

Электронный спиновый резонанс сплава Гейслера YbRh_2Pb

В. А. Иваньшин¹⁾, Т. О. Литвинова, А. А. Суханов⁺, Д. А. Соколов^{*2)}, М. К. Аронсон^{△▽□2)}

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

⁺ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, 420029 Казань, Россия

^{*} School of Physics and CSEC, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3JZ, United Kingdom

[△] Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-1120, USA

[▽] Condensed Matter Physics and Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton NY, USA

[□] Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, IA 50011, USA

Поступила в редакцию 5 июня 2009 г.

Сигнал электронного спинового резонанса (ЭСР) обнаружен в концентрированной кондо-решетке – сплаве Гейслера YbRh_2Pb – и приписан совместному влиянию $4f$ локальных магнитных моментов Yb^{3+} и электронов проводимости. Показано, что значительное уширение и исчезновение линии ЭСР при температуре выше 20 К обусловлено процессами спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} через первый возбужденный штарковский дублет с энергией активации $\Delta \approx 73.5$ К. Сопоставление данных по ЭСР в YbRh_2Pb и некоторых других недопированных интерметаллических соединениях на основе иттербия, церия и европия позволяет сделать вывод о принципиально новом источнике ЭСР – *гибридизированных электронных состояниях*, возникающих в результате гибридизации локализованных $4f$ -электронов с коллективизированными электронами зоны проводимости.

PACS: 71.27.+a, 76.30.-v, 78.30.-g

В последнее время резко возрос интерес к исследованию соединений с тяжелыми фермионами (ТФ) на основе урана, церия, иттербия и других $4f$ - и $5f$ -элементов. Конкуренция нескольких взаимодействий различной природы (кристаллического электрического поля (КЭП), косвенного межспинового РККИ взаимодействия, гибридизации f -орбиталей с зонными состояниями, экранирования локализованных магнитных f -моментов вследствие эффекта Кондо и т.д.) определяет магнитные, зачастую уникальные свойства таких концентрированных кондо-систем [1]. Применение метода электронного спинового резонанса (ЭСР) при изучении этих веществ обычно невозможно без внедрения дополнительных парамагнитных зондов (как правило, редкоземельных (РЗ) ионов в концентрации менее 2%) из-за весьма интенсивной спин-решеточной релаксации (СРР) f -ионов и возникающих при этом очень широких линий ЭСР, которые не могут быть разрешены с помощью стандартных ЭСР-спектрометров. Детектирование сигналов ЭСР при температуре ниже температуры Кондо T_K в двух недопированных ТФ

металлах на основе иттербия – YbRh_2Si_2 и YbIr_2Si_2 – указало на принципиально новую возможность использования ЭСР для прямого изучения ТФ соединений [2, 3]. Однако причины появления этих сигналов пока не поняты и являются предметом интенсивного обсуждения в литературе [4–10]. Недавние теоретические работы [7, 8] связывают ЭСР поглощение в неразбавленных кондо-системах с процессами гибридизации $4f$ -электронов с коллективизированными электронами при наличии в системе ферромагнитных (ФМ) флуктуаций, которые приводят к существенному сужению резонансной линии и, следовательно, к возможности ее наблюдения. Механизмы такой гибридизации пока мало изучены. В этом Письме мы сообщаем об обнаружении ЭСР еще в одном, недавно синтезированном, интерметаллиде YbRh_2Pb и анализируем его спиновую динамику в сравнении с двумя достаточно близкими по составу ТФ соединениями YbRh_2Si_2 и YbIr_2Si_2 .

YbRh_2Pb относится к группе тройных сплавов Гейслера со стехиометрическим соотношением X_2YZ , где X , Y – переходные металлы, Z – элемент III-V групп. Исследованные образцы были приготовлены по методу, подробно описанному в [11], и представляли собой небольшие ($2 \times 1 \times 0.5$ мм) кристал-

¹⁾ e-mail: Vladimir.Ivanshin@ksu.ru

²⁾ D.A. Sokolov, M.C. Aronson.

лы. Рентгеноструктурный анализ выявил двойникование их кристаллической структуры, тетрагональную симметрию элементарной ячейки, а также наличие включений свинца (менее 1%) и еще более малых фракций RhPb_2 . Парамагнитная восприимчивость χ следовала закону Кюри-Вейса в диапазоне температур $100 \div 300$ К с температурой Вейса $\Theta = -1.9 \pm 0.1$ К и эффективным моментом $M_{eff} = 3.3 \pm 1 \mu_B$ [11]. При $T < 20$ К наблюдалось отклонение температурной зависимости $1/\chi$ от линейного закона, а антиферромагнитное упорядочение наступало ниже $T_N \approx 0.57$ К. Измерения ЭСР проводились на спектрометре фирмы Bruker ESM/plus (частота ~ 9.45 ГГц) в магнитных полях до 1.4 Тл.

Одиночный сигнал ЭСР с искаженной дайсоновской формой линии наблюдался в диапазоне температур от 4 до 25 К (рис. 1). Значение g -фактора $g \sim 3.4$ при $T = 5$ К оказалось типичным для иона Yb^{3+} в кристаллическом поле тетрагональной симметрии [2], но двойникование образцов не позволило детально изучить анизотропию локального парамагнитного центра. Ширина линии ЭСР ΔH_{pp} менялась в пределах от 500 до более чем 2000 Э, то есть примерно в том же диапазоне, что и для соединения YbRh_2Si_2 [2, 12]. Однако ее интенсивность оказалась для YbRh_2Pb примерно в $30 \div 40$ раз меньше (в образцах приблизительно одинакового веса и размера и при идентичных условиях регистрации) и была сопоставима с интенсивностью фонового (паразитного) сигнала СВЧ резонатора (указанный стрелкой сигнал

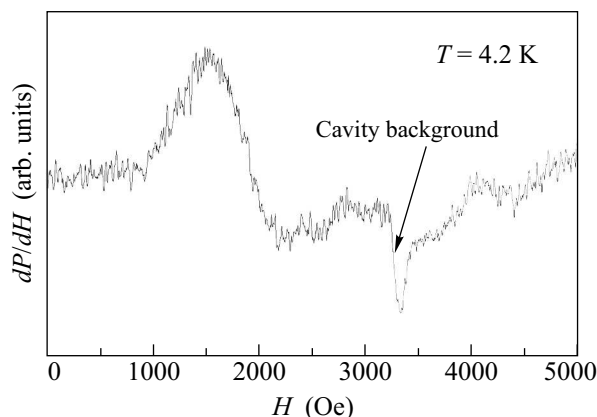


Рис.1. Производная сигнала поглощения ЭСР в монокристалле YbRh_2Pb при 4.2 К. Стрелкой показан паразитный сигнал от СВЧ-резонатора

на рис.1). Температурная зависимость ΔH_{pp} (рис.2) была описана формулой

$$\Delta H_{pp} = A + BT + C \exp(-\Delta/T), \quad (1)$$

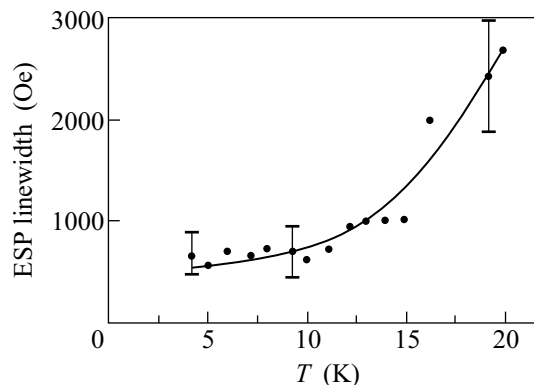


Рис.2. Температурная зависимость ширины линии ЭСР в YbRh_2Pb для частоты 9.45 ГГц. • – экспериментальные точки, сплошная линия – подгоночная кривая по формуле (1) с параметрами $A = 424$ Э, $B = 27 \text{ ЭК}^{-1}$, $C = 69.5 \text{ кЭ}$, $\Delta = 73.5$ К

где $A = 424 \pm 15$ Э, $B = 27 \pm 2 \text{ Э/К}$, $C = 69.5 \pm 2 \text{ кЭ}$, $\Delta = 73.5$ К.

Параметр A обусловлен спин-спиновыми взаимодействиями и неоднородным уширением линии ЭСР, а слагаемое BT представляет собой вклад в ΔH_{pp} от корринговской релаксации за счет обменного взаимодействия спина иона иттербия с тепловыми флуктуациями спиновой плотности коллективизированных электронов. Третье слагаемое в соотношении (1) – результат тепловых флуктуаций электронных состояний ионов Yb^{3+} , которые приводят к случайным переходам этих ионов с основного на первый возбужденный штарковский подуровень с энергией активации $\Delta = 73.5$ К вследствие магнитных диполь-дипольных и обменных взаимодействий с окружением этих ионов. Этот механизм, предложенный в [2] для описания температурной зависимости параметров спектра ЭСР в YbRh_2Si_2 , ответственен и за температурную эволюцию g -фактора (рис.3) при $T > 15$ К, представленную соотношением

$$g(T) = g_0 + \Delta g_0 \exp(-\Delta/T), \quad \Delta g_0 = g_{exc} - g_0, \quad (2)$$

где g_0 и g_{exc} – эффективные g -факторы основного и первого возбужденного подуровней иона Yb^{3+} . Функциональная зависимость (2) приведена на рис.3 в виде сплошной линии с $\Delta g_0 = -18.5 \pm 1.5$ и $g_{exc} = -15.1 \pm 1.5$. Таким образом, зависимости ЭСР параметров отражали характерные для ТФ соединений изменения их свойств с повышением температуры – переход от смешанного коррелированного состояния из локализованных $4f$ -состояний Yb и фермиевских $3d$ -электронов Rh к парамагнетику с магнитными моментами $4f$ -оболочек, близких к магнитным моментам свободных ионов Yb^{3+} [13]. Фи-

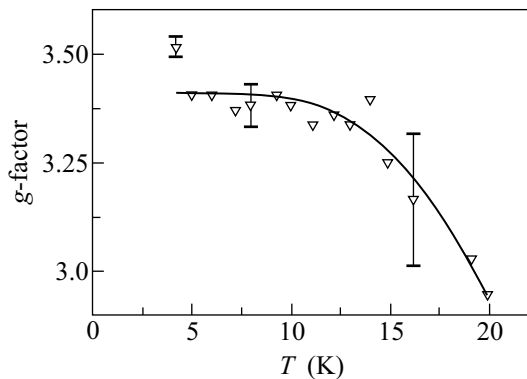


Рис.3. Температурная зависимость g -фактора для ЭСР эксперимента на частоте 9.45 ГГц: ∇ – экспериментальные точки, сплошная линия – результаты теоретического расчета (2)

зические свойства ТФ систем при этом обусловлены двумя различными взаимодействиями – косвенным обменным взаимодействием РККИ и гибридизацией, то есть смешиванием волновых функций локализованных $4f$ -электронов и коллективизированных электронов незаполненных d -, s - и p -оболочек.

Однако электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера X_2YZ также в значительной степени определяются как X - Y гибридизацией, так и типом sp -элемента Z [14]. В то же время, степень такой гибридизации (величины перекрытия волновых функций) существенно зависит от изменения химического состава. Поэтому сравнение данных ЭСР-экспериментов в $YbRh_2Pb$, $YbRh_2Si_2$ [2, 12] и $YbIr_2Si_2$ [3] позволяет оценить вероятные эффекты $f-d-p$ гибридизации. Например, замещение родия (с конфигурацией внешних электронных оболочек Rh ($[Kr]4d^85s^2$) иридием Ir ($[Xe]5d^76s^2$) при переходе от $YbRh_2Si_2$ к $YbIr_2Si_2$ привело к значительному уменьшению вклада коллективизированных электронов в процессы ЭСР релаксации, но не оказало заметного влияния на интенсивность ЭСР сигнала. Можно предположить, что причиной этого является ослабление $f-d$ гибридизации вследствие уменьшения количества d -электронов на внешней $5d$ -оболочке иридия. Напротив, замена кремния Si ($[Ne]3s^23p^2$) на свинец Pb ($[Hg]6p^2$) не вызвала качественного изменения характера спиновой динамики в $YbRh_2Pb$ по сравнению с $YbRh_2Si_2$, так как $f-d$ гибридизация при этом сильно не изменилась (если пренебречь небольшим изменением размеров элементарной ячейки и межатомных расстояний $Yb-Rh$ [11, 15]). Однако степень $f-p$ гибридизации в $YbRh_2Pb$ могла значительно уменьшиться из-за менее эффективного смешивания волновых функций $4f$ - и $6p$ -оболочек по сравнению с

$4f-p$ гибридизацией в $YbRh_2Si_2$, что и послужило причиной значительного ослабления интенсивности сигнала ЭСР в сплаве со свинцом.

Ослабление степени гибридизации в $YbRh_2Pb$ подтверждается и данными по определению положения первого возбужденного штарковского подуровня иона Yb^{3+} в $YbRh_2Pb$. Тетрагональная симметрия кристаллического поля (КП) для иона Yb^{3+} ($4f^{13}$, $J = 7/2$) приводит к расщеплению его мультиплета на 4 крамерсовых дублета [16]. В результате изучения теплоемкости в $YbRh_2Pb$ [11] было установлено, что два нижних крамерсовых дублета расположены настолько близко, что образуют квадруплет в нулевом магнитном поле, а два других возбужденных дублета удалены от него на расстояния $\Delta_1 = 68$ К и $\Delta_2 = 300$ К, соответственно (рис.4а). Таким образом, величина Δ_1 оказалась очень близкой к тому энергетическому интервалу Δ , который был измерен в результате наших ЭСР экспериментов. В этом отношении ситуация в $YbRh_2Si_2$ была совершенно иной: полученное из спектров нейтронного рассеяния значение Δ_1 (рис.4б) почти в 1.5 раза превышала соответствующую величину по данным ЭСР – 115 К [2]. Однако хорошо известно, что эффективная гибридизация волновых функций локализованных $4f$ - и коллективизированных электронов зоны проводимости в ТФ соединениях приводит к очень широким (“размытым”) уровням КП [17]. Следствием такой “размытости” и являлась очень большая погрешность при определении положения штарковских подуровней РЗ ионов из ЭСР опытов в $YbRh_2Si_2$ и $YbIr_2Si_2$ по сравнению с данными нейтронной спектроскопии [16]. В обычных соединениях, к которым можно отнести и сплав $YbRh_2Pb$, эта погрешность сравнительно мала и приводит к уменьшению измеряемой величины Δ_1 от истинного значения не более, чем на 15–20% [18].

Таким образом, сравнительно мало интенсивное ЭСР поглощение в $YbRh_2Pb$ можно объяснить чрезвычайно малой степенью $f-p$ гибридизации электронных состояний $4f$ -иона Yb^{3+} и соответствующих зонных электронов. Такая слабая $f-p$ гибридизация, по всей вероятности, обуславливает и чрезвычайно малую величину РККИ-взаимодействия в $YbRh_2Pb$ [11], которое ответственно за возникновение ФМ флуктуаций, играющих решающую роль для наблюдения ЭСР в концентрированных ТФ системах [6, 7].

В течение последнего года появилось еще несколько сообщений об обнаружении ЭСР в ряде концентрированных интерметаллидов, при понимании физических свойств которых необходим учет значительной роли $f-d-s-p$ гибридизации. Сре-

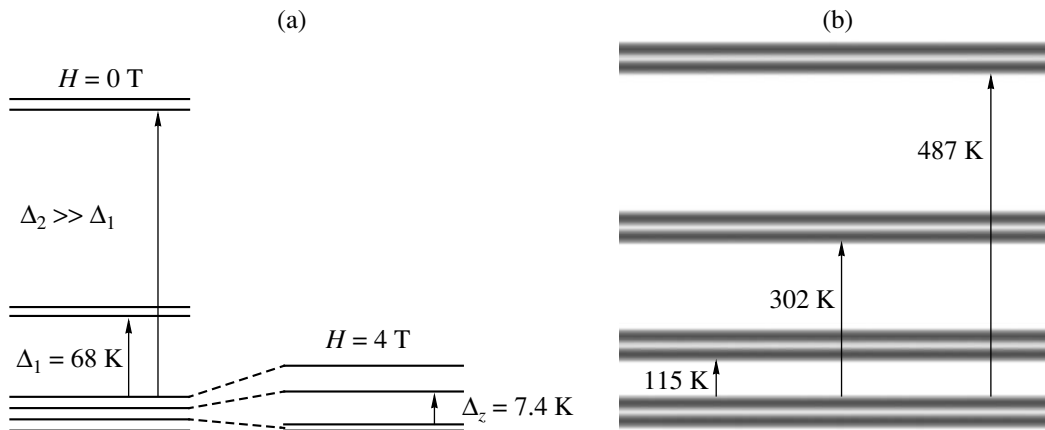


Рис.4. Расщепление основного мультиплета штарковской структуры иона Yb^{3+} : (а) в YbRh_2Pb (по данным работы [11]); (б) в YbRh_2Si_2 – в результате расчета [16]

ди них есть не только ТФ системы (YbBiPt и $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ [19]) или кондо-решетки (CeRuPO [6] и EuB_6 [20]), но и соединение с промежуточной валентностью $\text{YbFe}_2\text{Zn}_{20}$ [19], а также не проявляющий эффекта Кондо сплав YbRh [6]. Сигнал ЭСР при этом определяется вкладами как от локализованных магнитных $4f$ -моментов, так и от магнитных моментов коллективизированных электронов, причем оба этих вклада невозможно различить с помощью метода ЭСР [8]. Эти факты позволяют сделать вывод о принципиально новом источнике ЭСР – гибридинированных электронных состояниях, проявляющихся в недопированных сильно-коррелированных электронных системах (СКЭС) вследствие конкуренции ФМ РККИ взаимодействия и гибридизации $4f$ -орбиталей с волновыми функциями электронов зоны проводимости внешних d -, s - и p -оболочек. Поэтому метод ЭСР может быть использован для изучения гибридинизационных эффектов в СКЭС наряду с такими методами, как рентгеновская спектроскопия, нейтронное рассеяние, фотоэмиссионная спектроскопия углового разрешения.

1. H. V. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta et al., *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
2. В. А. Иваньшин, Л. К. Аминов, И. Н. Куркин и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 526 (2003).
3. J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, H.-A. Krug von Nidda et al., *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 016211 (2007).
4. A. A. Zvyagin and A. V. Makarova, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 1251 (2005).

5. V. A. Ivanshin, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e393 (2007).
6. C. Krellner, T. Forster, H. Jeevan et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066401 (2008).
7. E. Abrahams and P. Wölfle, *Phys. Rev. B* **78**, 104423 (2008).
8. P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **79**, 045104 (2009).
9. U. Schaufuß, V. Kataev, A. A. Zvyagin et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076405 (2009).
10. J. G. S. Duque, E. M. Bittar, C. Adriano et al., *Phys. Rev. B* **79**, 035122 (2009).
11. D. A. Sokolov, M. S. Kim, M. C. Aronson et al., *Phys. Rev. B* **77**, 174401 (2007).
12. J. Sichelschmidt, V. A. Ivanshin, J. Ferstl et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 156401 (2003).
13. Н. Б. Брандт и В. А. Кульбачинский, *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*, М: Физматлит, 2007.
14. С. В. Еремеев, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **50**, 250 (2008).
15. O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
16. A. M. Leushin and V. A. Ivanshin, *Physica B* **403**, 1265 (2008).
17. Y. Kobayashi, T. Ohimaru, M. A. Avila et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 124701 (2008).
18. B. A. Young and H. J. Stapleton, *Phys. Rev.* **176**, 502 (1968).
19. V. A. Ivanshin, A. A. Sukhanov, D. A. Sokolov et al., *J. Alloys. Compd.* **480**, 126 (2008); doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.172.
20. V. V. Glushkov, A. V. Semeno, N. E. Sluchanko et al., *Physica B* **403**, 932 (2008).