

P14-2006-60

И. Л. Сашин<sup>\*,1</sup>, Е. А. Горемычкин<sup>\*,\*\*</sup>, Р. Осборн<sup>\*\*</sup>

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В СОЕДИНЕНИИ  
С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ  $\text{CeAl}_3$

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

---

\* Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

\*\* Аргоннская национальная лаборатория, США

<sup>1</sup> E-mail: sashin@nf.jinr.ru

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

Представлены результаты анализа данных по неупругому рассеянию нейтронов (НРН) в соединении с тяжелыми фермионами  $\text{CeAl}_3$ . Показано, что совместное использование результатов измерения магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце и НРН позволяет получить однозначное решение для набора параметров гамильтониана кристаллического электрического поля (КЭП):  $B_2^0 = (5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  и  $B_4^0 = (2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  мэВ. 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  $\sim 6,3$  мэВ при температуре 20 К. Сопоставление параметров КЭП в ряду соединений  $\text{RAl}_3$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$  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 разницей в параметрах решетки этих изоструктурных соединений и является следствием усиления гибридизации локализованных  $4f$ -электронов церия с электронами проводимости.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2006

Crystal Field in the Heavy Fermion Compound  $\text{CeAl}_3$ 

The results of an analysis of inelastic neutron scattering data on the heavy fermion compound  $\text{CeAl}_3$  are reported. By combining the neutron scattering results with measurement of the single-crystal magnetic susceptibility, we have obtained an unambiguous set of crystal field (CF) parameters:  $B_2^0 = (5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$  and  $B_4^0 = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$  meV. The corresponding level scheme of the ground multiplet of the  $\text{Ce}^{+3}$  ion is characterized by the ground state  $\Gamma_9 |\pm 3/2\rangle$  and two doublets  $\Gamma_8 |\pm 5/2\rangle$  and  $\Gamma_7 |\pm 1/2\rangle$  with close values of energies  $\sim 6.3$  meV at the temperature 20 K. A comparison of the CEF parameters along the  $\text{RAl}_3$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) series shows large difference of the CF parameters in  $\text{CeAl}_3$  from corresponding values in  $\text{PrAl}_3$  and  $\text{NdAl}_3$  which cannot be explained by changes in lattice parameters of this isostructural compounds but are more likely to result from the enhancement of the hybridization of the cerium localized  $4f$ -electrons with the conduction electrons.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2006

## ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллическое соединение  $\text{CeAl}_3$  является родоначальником ныне весьма обширного семейства систем с тяжелыми фермионами (ТФ) [1]. Несмотря на активное исследование  $\text{CeAl}_3$  практически всеми доступными методами [2] целый ряд важных вопросов остается не вполне изученным. Сюда следует отнести и 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 значительную разницу в интерпретации данных НРН, содержащуюся 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  $^2F_{5/2}$ -мультиплет иона  $\text{Ce}^{+3}$  в КЭП гексагональной симметрии расщеплен на три дублета, основное состояние — уровень  $\Gamma_9 |\pm 3/2\rangle$  и, соответственно, с основного состояния возможны два перехода КЭП. При этом энергии этих двух пиков весьма значительно различались: 6, 8 мэВ в [7] и 7, 15 мэВ в [9]. Следует, однако, отметить, что второй неупругий пик при передачах энергии 6 мэВ [7] и 15 мэВ [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 значительно более широком интервале передач энергий, не выявили наличие второго пика, но показали, что магнитное рассеяние имеется при больших передачах энергий ( $\sim 80$  мэВ) и, возможно, это связано с наличием широкого квазиупругого пика в  $\text{CeAl}_3$ . Таким образом, вопрос о схеме уровней  $^2F_{5/2}$ -мультиплета иона  $\text{Ce}^{+3}$  в КЭП  $\text{CeAl}_3$  нельзя считать окончательно решенным. Другой аспект изучения КЭП в  $\text{CeAl}_3$  — это, 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  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  ( $R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ho}$  и  $\text{Er}$ ) [11] показали, 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  $\text{RAl}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Поскольку оценка величин параметров гамильтониана КЭП в  $\text{CeAl}_3$  сделана не была, то их количественное определение и является целью данной 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 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  $c$  ( $\chi_{||}$ ) равна восприимчивости в перпендикулярном оси  $c$  ( $\chi_{\perp}$ ) направлении. Как будет показано ниже, эта особенность в температурной зависимости магнитной восприимчивости и энергия перехода КЭП, определенная из спектров НРН, позволяет получить однозначное решение для набора параметров гамильтониана КЭП в  $\text{CeAl}_3$ .

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

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы интерметаллических соединений  $\text{RAl}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$  и  $\text{Pr}$ ) были приготовлены из лантана, церия и празеодима чистотой 99,9% и алюминия 99,99% методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду. Затем проводился отжиг в вакууме при температуре 1100 °С в течение четырех недель. Проведенные после отжига нейтрон-дифракционные измерения не выявили присутствия других фаз системы  $\text{R}-\text{Al}$ . Эксперименты по НРН проводились на спектрометрах по времени пролета в обратной геометрии КДСОГ-М на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) и на спектрометре прямой геометрии НЕТ на импульсном источнике нейтронов ISIS (RAL, Великобритания). В экспериментах на КДСОГ-М использовался образец массой ~200 г, помещенный в гелиевый криостат. Разрешение на упругой линии составило 0,6 мэВ. Измерения проводились на трех углах рассеяния: 30, 50 и 70° при температуре 8 К. На НЕТ измерения НРН с  $\text{CeAl}_3$  проводились с использованием образца массой ~50 г в диапазоне температур от 20 до 100 К

и энергии налетающих нейтронов 35 мэВ. 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 мэВ 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 данной 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 передачах импульса. Результаты измерения НРН на КДСОГ-М при  $T = 8$  К на образцах  $\text{CeAl}_3$  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 виде закона рассеяния  $S(Q, \varepsilon)$ . Это обусловлено тем, что КДСОГ-М является спектрометром обратной геометрии по времени пролета, где на образец

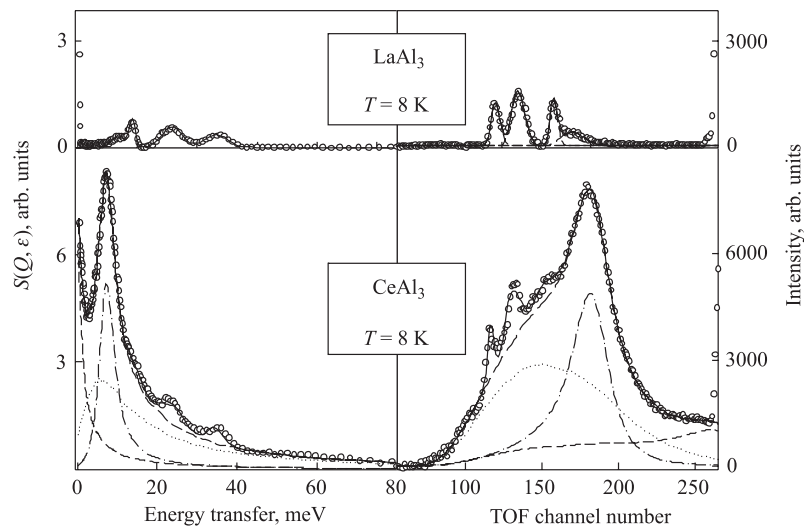


Рис. 1. Спектры НРН  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ , измеренные на спектрометре КДСОГ-М при температуре образца 8 К в виде времяпролетных спектров и закона рассеяния. Передача энергии  $\varepsilon$  (в мэВ) связана с временным каналом  $N$  следующим соотношением:  $\varepsilon = (530/(N-33))^2 - 4,7$ . Сплошная линия — расчетные спектры НРН с параметрами закона рассеяния из табл. 1 и фоновым вкладом. Длинный пунктир — полный магнитный вклад, короткий пунктир — узкая квазиупругая линия, точечная линия — широкая квазиупругая линия и штрихпунктирная линия — неупругая компонента

падает белый спектр нейтронов. Соответственно, измеряемая в эксперименте интенсивность рассеяния как функция времени пролета зависит от плотно-

сти 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  $E_0 = 35$  мэВ, и  $S(Q, \varepsilon)$  представляет собой сумму по 128 детекторам в интервале углов от 9 до 29°. Сравнение спектров

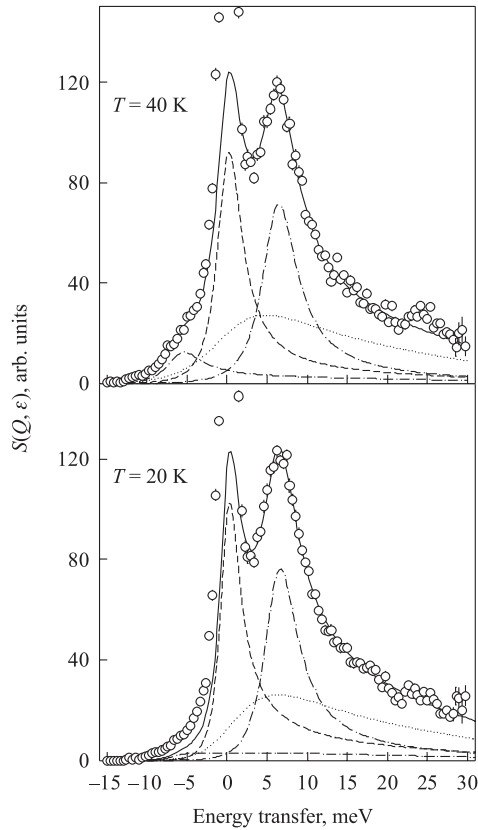


Рис. 2. Спектры НРН  $\text{CeAl}_3$ , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 35 мэВ при  $T = 20$  и 40 К. Обозначения те же, что и на рис. 1

$\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ , приведенных на рис. 1, показывает, что в случае  $\text{CeAl}_3$  имеется интенсивное неупругое магнитное рассеяние до передач энергий  $\sim 80$  мэВ. Это особенно отчетливо видно на времяпролетных спектрах в силу вышеуказанной 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 мэВ, которое имеется в спектрах [8], обусловлено значительно лучшими фоновыми условиями на КДСОГ-М при проведении данных измерений. Как видно на рис. 1 и 2, спектры  $\text{CeAl}_3$  содержат *один* интенсивный, хорошо определенный, имеющий магнитную природу пик со слабой зависимостью положения от температуры:  $\varepsilon \sim 6,4$  мэВ ( $T > 20$  К) и  $\varepsilon \sim 7,4$  мэВ ( $T = 8$  К). Это следует как из сравнения со спектрами соединения  $\text{LaAl}_3$  (см. рис. 1), где имеется только фоновое 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 передач энергии  $\sim 80$  мэВ. Это особенно ясно видно на времяпролетных спектрах, представленных на рис. 1. Относительно слабые особенности при передачах энергий  $\varepsilon \sim 11, 15, 25$  и  $37$  мэВ имеются как в спектрах  $\text{CeAl}_3$ , так и в спектрах  $\text{LaAl}_3$ , что указывает на их фоновое происхождение. При этом первые две особенности, при  $\varepsilon \sim 11$  и  $15$  мэВ, имеют значительно меньшую интенсивность в  $\text{CeAl}_3$ , чем в  $\text{LaAl}_3$ . Это хорошо согласуется с тем, что сечение ядерного рассеяния лантана в три с половиной раза больше, чем церия, а тяжелая, по сравнению с алюминием, редкоземельная подрешетка будет давать доминирующий вклад в  $S(Q, \varepsilon)$  на малых частотах. Спектры НРН, измеренные на спектрометре НЕТ (рис. 2), также показывают наличие слабой фоновой особенности при  $\varepsilon \sim 25$  мэВ. Изменение 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 мэВ при температурах 20, 50 и 100 К и среднем угле рассеяния  $\langle\varphi\rangle = 20^\circ$  приведены на рис. 3. Эти данные отнормированы в абсолютных единицах (мб/мэВ/ср) 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  $\varepsilon \sim 4,5$  мэВ, обусловленный переходом между основным и первым возбужденным уровнями КЭП. При повышении температуры появляется группа магнитных пиков в области передач энергий до  $\sim 12$  мэВ вследствие переходов между возбужденными уровнями. Сравнение спектров для угла рассеяния  $\langle\varphi\rangle = 20^\circ$  и  $\langle\varphi\rangle = 136^\circ$  показывает, что вся интенсивность НРН имеет магнитный харак-

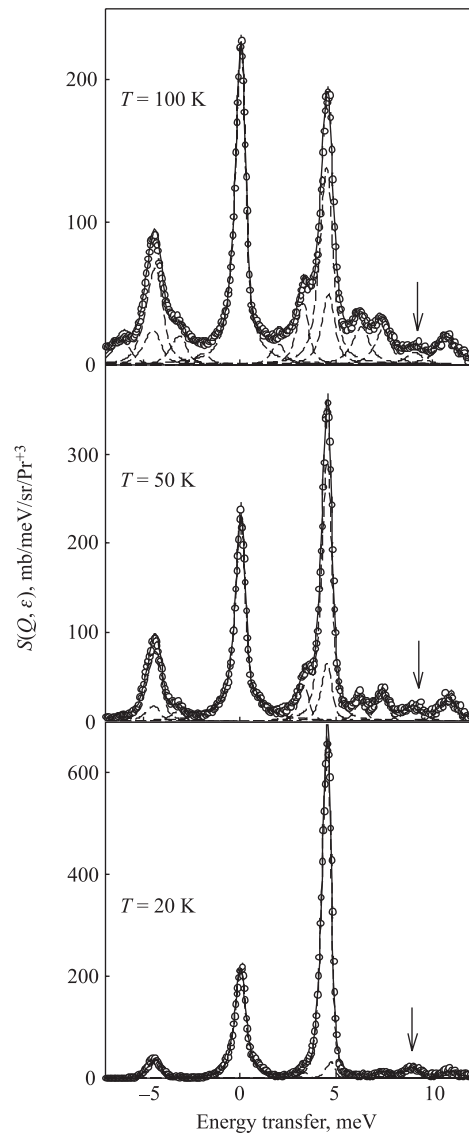


Рис. 3. Спектры НРН  $\text{PrAl}_3$ , измеренные на НЕТ с энергией налетающих нейтронов 15 мэВ при  $T = 20, 50$  и  $100$  К. Сплошные линии — расчетный закон рассеяния с уточненным набором КЭП. Пунктирные линии — отдельные переходы между уровнями КЭП. Стрелкой показано положение пика, обусловленного процессом двойного неупругого рассеяния на переходе  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$



тер. Численное интегрирование закона рассеяния (исключая ядерный упругий пик) с учетом магнитного формфактора иона  $\text{Pr}^{+3}$  дает полное сечение магнитного рассеяния  $\text{PrAl}_3$   $\sigma = (621 \pm 4)$  мб/ср при  $T = 20$  К. Эта величина находится в очень хорошем согласии со значением полного сечения магнитного рассеяния свободного иона  $\text{Pr}^{+3}$   $\sigma_{\text{mag}} = 48,433 \cdot g_J^2 J(J+1) = 619,95$  мб/ср, что также указывает на чисто магнитный характер НРН от образца  $\text{PrAl}_3$ .

## 2. 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  $\chi'(Q, 0)$ :

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

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

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

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 ( $\chi_C^n$ ) и Ван Флека ( $\chi_{\text{VF}}^{mn}$ ):

$$\chi_0 = \sum_n \chi_C^n + \sum_{m \neq n} \chi_{\text{VF}}^{mn}, \quad \chi_C^n = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T} \rho_n \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle n | J^\alpha | n, \rangle|^2 \quad (5)$$

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

где  $\rho_n$  — заселенность уровня КЭП с энергией  $E_n$  и волновой функцией  $n$ ,  $\Delta_{mn} = E_n - E_m$ , и  $J^\alpha$  — компонента оператора полного углового момента. Следует заметить, что в случае иона  $\text{Ce}^{+3}$  в гексагональном КЭП для восприимчивости, измеряемой методом НРН и одноионной восприимчивости  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$  имеется следующее соответствие: восприимчивость Кюри есть магнитная восприимчивость вдоль оси ( $\chi_{||} = \sum_n \chi_C^n$ ), а восприимчивость Ван Флека есть восприимчивость в перпендикулярном оси ( $\chi_{\perp} = \sum_{n \neq m} \chi_{VV}^{mn}$ ) направлении. Волновые функции  $|n\rangle$  и энергии уровней  $E_n$  могут быть получены диагонализацией феноменологического гамильтониана КЭП. Для гексагональной точечной симметрии гамильтониан 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  $S(Q, \varepsilon)$ , можно найти набор параметров КЭП, дающий наилучшее согласие между расчетным и экспериментальным  $S(Q, \varepsilon)$ .

Если стандартная модель КЭП применима в случае системы с ТФ  $\text{CeAl}_3$ , то мы можем 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 мэВ) магнитная динамика  $\text{CeAl}_3$  хорошо описывается квазиупругим лоренцианом со следующей, весьма общей для систем с ТФ зависимостью ширины от температуры:  $\Gamma$  (мэВ) =  $0,36 + 0,25\sqrt{T}$  (К). Так как 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 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 А), одна квазиупругая и одна неупругая линия (вариант Б) и две квазиупругие и одна неупругая линия (вариант В). Как показал проведенный анализ, наилучшее согласие при подгонке спектров КДСОГ-М в широком диапазоне передач энергий (до 80 мэВ), достигается для варианта В. При этом вклад фононов учитывался следующим образом. Спектры НРН  $\text{LaAl}_3$  могут быть хорошо аппроксимированы набором четырех лоренцианов при передачах энергии 10,9(3), 14,6(1), 25,2(2) и 37,0(4) мэВ

(сплошная линия на рис. 1). При оценке параметров магнитной части  $S(Q, \varepsilon)$  варьировались также и интенсивности этих четырех пиков. Как и ожидалось, два фоновых пика при 25,2 и 37,0 мэВ имеют практически одинаковую интенсивность в обоих соединениях. Это связано с тем, что алюминиевая подрешетка будет давать доминирующий вклад в обобщенную плотность фоновых состояний (ОПФС) при больших передачах энергии вследствие большого различия атомных масс La(Ce) и Al ( $M_{\text{La(Ce)}}/M_{\text{Al}} \approx 5,2$ ). В то же время, интенсивность двух низкоэнергетических фоновых пиков в  $\text{CeAl}_3$  существенно меньше, чем в  $\text{LaAl}_3$ . Это обусловлено тем, что ядерное сечение рассеяния на La ( $\sigma_{\text{La}} = 10,2$  барн) в три с половиной раза больше, чем на Ce ( $\sigma_{\text{Ce}} = 2,9$  барн), а в силу вышеотмеченной разницы в атомной массе редкоземельная подрешетка будет давать 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 отличием в наборах параметров  $S(Q, \varepsilon)$  для различных температур является положение неупругого пика: при  $T = 8$  К его энергия составила 7,7(3) мэВ, а при  $T = 20$  и 40 К — 6,3(1) и 6,4(1) мэВ 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  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_3$ , 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  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_3$  в последующих публикациях, а в данной работе мы рассмотрим возможность определения параметров КЭП в  $\text{CeAl}_3$  и их сравнение с соответствующими значениями для  $\text{PrAl}_3$  и  $\text{NdAl}_3$ .

**Таблица 1. Результаты подгонки спектров  $\text{CeAl}_3$ , измеренных на КДСОГ-М при  $T = 8$  К**

$\chi$ (произв. ед.)	1,14(9)	1,3(1)	0,76(5)
$\Gamma$ , мэВ	7,4(4)	1,07	2,4(2)
$\varepsilon$ , мэВ	0	0	7,7(3)

### 3. ПАРАМЕТРЫ ГАМИЛЬТОНИАНА КЭП

Как было отмечено выше, одним из непротиворечивых результатов изучения методом НРН соединения с ТФ  $\text{CeAl}_3$  [4, 5, 7–9] является наличие

по крайней мере одного неупругого магнитного пика. Наш анализ, приведенный выше, указывает на существование только одного неупругого магнитного пика, который обусловлен переходом(ами) между уровнями расщепленного в КЭП основного мультиплета  ${}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{+3}$ . Для иона  $\text{Ce}^{+3}$  гамильтониан КЭП будет содержать члены не выше четвертого порядка. Поэтому выражение для гамильтониана КЭП (7) будет содержать только два члена:

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

Наблюдение в экспериментах по НРН только одного перехода КЭП недостаточно для однозначного определения двух параметров гамильтониана КЭП (8). В работе [12] приведены результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце  $\text{CeAl}_3$ . При этом были наблюдаемы 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] и при  $T = 41$  К восприимчивость вдоль оси ( $\chi_{||}$ ) равна восприимчивости в перпендикулярном оси ( $\chi_{\perp}$ ) 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 разницу  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{||}$ , используя выражения (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 мэВ. На рис. 4, б представлены результаты вычисления  $\Delta\chi$  в зависимости от  $x$  для случая  $W > 0$  и  $W < 0$ . Как видно на рис. 4, б, имеется только одно значение  $x = 0,92$  ( $W = 1,46(5)$  мэВ), где  $\Delta\chi = 0$ . Если же предположить, что пик при 6,4 мэВ обусловлен переходом между основным и первым возбужденным уровнем, то также только при  $x = 0,92$  анизотропия магнитной восприимчивости  $\Delta\chi = 0$ . На рис. 4, а представлены энергии уровней КЭП в зависимости от параметра  $x$  при  $W = 1$ . Стрелки на рис. 4 указывают найденное решение и, как видно на рис. 4, а, этот набор параметров гамильтониана КЭП дает естественное объяснение, почему 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  $\Gamma_7 |\pm 1/2\rangle$  различаются на 0,3 мэВ, что не может быть разрешено в экспериментах по НРН,

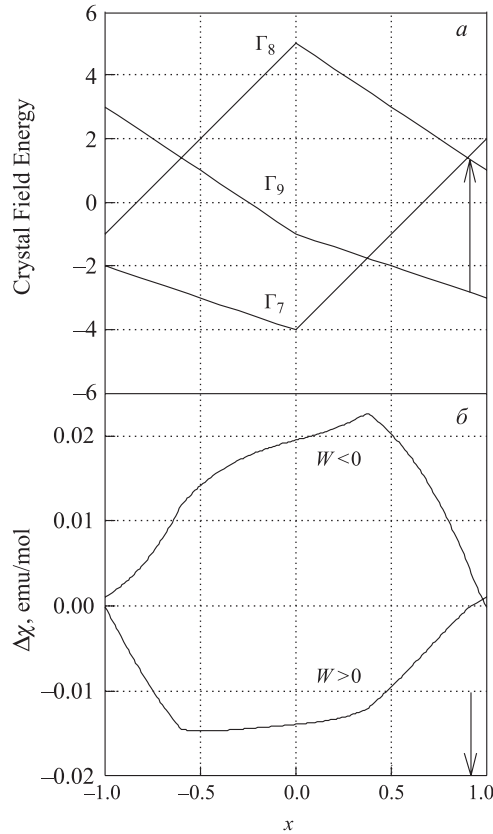


Рис. 4. *a*) Энергии уровней КЭП в зависимости от параметра  $x$ , стрелкой показана найденная схема уровней. *б*) Анизотропия магнитной восприимчивости  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$  при  $T = 41$  К и фиксированной величине полного расщепления 6,3 мэВ. Стрелкой показано значение  $x$ , при котором  $\Delta\chi = 0$

так как собственная ширина неупругого пика составляет 2,4(2) мэВ при  $T = 8$  К. Таким образом, совместное использование результатов НРН и измерений магнитной восприимчивости позволяет найти единственное решение для набора параметров КЭП в  $\text{CeAl}_3$ . Параметры  $B_i^m$  для  $\text{CeAl}_3$  составили:  $B_2^0 = (5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  мэВ и  $B_4^0 = (2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  мэВ, соответствующая схема уровней:  $\Gamma_9$  (0,0 мэВ) –  $\Gamma_8$  (6,1 мэВ) –  $\Gamma_7$  (6,4 мэВ). На рис. 5 представлены результаты измерения магнитной восприимчивости на монокристаллическом образце  $\text{CeAl}_3$  из работы [12]. Пунктирные линии — расчетная одноионная восприимчивость, вычисленная согласно (5), (6), для набора параметров КЭП, найденных в данной работе. В приближении молекулярного поля (ПМП) маг-

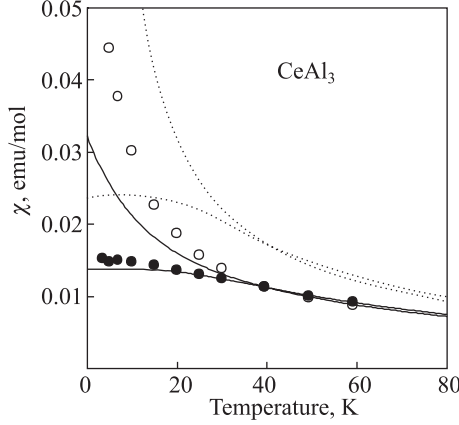


Рис. 5. Магнитная восприимчивость  $\text{CeAl}_3$ , измеренная на монокристаллическом образце, из работы [12]. Белые кружки —  $\chi_{\parallel}$ , черные кружки —  $\chi_{\perp}$ . Точечные кривые — одноионная восприимчивость, вычисленная для найденного набора параметров КЭП. Сплошные линии — расчет с учетом молекулярного поля

нитную 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 — расчетная, согласно (10), восприимчивость для  $\lambda = -31$  моль/эме. 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  $T < 30$  К. При этом надо 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 такому же аналитическому выражению, как и учет межйонного обменного взаимодействия в ПМП [18] и, во-вторых, этот же параметр  $\lambda$  в эффективном виде учитывает наличие широкой квазиупругой компоненты (см. табл. 1).

Уточнение параметров гамильтониана КЭП в соединении  $\text{PrAl}_3$  было проведено 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, как наилучший набор параметров КЭП в  $\text{PrAl}_3$ , были определены следующие значения:

$B_2^0 = 0,200(5)$  мэВ,  $B_4^0 = -0,164(1) \cdot 10^{-2}$  мэВ,  $B_6^0 = 0,1146(2) \cdot 10^{-3}$  мэВ и  $B_6^6 = 0,1509(1) \cdot 10^{-2}$  мэВ. Как видно на 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  $^3\text{H}_4$  иона  $\text{Pr}^{+3}$  в  $\text{PrAl}_3$ , соответствующая вышеприведенному набору параметров КЭП, показана на рис. 6. Уточненная схема уровней КЭП в  $\text{PrAl}_3$  принципиально не отличается от ранее устано-

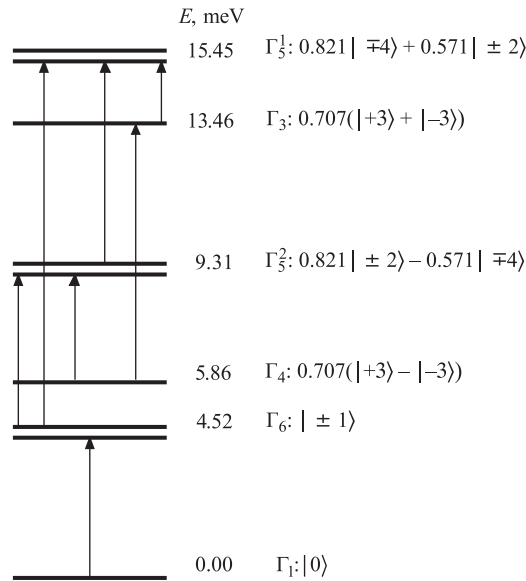


Рис. 6. Схема уровней и волновые функции основного мультиплета  $^3\text{H}_4$  иона  $\text{Pr}^{+3}$  в КЭП  $\text{PrAl}_3$

вленной [13], однако параметры КЭП определены с большей надежностью и точностью. Это главным образом связано с тремя обстоятельствами: спектры, измеренные на спектрометре НЕТ, не содержали фоновго вклада; разрешение было значительно лучше, чем в предыдущих экспериментах [13] и 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 возможен только один переход на первый возбужденный уровень — дублет  $\Gamma_6$  с энергией 4,52 мэВ.

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

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

	CeAl <sub>3</sub>	PrAl <sub>3</sub>	NdAl <sub>3</sub>
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ , мэВ	-1,01	-9,52	-12,41
$A_2^0$ , мэВ $\text{Å}^{-2}$	-2,76	-28,17	-39,76
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ , мэВ	3,54	2,23	0,81
$A_4^0$ , мэВ $\text{Å}^{-4}$	11,39	8,35	3,55
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ , мэВ		1,88	1,64
$A_6^0$ , мэВ $\text{Å}^{-6}$		4,53	4,97
$ A_6^0 \langle r^6 \rangle $ , мэВ		24,7	23,8
$ A_6^0 $ , мэВ $\text{Å}^{-6}$		59,5	72,1

на значения радиальных интегралов из работы [19]. Величины параметров КЭП для NdAl<sub>3</sub> взяты из работы [13]. Как видно в табл. 2, имеется сильная зависимость величины параметра второго порядка от редкоземельного иона, который вдоль ряда  $RAI_3$  ( $R = Ce, Pr, Nd$ ) увеличивается более чем на порядок величины. Причем наиболее значительное увеличение происходит при переходе к CeAl<sub>3</sub>. Параметр четвертого порядка также увеличивается в три раза. Это весьма интересное наблюдение, если принять во внимание то, что параметры решетки при переходе от NdAl<sub>3</sub> к CeAl<sub>3</sub> изменяются лишь на  $\sim 1,2\%$  и, соответственно, столь малая величина никак не может объяснить наблюдаемые изменения параметров КЭП вдоль ряда  $RAI_3$  ( $R = Ce, Pr, Nd$ ). 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 схожая с  $RAI_3$  эволюция параметров КЭП. Величины параметров второго и четвертого порядков возрастают примерно в шесть и пять 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,



**Таблица 3. Параметры КЭП второго и четвертого порядка для соединений  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [11]**

	$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	$\text{PrCu}_2\text{Si}_2$	$\text{NdCu}_2\text{Si}_2$
$A_2^0\langle r^2 \rangle$ , мэВ	22,6	3,0	4,8
$A_4^0\langle r^4 \rangle$ , мэВ	-0,7	-2,0	-3,8
$ A_4^4\langle r^4 \rangle $ , мэВ	70,9	30,5	4,8

что именно гибридизация  $f$ -электронов церия и  $p$ -электронов кремния обуславливает аномальные электронные свойства  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [11, 20]. Одинаковая зависимость параметров КЭП вдоль ряда соединений  $\text{RAl}_3$  и  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  позволяет утверждать, что гибридизационный вклад в потенциал КЭП в системах с тяжелыми фермионами  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  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  $\text{CeAl}_3$  [10]. Качественно это можно объяснить тем, что учет других вкладов в  $A_2^0\langle r^2 \rangle$ , имеющих отрицательный знак (см. табл. 2), уменьшит величину полного расщепления и, соответственно, улучшит согласие между теоретическими вычислениями [10] и экспериментом. Интересно отметить и другое обстоятельство, общее для соединений  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [20]. В обоих случаях, несмотря на различную точечную симметрию иона  $\text{Ce}^{+3}$  в решетке, схема уровней одна и та же: основной дублет и два близко расположенных друг к другу (в обоих случаях не разрешимы 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.

### 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  $\text{CeAl}_3$ . 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 вдоль ряда соединений  $\text{RAl}_3$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показывает их аномальное увеличение при переходе к системе с ТФ  $\text{CeAl}_3$ , что свидетельствует об усилении

*k-f*-гибридизации. Изменения параметров КЭП в  $RAI_3$  имеют тот же самый 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, а также признательны Лаборатории Резерфорда–Эплтона (Великобритания) за финансовую поддержку и гостеприимство.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Andres K., Graebner J. E., Ott H. R.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1779.
2. *Stewart G. R.* // Rev. Mod. Phys. 1984. V. 56. P. 755.
3. *Edelstein A. S. et al.* // Proc. of the Conf. on Neutron Scattering / Ed. by R. M. Moon. Gatlinburg, Tennessee, 1976. P. 873.
4. *Алексеев П. А. и др.* // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2509.
5. *Murani A. P., Knorr K., Buschow K. H. J.* // Crystal Field Effects in Metals and Alloys / Ed. by A. Furrer. Plenum Press, New York–London, 1976. P. 268.
6. *Murani A. P. et al.* // Sol. Stat. Commun. 1980. V. 36. P. 523.
7. *Murani A. P.* // Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions / Ed. by L. C. Gupta, S. K. Malik. Plenum Press, New York–London, 1988. P. 287.
8. *Goremychkin E. A., Natkaniec I., Mühle E.* // Sol. Stat. Commun. 1987. V. 64. P. 553.
9. *Alekseev P. A. et al.* // Physica B. 1996. V. 217. P. 241.
10. *Levy P. M., Zhang S.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 78.
11. *Горемычкин Е. А., Музыка А. Ю., Осборн Р.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. С. 1339.
12. *Jaccard D. et al.* // J. Magn. Magn. Matter. 1988. V. 76, 77. P. 255.
13. *Alekseev P. A. et al.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 119. P. 651.
14. *Holland-Moritz E., Wohleben D., Loewenhaupt M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7482.
15. *Holland-Moritz E., Lander G. H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin. Elsevier Sci. Publ. B. 1994. V. 19. P. 1.

16. *Boutron P.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 7. P. 3226.
17. *Walter U.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 401.
18. *Sales B., Wohlleben D.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1240.
19. *Freeman A. J., Desclaux J. P.* // J. Magn. Magn. Matter. 1979. V. 12. P. 11.
20. *Goremychkin E. A., Osborn R.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 14280.
21. *Knopp G. et al.* // Z. Phys. B. 1989. V. 77. P. 95;  
*Loidl A. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 9341.

Получено 26 апреля 2006 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 11.07.2006.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 280 экз. Заказ № 55403.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)