Caspary, A. Böhm, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, A.P. Murani. *Phys. Rev. B* **46**, 9341 (1992).