Физика низких температур, 1996, т. 22, № 12, с. 1390–1395

Влияние эффекта Кондо на кристаллическое электрическое поле в соединении Ce_3Al

А. А. Василькевич, П. Г. Иваницкий, В. И. Слисенко

Научный центр «Институт ядерных исследований» НАН Украины,
Украина, 252650, г. Киев-28, пр. Науки, 47
E-mail: kinr@sovan.com

Статья поступила в редакцию 16 апреля 1996 г., после переработки 14 июня 1996 г.

Методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) была исследована энергетическая структура основного мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} в соединении Ce_3Al. Влияние сильного взаимодействия между 4*f*-электронами и электронами проводимости на кристаллическое электрическое поле (КЭП) имеет «антиэкранирующий» характер. Этот эффект приводит к увеличению энергии уровней КЭП (~ 30%) при понижении температуры с 300 до 100 К и сопровождается увеличением ширины линии неупругих переходов от 1,5 до 2,2 мэВ. Наличие двух квазиупругих линий в спектрах НРН на Ce_3Al с сильно различающимися (~ 9 раз) ширинами указывает на существование в этом соединении быстрых и медленных кондовских флуктуаций спина.

Методом непружного розсіювання нейтронів (НРН) було досліджено енергетичну структуру основного мультиплета $^2F_{5/2}$ іона Ce^{3+} в сполуці Ce_3Al. Вплив взаємодії між 4*f*-електронами і електронами провідності на кристалічне електричне поле (КЕП) має «антиекрануючий» характер. Цей ефект приводить до збільшення енергії рівнів КЕП (~ 30%) при зниженні температури з 300 до 100 К і супроводжується збільшенням ширини лінії непружних переходів від 1,5 до 2,2 меВ. Наявність двох квазіпружних ліній в спектрах НРН на Ce_3Al, ширини яких сильно відрізняються (~ 9 разів), вказує на існування в цій сполуці швидких та повільних кондівських флуктуацій спіну.

Некоторые из соединений Се по своим физическим свойствам не имеют аналогов и в последнее время рассматриваются как принципиально новый класс металлических веществ [1]. Это так называемые концентрированные кондо-системы (ККС). Их уникальные свойства формируются главным образом сильным взаимодействием 4*f*-электронов с электронами проводимости (*s*–*f*-взаимодействие), которое через кондовские флуктуации спина (КФС) приводит к компенсации магнитного момента иона церия и тем самым к подавлению взаимодействия между редкоземельными (РЗ) ионами. В результате этого некоторые из ККС теряют способность к магнитному упорядочению (немагнитные кондо-решетки). С другой стороны, на низкотемпературные свойства ККС существенное влияние оказывает взаимодействие 4*f*-электронов с кристаллическим электрическим полем (КЭП), вследствие чего возникает тонкая структура основного мультиплета РЗ иона (уровни КЭП). Обычно эти два взаимодействия 4*f*-электронов рассматриваются как взаимонезависимые. Однако наблюдаемые в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов (НРН) большие значения ширин переходов между уровнями КЭП [2] свидетельствуют об изменениях в электронной подсистеме и, следовательно, о влиянии первого взаимодействия на второе. Такое влияние наблюдалось при ослаблении *s*–*f*-взаимодействия путем разбавления образца $CeAl_3$ магнитными ионами Nd^{3+}, что приводило к смещению уровней КЭП в сторону меньших энергий [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования методом НРН эффектов КЭП в интерметаллическом соединении Ce_3Al и влияния на них *s*–*f*-взаимодействия. Необходимо отметить, что метод НРН при изучении указанных эффектов имеет принципиальное преимущество перед другими методами, область применения которых существенно ограничена экранирующим влиянием электронов проводимости. Измерения спектров НРН в Ce_3Al выполнены по времени пролета [4] на многодетекторном спектрометре, установленном на атомном реакторе ВВР-М Научного центра «Институт ядерных исследований» НАН Украины. Энергия падающих на образец нейтронов была выбрана равной 13 мэВ. Поскольку в спектрах НРН, кроме рассеяния нейтронов на 4*f*-электронах, при-

© А. А. Василькевич, П. Г. Иваницкий, В. И. Слисенко, 1996

сутствует также и рассеяние на фононах, для их корректного разделения использовались ранее детально разработанные подходы [5]. В связи с этим спектры измерялись в большом интервале углов рассеяния (25–101°) при температурах образца 100 и 300 K. Проводилось их сравнение с измеренными в аналогичных экспериментальных условиях спектрами НРН на изоструктурном соединении La_3Al, которые из-за отсутствия у La 4*f*-электронов содержат информацию только о рассеянии на фононах.

Соединение Ce_3Al может существовать в двух фазах: α и β. Нами исследовалась α-фаза, которая образуется путем превращения в твердом состоянии при 250 °C из β-фазы и имеет структуру типа Mg_3Cd с гексагональной точечной группой симметрии РЗ иона [6]. Ранее проведенное изучение температурной зависимости удельного сопротивления ρ Ce_3Al [7] показало, что в этом соединении имеют место процессы, обусловленные как первым (*s–f*), так и вторым (*f*-КЭП) типом взаимодействия 4*f*-электронов. Зависимости $\rho(T)$ свойственно поведение, характерное для ККС, т.е. наблюдается минимум ($T_{\min} \approx 25$ K) и логарифмический рост при $T < T_{\min}$. Кроме того, в области температур 50–100 K обнаружен пик, который, очевидно, связан с расщеплением основного мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} в КЭП Ce_3Al. Из данных по магнитной восприимчивости следует, что это соединение остается в парамагнитном состоянии вплоть до 4 K (ниже этой температуры измерения не проводились) [8].

Анализ экспериментальной информации проводился в рамках феноменологической теории КЭП, согласно которой гамильтониан КЭП для гексагональной точечной группы симметрии иона Ce^{3+} можно представить в виде

$$H_{CEF}^{\text{hex}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 , \qquad (1)$$

где O_k^m — эквивалентные операторы Стивенса; B_k^m — феноменологические параметры КЭП. Операторы O_k^m рассчитаны для различных значений полного углового момента J. Поэтому определению из спектров НРН подлежат только два независимых параметра B_k^m .

Дважды дифференциальное сечение (ДДС), описывающее взаимодействие 4*f*-электронов с КЭП в дипольном приближении имеет вид

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)_{CEF} \approx \frac{(\mathbf{k}_1/\mathbf{k}_0)F^2(\mathbf{k})\varepsilon}{1 - \exp(-\varepsilon/k_BT)} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{\mu_B^2} \left[\sum_{\substack{m,\,n \\ E_m = E_n}} \chi_C^{mn} P_{mn}\left(\varepsilon, \gamma_{mn}^{\text{el}}\right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,\,n \\ E_m \neq E_m}} \chi_{VV}^{mn} \left(1 - \exp(-\Delta_{mn}/k_BT)\right) P_{mn}\left(\varepsilon - \Delta_{mn}, \gamma_{mn}^{\text{inel}}\right) \right] \right\} . \qquad (2)$$

Здесь $\varepsilon = E_0 - E_1$ — изменение энергии в процессе рассеяния; $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ — вектор рассеяния; $\mathbf{k}_0$, E_0 и $\mathbf{k}_1$, E_1 — волновые векторы и энергии падающего и рассеянного нейтронов соответственно; $F(\mathbf{k})$ — магнитный формфактор; $P_{mn}(\varepsilon, \gamma_{mn}^{\text{el}})$, $P_{mn}(\varepsilon - \Delta_{mn}, \gamma_{mn}^{\text{inel}})$ — спектральные функции упругого и неупругого рассеяния нейтронов; γ_{mn}^{el} , $\gamma_{mn}^{\text{inel}}$ — соответственно их полуширины; $\Delta_{mn} = E_m - E_n$, где E_m , E_n — энергии уровней КЭП; χ_C^{mn} и χ_{VV}^{mn} представляют собой парциальный вклад переходов между уровнями КЭП в магнитную восприимчивость Кюри и Ван-Флека соответственно:

$$\chi_C^{mn} = \frac{\mu_B^2}{k_BT} g_J^2 \sigma_n |\langle m|J_\perp|n\rangle|^2 ; \qquad (3)$$

$$\chi_{VV}^{mn} = 2\mu_B^2 g_J^2 \sigma_n \frac{|\langle m|J_\perp|n\rangle|^2}{\Delta_{mn}} , \qquad (4)$$

где $|\langle m|J_\perp|n\rangle|$ — матричный элемент компоненты оператора J, перпендикулярной вектору рассеяния $\mathbf{k}$; σ_n — заселенность уровня с энергией E_n .

Выражение (2) представляет собой набор пиков, положение которых совпадает с энергиями Δ_{mn} разрешенных дипольных переходов. Использование в таком виде ДДС для расчетов спектров НРН приводит к неудовлетворительным результатам. Расчетный спектр в этом случае существенно отличается от экспериментального, в котором, кроме неупругого рассеяния нейтронов, наблюдается интенсивное квазиупругое рассеяние (рассеяние нейтронов на КФС). Поэтому выражение (2) было модифицировано:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)_{CEF} +$$

$$+ \frac{k_1}{k_0} \frac{F^2(\mathbf{k})\varepsilon}{1 - \exp(-\varepsilon/k_BT)} \sum_{\alpha=1}^{n} \frac{B_\alpha \gamma_\alpha}{\varepsilon^2 + \gamma_\alpha^2}. \quad (5)$$

Здесь B_α — интенсивность квазиупругой линии; γ_α — ее полуширина; n — число линий, на которые может быть разложена квазиупругая часть нейтронного спектра.

Взаимодействие 4*f*-электронов с КЭП снимает вырождение основного мультиплета РЗ иона по полному моменту J. Степень снятия вырождения и энергетическая структура мультиплета зависят от симметрии КЭП, его величины и числа 4*f*-электронов. В случае гексагональной симметрии КЭП основной мультиплет $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} расщепляется на три дублета Γ_7, Γ_8, Γ_9, между которыми разрешены два перехода. Следовательно, в спектрах НРН в Ce_3Al должно наблюдаться не больше двух неупругих пиков.

Экспериментальные спектры Ce_3Al, измеренные под углом рассеяния 25,1° при температуре образца 100 и 300 К, показаны на рис. 1 точками. Штриховой линией *3* иллюстрируется вклад в спектр Ce_3Al рассеяния нейтронов на фононах, который, как отмечалось выше, определялся из НРН на немагнитном изоструктурном соединении La_3Al. В спектрах НРН на Ce_3Al наблюдаются широкие пики (характерные для квазиупругого рассеяния), на фоне которых выделяется несколько особенностей,

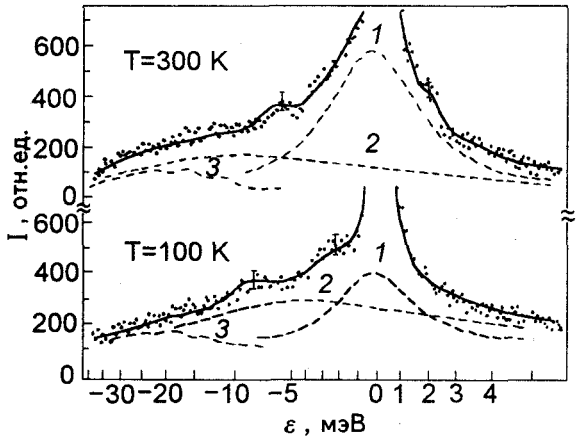

Рис. 1. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на Ce_3Al: экспериментальные данные (●); расчетный спектр (——); вклад квазиупругого рассеяния (*1*, *2*); вклад рассеяния нейтронов на фононах (*3*). Угол рассеяния 25,1°.

также имеющих магнитную природу. При 300 К в левой части спектра (нейтрон приобретает энергию в процессе рассеяния) наблюдаются два пика с энергиями −1,9 и −6 мэВ, соответствующие переходам 4*f*-электронов с возбужденных уровней. Первый переход проявляется также и в правой части спектра (рассеяние нейтрона с потерей энергии). Обычно понижение температуры приводит к перераспределению интенсивности неупругих пиков, связанному с изменением заселенности уровней КЭП. В случае же Ce_3Al понижение температуры приводит к смещению обоих пиков в сторону больших энергией и при 100 К, как видно из рис. 1, они уже наблюдаются вблизи −3 и −9 мэВ соответственно. Причем это смещение сопровождается увеличением полуширины γ_{mn}^{inel} неупругих пиков от 1,5 мэВ при 300 К до 2,2 мэВ при 100 К. Кроме того, пик с энергией 1,9 мэВ в правой части спектра в процессе смещения испытывает дополнительное аппаратурное уширение из-за уменьшения энергетической цены временного канала. Поэтому при 100 К он не наблюдается.

Параметры КЭП B_k^m, ширины спектральных функций γ_{mn}^{el}, γ_{mn}^{inel} и интенсивность квазиупругой линии B_α определялись путем минимизации среднеквадратичного отклонения [10] расчетного спектра (5) от экспериментального. При этом предполагалось существование двух квазиупругих линий, так как учет только одной линии приводит к неудовлетворительным результатам. Расчетные спектры представлены на рис. 1 сплошными линиями. Штриховыми линиями *1* и *2* показан вклад в спектр Ce_3Al квазиупругого рассеяния нейтронов с полуширинами γ_1 и γ_2 соответственно. Для двух температур получено два набора параметров гамильтониана КЭП (1) и полуширин:

при 300 К

$B_2^0 = (0{,}18 \pm 0{,}01)$ 1,5 мэВ;

$B_4^0 = (-0{,}018 \pm 0{,}003)$ мэВ; $\gamma_{mn}^{inel} = 1{,}5$ мэВ;

$\gamma_{mn}^{el} = 0{,}4$ мэВ; $\gamma_1 = 2{,}5$ мэВ; $\gamma_2 = 23{,}7$ мэВ;

при 100 К

$B_2^0 = (0{,}23 \pm 0{,}01)$ мэВ;

$B_4^0 = (-0{,}024 \pm 0{,}003)$ мэВ; $\gamma_{mn}^{inel} = 2{,}2$ мэВ;

$\gamma_{mn}^{el} = 0{,}3$ мэВ; $\gamma_1 = 2{,}0$ мэВ; $\gamma_2 = 18{,}5$ мэВ.

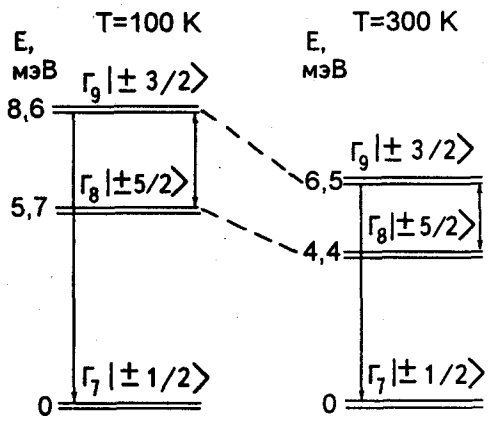

Рис. 2. Схема уровней энергии основного мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} в КЭП Ce_3Al.

Схемы уровней энергии основного мультиплета, соответствующие этим наборам параметров B_k^m, приведены на рис. 2. Стрелками отмечены наблюдаемые в спектрах НРН переходы между уровнями КЭП. Как видно из рисунка, основным состоянием является дублет Γ_7 : $|\pm 1/2\rangle$. Поэтому от Ce_3Al следует ожидать характерных для «$J = 1/2$» ККС свойств, одним из которых является кондовская компенсация эффективного магнитного момента ($\mu_{eff} \to 0$ при $T \to 0$) иона Ce_3Al. Действительно, ниже 25 К (см. вставку на рис. 3) в температурной зависимости $\mu_{eff} = \sqrt{(3k_B/N_A\mu_B^2)\chi T}$ наблюдается резкое уменьшение (значения магнитной восприимчивости взяты из работы [8]).

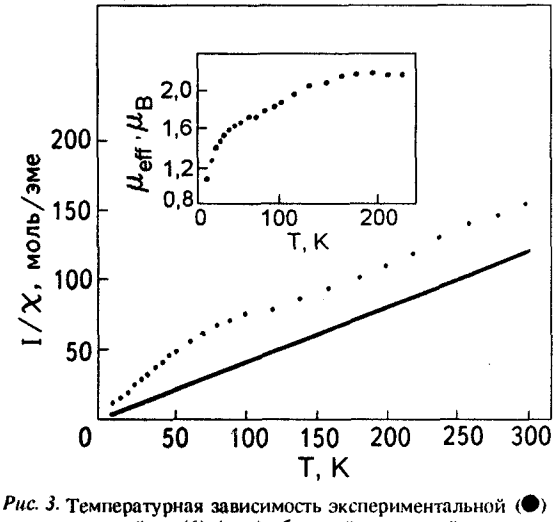

Рис. 3. Температурная зависимость экспериментальной (●) [8] и рассчитанной по (6) (——) обратной магнитной восприимчивости соединения Ce_3Al; на вставке — температурная зависимость эффективного магнитного момента иона Ce^{3+} в Ce_3Al.

Эффект смещения уровней КЭП в случае ККС ранее был обнаружен в $CeAl_3$ [3], где он проявился только при введении магнитоактивной примеси (ион Nd^{3+}). Идея эксперимента на $CeAl_3$ основывается на предположении, что создаваемое ионом Nd^{3+} локальное магнитное поле должно изменять s–f-взаимодействие и тем самым приводить к трансформации спектральной функции. Оказалось, что с увеличением концентрации ионов Nd^{3+} происходит сужение пиков и сдвиг их в сторону меньших энергий, т.е. s–f-взаимодействие здесь оказывает «антиэкранирующее» влияние на потенциал КЭП. Изменение этого взаимодействия проявляется в виде смещения уровней КЭП. Между процессами, происходящими в $CeAl_3$ при разбавлении неодимом и в Ce_3Al при изменении температуры, имеется определенное сходство. Причиной, обусловливающей смещение уровней энергии основного мультиплета в Ce_3Al, также является изменение «антиэкранирующего» вклада s–f-взаимодействия в потенциал КЭП. Действительно, столь резкое уменьшение μ_{eff} в Ce_3Al при понижении температуры, которое отсутствует в других немагнитных ККС, свидетельствует об усилении s–f-взаимодействия. Необходимо отметить, что наблюдаемая для Ce_3Al взаимосвязь ширины и энергии переходов не согласуется с представлениями релаксационной модели [11], в которой уменьшение s–f-взаимодействия должно приводить к сужению уровней и незначительному увеличению их энергии. Взаимодействия f-электронов с КЭП и с электронами проводимости в этой модели рассматриваются как независимые, чем и можно объяснить данное расхождение.

Из изложенного выше следует, что соединение Ce_3Al при низких температурах можно рассматривать как «$J = 1/2$» ККС. Вклад от дублетов Γ_8 и Γ_9 при $T \to 0$ незначительный. Кроме того, этот вклад уменьшается вследствие смещения линий в сторону больших энергий. Интенсивность s–f-взаимодействия одноуровневых систем, т.е. «$J = 1/2$» ККС, характеризуется температурой Кондо T_K. Ее можно оценить по значению константы Вейсса Θ, воспользовавшись соотношением $T_K \approx |\Theta|/4$ [12]. Для Ce_3Al $\Theta = -24$ К [8] и, следовательно, $T_K = 6$ К. В области температур $T > \Delta_{mn}$ соединение Ce_3Al необходимо рассматривать как трехуровневую систему, для которой, согласно модели [13], вводится своя температура Кондо $T_K^h = (T_K\Delta_{12}\Delta_{13})^{1/3}$.

Для Ce_3Al температура T_K^h равна 34 и 29 K соответственно при 100 и 300 K.

Эффект смещения уровней энергии, очевидно, должен проявляться в макроскопических свойствах Ce_3Al. В этом отношении обращает на себя внимание температурное поведение удельного электрического сопротивления ρ. Обычно вклад тонкой структуры основного мультиплета в $\rho(T)$ мало заметен на фоне рассеяния электронов проводимости на фононах. Его удается получить только при выделении удельного сопротивления немагнитного изоструктурного соединения. Причем он всегда имеет форму широкого пика. Напротив, в $\rho(T)$ Ce_3Al, кроме характерных для ККС особенностей, наблюдается относительно узкий пик вблизи 75 K [7], положение которого разумно согласуется с энергиями дублетов Γ_8 и Γ_9. Сужение же области проявления эффектов КЭП в данном случае связано с дополнительным изменением заселенности этих дублетов, вызванным их смещением.

Согласно схеме уровней энергии (рис. 2), полное расщепление в температурной шкале составляет ~ 100 K. Следовательно, в интервале температур от 0 до 300 K тонкая структура основного мультиплета иона Ce^{3+} будет оказывать сильное влияние на макроскопические свойства соединения Ce_3Al. Ее вклад в магнитную восприимчивость в случае поликристалла можно определить с помощью выражения

$$\chi^0 = 0{,}5 \left(\sum_{\substack{m,\,n \\ E_m = E_n}} \chi_C^{mn} + \sum_{\substack{m,\,n \\ E_m \neq E_n}} \chi_{VV}^{mn} \right), \qquad (6)$$

где χ_C^{mn} и χ_{VV}^{mn} определяются из (3) и (4) соответственно. На рис. 3 показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости Ce_3Al. Точки — экспериментальные значения, взятые из работы [8], сплошная линия — результаты расчетов по (6). Расчетные значения обратной магнитной восприимчивости проходят ниже экспериментальных, которые при $T > 50$ K можно описать в приближении молекулярного поля выражением

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi^0} - \lambda . \qquad (7)$$

Здесь $\lambda = -35$ моль/эме — постоянная молекулярного поля, в антиферромагнетиках $\lambda < 0$, тогда как в ферромагнетиках $\lambda > 0$. Поэтому в случае Ce_3Al можно было бы сделать вывод об антиферромагнитном характере обменного взаимодействия между ионами церия. Однако отсутствие в этом соединении перехода в магнитоупорядоченное состояние позволяет утверждать, что наблюдаемое уменьшение магнитной восприимчивости χ реальной системы относительно восприимчивости χ^0, рассчитываемой для системы невзаимодействующих РЗ ионов, обусловлено КФС. То, что этот эффект вызван именно КФС, хорошо видно на примере ферромагнетика Ce_3Al_{11} [2], для которого в области температур $T > 15$ K доминирует s–f-взаимодействие и поэтому $\chi^0 > \chi$. С понижением температуры происходит подавление КФС обменным взаимодействием, и при $T < 15$ K уже имеет место $\chi^0 < \chi$.

Присутствие в спектрах НРН на Ce_3Al двух квазиупругих линий с разными полуширинами позволяет предположить существование в этом соединении двух типов КФС — медленных и быстрых с временами релаксации, равными соответственно $\hbar/\gamma_1$ и $\hbar/\gamma_2$. Медленные КФС связаны с 4f-электронами, тогда как быстрые — с электронами проводимости, которые находятся в квазисвязанном состоянии с ионом церия и образуют вокруг него «кондовское облако».

В заключение отметим, что наблюдаемое температурное смещение уровней КЭП в Ce_3Al является следствием «антиэкранирующего» вклада в потенциал КЭП сильного s–f-взаимодействия, что, повидимому, связано с повышенным содержанием ионов церия в этой ККС.

1. В. В. Мощалков, Н. Б. Брандт, *УФН* **149**, 585 (1986).
2. А. А. Василькевич, П. Г. Иваницкий, В. И. Слисенко, В. Т. Кротенко, А. Н. Майстренко, В. Я. Маркин, *УФЖ* **39**, 150 (1994).
3. П. А. Алексеев, В. Н. Лазуков, И. П. Садиков, М. Н. Хлопкин, Г. С. Бурханов, О. Д. Чистяков, Н. Б. Кольчугина, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 557 (1988).
4. И. П. Еремеев, В. И. Мостовой, И. П. Садиков, М. Н. Северов, А. А. Чернышов, в кн.: *Neutron Thermalization and Reactor Spectra*, IAEA, Vienna, vol. 1, p. 343 (1968).
5. K. C. Turberfield, L. Passel, R. Birgeneau, and E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 752 (1970).
6. K. H. J. Buchow, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1373 (1979).
7. H. J. Van Daal and K. H. J. Buchow, *Phys. Status Solidi* **A3**, 853 (1970).
8. K. H. Mader and W. E. Wallace, *J. Less-Common Metals* **16**, 85 (1968).
9. B. H. Grier, R. D. Parks, S. M. Shapiro, and C. F. Majkzak, *Phys. Rev.* **B24**, 6242 (1981).
10. А. А. Василькевич, Е. А. Горемычкин, П. Г. Иваницкий, В. Т. Кротенко, Э. Мюле, В. Матц, М. В. Пасечник, В. И. Слисенко, *УФЖ* **28**, 272 (1983).
11. L. C. Lopes and B. Coqblin, *Phys. Rev.* **B33**, 1804 (1986).
12. G. Grüner and A. Zawadowsky, *Rep. Progr. Phys.* **37**, 1497 (1974).
13. K. Hanzawa, K. Yamada, and K. Yosida, *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48**, 357 (1985).

Kondo-effect influence on the crystalline electric field of Ce_3Al compound

A. A. Vasilkevich, P. G. Ivanitsky, and V. I. Slisenko

The energy structure of the main multiplet $^2F_{5/2}$ of Ce^{3+} in the Ce_3Al compound is investigated using inelastic neutron scattering (INS). The influence of the strong interaction between 4*f*-electrons and conduction electrons on the crystalline electric field (CEF) is the «antiscreening» nature. The effect leads to an increase in the CEF energy levels (~ 30%) as the temperature lowers from 300 to 100 K. This is accompanied by an increase in the line width of the inelastic transition from 1.5 to 2.2 meV. The presence of two quasielastic lines in the INS spectrum of Ce_3Al with strongly different (~ 9 time) widths suggests rapid and slow Kondo spin fluctuations in this compound.