

# Кристаллическое поле в соединении с тяжелыми фермионами $\text{CeAl}_3$

© 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  $\text{CeAl}_3$ . 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  $\text{Ce}^{3+}$  в соединении  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{Nd}$ ) показывает, что сильное отличие параметров  $A_2^0 \langle r^2 \rangle$  и  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  в  $\text{CeAl}_3$  от соответствующих значений в  $\text{PrAl}_3$  и  $\text{NdAl}_3$  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

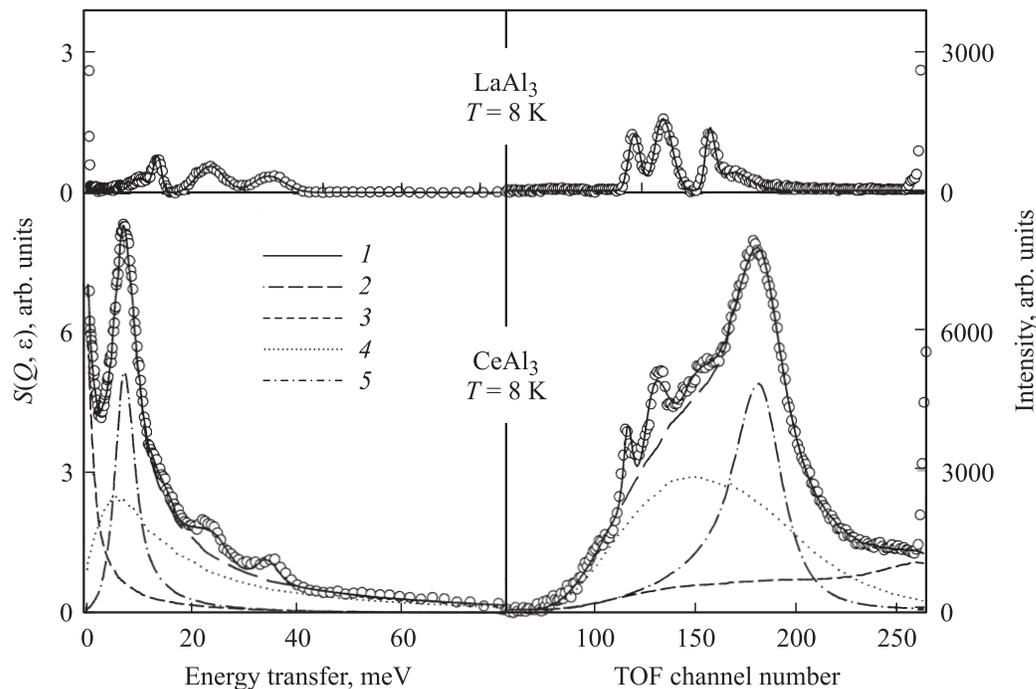
## 1. Введение

Интерметаллическое соединение  $\text{CeAl}_3$  является родоначальником весьма обширного семейства систем с тяжелыми фермионами (ТФ) [1]. Несмотря на активное исследование  $\text{CeAl}_3$  практически всеми доступными методами [2], ряд важных вопросов остается не вполне изученным. Сюда следует отнести, в частности, особенности спиновой динамики  $\text{CeAl}_3$ , изучаемые методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Исследованию  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{Ce}^{3+}$ .

В работах [4,5,7,9] спектры НРН аппроксимировались двумя лоренцианами исходя из того, что мультиплет  $^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{CeAl}_3$ . Таким образом, вопрос о схеме уровней мультиплета  $^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$  в КЭП  $\text{CeAl}_3$  нельзя считать окончательно решенным. Другой аспект изучения КЭП в  $\text{CeAl}_3$  — 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  $\text{Er}$ ) [11] показало, что действительно в соединении с ТФ  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  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  $\text{CeAl}_3$  и  $R\text{Al}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Поскольку оценка величин параметров гамильтониана КЭП в  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{CeAl}_3$ , обусловленного переходом между уровнями КЭП. Ион  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллической решетке  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ , измеренные на спектрометре КДСОГ-М при температуре образца 8 К, в виде времяпролетных спектров и в форме закона рассеяния. Передача энергии  $\varepsilon$  (в  $\text{meV}$ ) 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  $\text{CeAl}_3$ , 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  $\text{CeAl}_3$ .

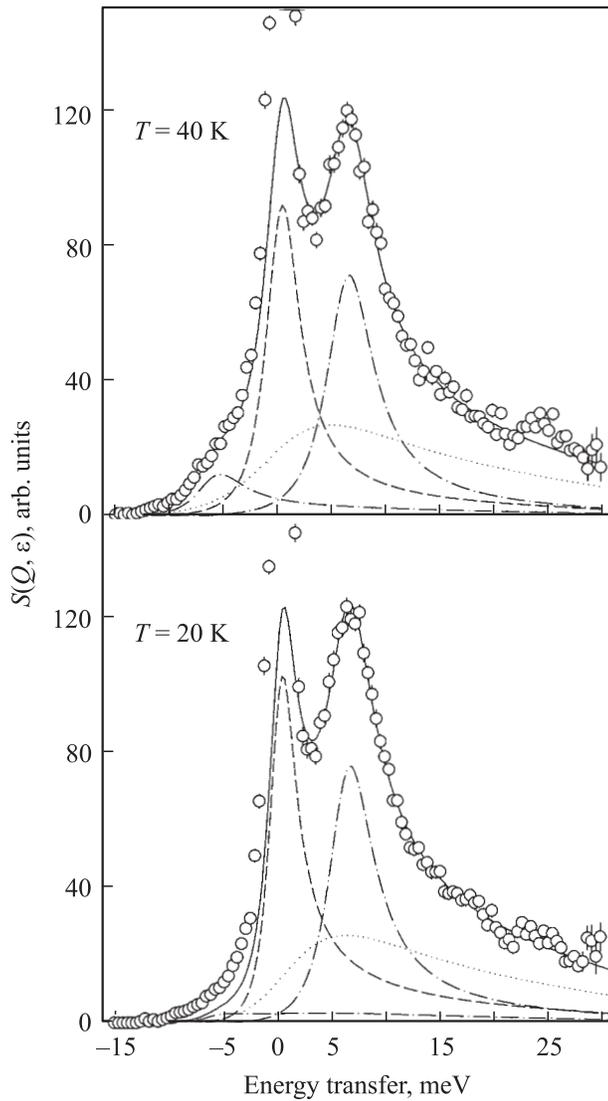
В настоящей работе на основе спектров НРН, измеренных на спектрометре НЕТ (ISIS, RAL, U.K.), мы также провели уточнение параметров КЭП в соединении  $\text{PrAl}_3$ , которые затем сравнивались с параметрами КЭП в  $\text{CeAl}_3$ .

## 2. Эксперимент

Образцы интерметаллических соединений  $R\text{Al}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}$  и  $\text{Pr}$ ) 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  $1100^\circ\text{C}$  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  $\sim 200$  г, помещенный в гелиевый криостат. Разрешение на упругой линии составило  $0.6$   $\text{meV}$ . Измерения проводились для трех углов рассеяния ( $30, 50$  и  $70^\circ$ ) при температуре 8 К. На НЕТ измерения НРН с  $\text{CeAl}_3$  проводились с использованием образца массой  $\sim 50$  г в интервале температур от 20 до 100 К при энергии налетающих нейтронов  $35$   $\text{meV}$ . Также были проведены измерения НРН на НЕТ с изоструктурным соединением  $\text{PrAl}_3$  при  $T = 20, 50$  и  $100$  К и энергии налетающих нейтронов  $15$   $\text{meV}$  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  $\text{LaAl}_3$ , который является изоструктурным немагнитным аналогом  $\text{CeAl}_3$  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



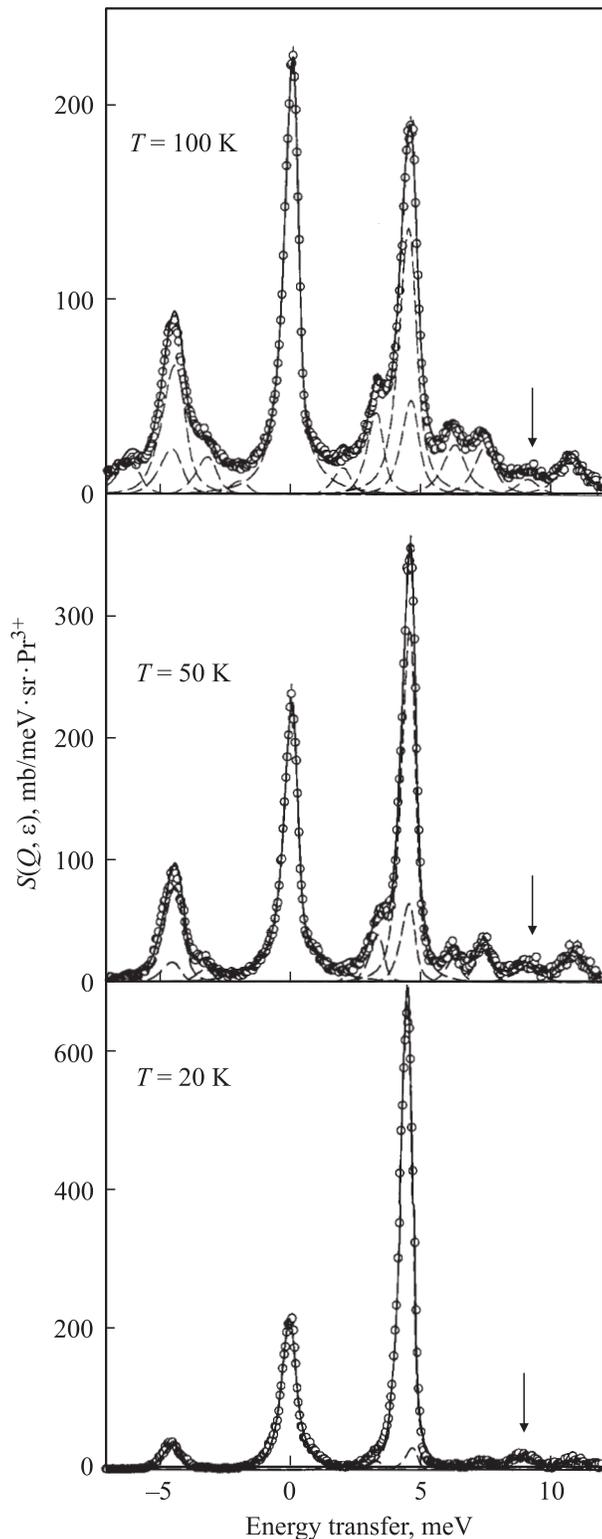
**Рис. 2.** Спектры НРН  $\text{CeAl}_3$ , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 35 meV при  $T = 20$  и 40 К. Сплошная линия (полный магнитный вклад) — расчетные спектры НРН с параметрами закона рассеяния из табл. 1, штриховая кривая — узкая квазиупругая линия, пунктирная кривая — широкая квазиупругая линия, штрихпунктирная линия — неупругая компонента.

$\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$  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  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ , приведенных на рис. 1, показывает, что в случае  $\text{CeAl}_3$  имеется интенсивное неупругое магнитное рассеяние до передачи энергии  $\sim 80$  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  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{LaAl}_3$  (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 передачах импульса). Другой особенностью спектров НРН  $\text{CeAl}_3$  является то, что неупругий магнитный пик расположен на широкой, без видимой структуры магнитной подложке с хорошо наблюдаемой интенсивностью рассеяния вплоть до значений передачи энергии  $\sim 80$  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  $\text{CeAl}_3$ , так и в спектрах  $\text{LaAl}_3$ , что указывает на их фонное происхождение. При этом первые две особенности (при  $\varepsilon \sim 11$  и 15 meV) имеют значительно меньшую интенсивность в  $\text{CeAl}_3$ , чем в  $\text{LaAl}_3$ . 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  $\text{PrAl}_3$ , 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  $\text{PrAl}_3$ , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов  $15 \text{ meV}$  при  $T = 20, 50$  и  $100 \text{ K}$ . 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  $136^\circ$  показывает, что вся интенсивность НРН имеет магнитный характер. Численное интегрирование закона рассеяния (исключая ядерный упругий пик) с учетом магнитного формфактора иона  $\text{Pr}^{3+}$  дает полное сечение магнитного рассеяния  $\text{PrAl}_3$   $\sigma = 621 \pm 4 \text{ mb}/\text{sr}$  при  $T = 20 \text{ K}$ . Эта величина находится в очень хорошем согласии со значением полного сечения магнитного рассеяния свободного иона  $\text{Pr}^{3+}$   $\sigma_{\text{mag}} = 48.433 \cdot g_J^2 J(J+1) = 619.95 \text{ mb}/\text{sr}$ , что также указывает на чисто магнитный характер НРН от образца  $\text{PrAl}_3$ .

### 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  $\Gamma$  — половина ширины на половине высоты,  $\Delta$  — энергетическое положение пика. В случае взаимодействия  $4f$ -электронов с КЭП  $\chi_0$  может быть представлена как сумма восприимчивостей Кюри ( $\chi_C''$ ) и Ван-Флека ( $\chi_{VV}^{mm}$ )

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

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

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

где  $\rho_n$  — заселенность уровня КЭП с энергией  $E_n$  и волновой функцией  $n$ ;  $\Delta_{mn} = E_n - E_m$ ;  $J^\alpha$  — компонента оператора полного углового момента. Следует заметить, что в случае иона  $\text{Ce}^{3+}$  в гексагональном КЭП для восприимчивости, измеряемой методом НРН, и одноионных восприимчивостей  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$  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  $\text{CeAl}_3$ , 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  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{CeAl}_3$ , измеренных на КДСОГ-М при  $T = 8 \text{ K}$

$\chi$ , arb.units	$\Gamma$ , meV	$\varepsilon$ , 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  $\text{CeAl}_3$  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  $\text{LaAl}_3$  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 фоннных 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 фоннных состояний (ОПФС) при больших значениях передачи энергии вследствие большого различия атомных масс  $\text{La}(\text{Ce})$  и  $\text{Al}$  ( $M_{\text{La}(\text{Ce})}/M_{\text{Al}} \approx 5.2$ ). В то же время интенсивность двух низкоэнергетических фоннных пиков в  $\text{CeAl}_3$  существенно меньше, чем в  $\text{LaAl}_3$ . Это обусловлено тем, что ядерное сечение рассеяния на  $\text{La}$  ( $\sigma_{\text{La}} = 10.2 \text{ b}$ ) и 3.5 раза больше, чем на  $\text{Ce}$  ( $\sigma_{\text{Ce}} = 2.9 \text{ b}$ ), 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  $\text{CeAl}_3$  [8]. Мы провели ряд измерений НРН на системах  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}(\text{Y})_x\text{Al}_3$ , которые также свидетельствуют о том, что динамический отклик  $\text{CeAl}_3$  наряду с неупругой особенностью и узкой квазиупругой линией содержит широкую спектральную

компоненту. Мы подробно обсудим эту особенность спиновой динамики  $Ce_{1-x}La(Y)_xAl_3$  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

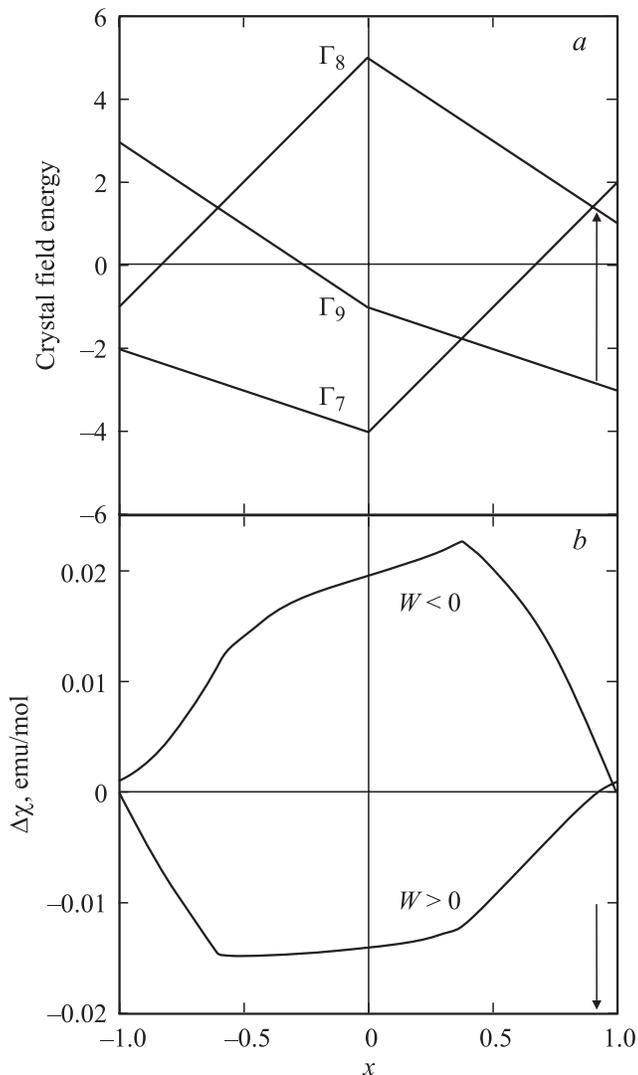
иона  $Ce^{3+}$  гамильтониан КЭП будет содержать члены не выше четвертого порядка. Поэтому выражение для гамильтониана КЭП (7) будет содержать только два члена

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

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  $c$  ( $\chi_{\parallel}$ ) равна восприимчивости в перпендикулярном оси  $c$  ( $\chi_{\perp}$ ) 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

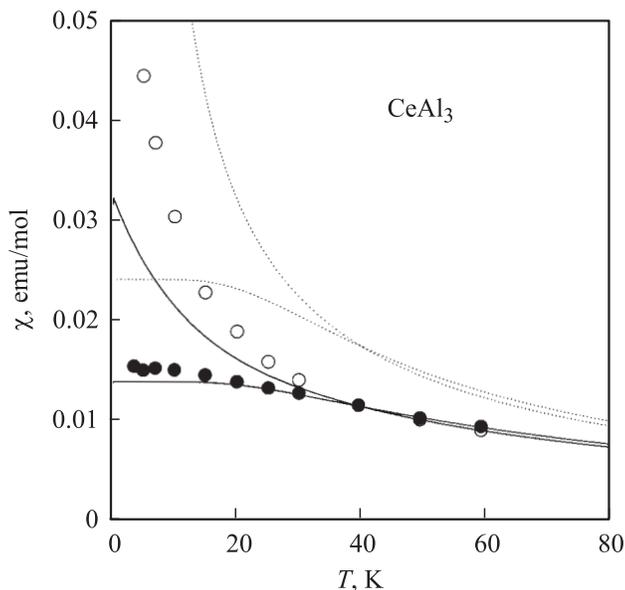


**Рис. 4.** *a*) Энергии уровней КЭП в зависимости от параметра  $x$ , стрелкой показана найденная схема уровней. *b*) Анизотропия магнитной восприимчивости  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$  при  $T = 41$  К и фиксированной величине полного расщепления 6.3 meV. Стрелкой показано значение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

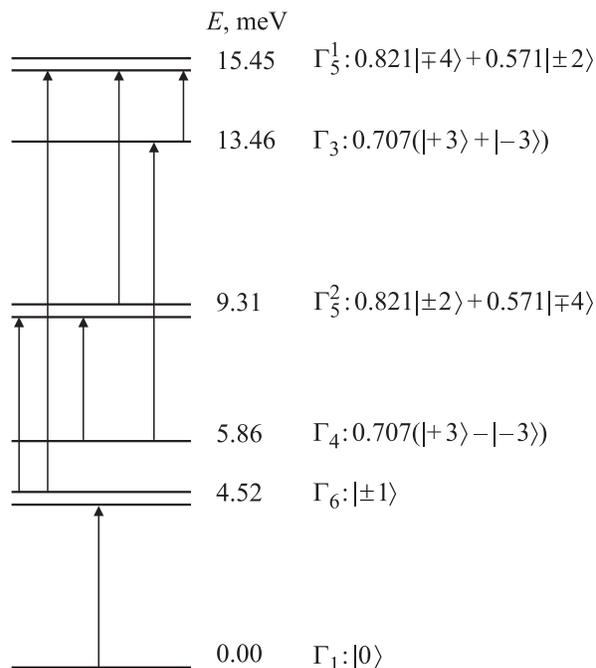
КЭП в CeAl<sub>3</sub>. Параметры  $B_i^m$  для CeAl<sub>3</sub> составили  $B_2^0 = (5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$  и  $B_4^0 = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ , соответствующая схема уровней имеет вид  $\Gamma_9(0.0 \text{ meV}) - \Gamma_8(6.1 \text{ meV}) - \Gamma_7(6.4 \text{ meV})$ . На рис. 5 представлены результаты измерения магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце CeAl<sub>3</sub> 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  $\chi_0$  — одноионная восприимчивость,  $\lambda$  — постоянная молекулярного поля. Сплошные линии на рис. 5 соответствуют рассчитанной согласно (10) восприимчивости для  $\lambda = -31 \text{ mol/emu}$ . Как видно на рис. 5, согласие рассчитанной и экспериментальной восприимчивостей в базисной плоскости  $\chi_{\perp}$  достаточно хорошее. В то же время для  $\chi_{\parallel}$  имеется значительное расхождение между расчетом и экспериментом при  $T < 30 \text{ K}$ . При этом нужно иметь в виду, что интерпретация постоянной молекулярного поля  $\lambda$  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 CeAl<sub>3</sub>, измеренная на монокристаллическом образце (данные работы [12]). Светлые кружки —  $\chi_{\parallel}$ , темные кружки —  $\chi_{\perp}$ . 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  $\text{Pr}^{3+}$  в КЭП  $\text{PrAl}_3$ .

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

Параметры гамильтониана КЭП в соединении  $\text{PrAl}_3$  уточнялись подгонкой расчетных спектров (3)–(7) с учетом функции разрешения для трех температур одновременно. В качестве начальных значений параметров  $B_i^m$  использовались значения из работы [13]. В результате в качестве наилучшего набора параметров КЭП в  $\text{PrAl}_3$  были определены следующие значения:  $B_2^0 = 0.200(5) \text{ meV}$ ,  $B_4^0 = -0.164(1) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ ,  $B_6^0 = 0.1146(2) \cdot 10^{-3} \text{ meV}$  и  $B_6^6 = 0.1509(1) \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ . Как видно из рис. 3, имеется очень хорошее согласие между экспериментальными точками и расчетным спектром (сплошная линия) для уточненного набора параметров КЭП в соединении  $\text{PrAl}_3$ . Схема уровней основного мультиплета  $^3H_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{PrAl}_3$ , соответствующая приведенному выше набору параметров КЭП, показана на рис. 6. Уточненная схема уровней КЭП в  $\text{PrAl}_3$  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  $\text{PrAl}_3$  является основной уровень — синглет  $\Gamma_1$ , с которого

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

Параметр	CeAl <sub>3</sub>	PrAl <sub>3</sub>	NdAl <sub>3</sub>
$A_2^0\langle r^2 \rangle$ , meV	-1.01	-9.52	-12.41
$A_2^0$ , meV · Å <sup>-2</sup>	-2.76	-28.17	-39.76
$A_4^0\langle r^4 \rangle$ , meV	3.54	2.23	0.81
$A_4^0$ , meV · Å <sup>-4</sup>	11.39	8.35	3.55
$A_6^0\langle r^6 \rangle$ , meV		1.88	1.64
$A_6^0$ , meV · Å <sup>-6</sup>		4.53	4.97
$ A_6^0\langle r^6 \rangle $ , meV		24.7	23.8
$ A_6^0 $ , meV · Å <sup>-6</sup>		59.5	72.1

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

Параметр	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	PrCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	NdCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
$A_2^0\langle r^2 \rangle$ , meV	22.6	3.0	4.8
$A_4^0\langle r^4 \rangle$ , meV	-0.7	-2.0	-3.8
$ A_4^0\langle r^4 \rangle $ , meV	70.9	30.5	4.8

возможен только один переход на первый возбужденный уровень — дублет  $\Gamma_6$  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,  $\Theta_l$  — 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 NdAl<sub>3</sub> 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 CeAl<sub>3</sub>. Параметр четвертого порядка также увеличивается в 3 раза. Это весьма интересное наблюдение, особенно если принять во внимание то, что параметры решетки при переходе от NdAl<sub>3</sub> к CeAl<sub>3</sub> 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 CeAl<sub>3</sub>. Как было показано в работе [10], вклад только  $k-f$ -гибридизации в системах с ТФ (в том числе в CeAl<sub>3</sub>) 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 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. 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 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [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 CeAl<sub>3</sub> и CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 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 CeAl<sub>3</sub> [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 CeAl<sub>3</sub> и CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [20]. В обоих случаях, несмотря на различную точечную симметрию иона Ce<sup>3+</sup> 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 CeAl<sub>3</sub>. 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 CeAl<sub>3</sub>, что свидетельствует об усилении  $k-f$ -гибридизации. Изменения параметров КЭП в  $RAI_3$

имеют тот же характер, что и в изоструктурном семействе соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  [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. Bezinge, 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).