

Электронный парамагнитный резонанс ионов Yb^{3+} в концентрированном соединении с тяжёлыми фермионами YbRh_2Si_2

В. А. Иваншин^{+*1)}, Л. К. Аминов⁺, И. Н. Куркин⁺, Й. Зишельшмидт^{*2)}, О. Штокерт^{*2)}, Ю. Ферстль^{*2)}, К. Гайбель^{*2)}

⁺ Физический факультет Казанского государственного университета, 420008 Казань, Россия,

^{*} Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, D-01187 Dresden, Germany

Поступила в редакцию 10 апреля 2003 г.

Сигнал электронного парамагнитного резонанса от локализованных ионов иттербия обнаружен в недопированном соединении с тяжелыми фермионами YbRh_2Si_2 в диапазоне температур от 1.5 до 25 К. Показано, что экспоненциальный вклад в температурную зависимость ширины линии ЭПР, доминирующий при температурах выше 15 К, обусловлен процессами случайных переходов ионов Yb^{3+} ($4f^{13}$) с основного на первый возбужденный штарковский подуровень с энергией активации $\Delta = 115$ К.

PACS: 71.27.+a, 75.20.Hr, 76.30.-v

1. Недавно были синтезированы монокристаллы YbRh_2Si_2 – вещества, проявляющего свойства так называемой “нефермиевской жидкости” (Non-Fermi Liquid) [1]. Измерения сопротивления и удельной теплоемкости показали, что оно имеет очень малую температуру перехода в антиферромагнитное состояние, $T_N = 70$ мК, а также упорядоченное расположение локализованных моментов Yb^{3+} в “легкой плоскости” перпендикулярно направлению кристаллографической оси c [1, 2]. Кроме того, YbRh_2Si_2 является одной из немногих стехиометрических кондо-систем на основе иттербия с небольшим остаточным сопротивлением ($\rho_0 \sim 2.5$ мк·Ом·см [3], причем характеристическая температура Кондо T_K (температура спиновых флуктуаций), полученная из оценки изменения энтропии ($T_K \simeq 24$ К [1]) и ЯМР измерений ($T_K \simeq 15$ К [3]), сравнительно высока. Наличие локальных моментов Yb^{3+} указывает на принципиальную возможность использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования свойств кристалла, в частности, для прямого детектирования эффекта Кондо [4]. Обычно ионы, на которых может наблюдаться этот эффект, вводятся в состав сплавов и интерметаллических соединений в виде примеси. Проявление эффекта Кондо в ЭПР, экспериментально обнаруженное в разбавленной системе Au:Yb [5], связывается с характерной логарифмической температурной зависимостью g -фактора и скорости релаксации [6]. Важную роль при этом играет взаимодействие электронов проводимости с ло-

кализованными $4f$ -моментами. Как правило, наблюдение ЭПР в концентрированных диэлектриках затруднено из-за значительного уширения линий резонанса. Нам известны лишь два факта наблюдения весьма широких (более 1 кЭ) линий ЭПР в недопированных соединениях на ионах иттербия – в кубической фазе кондо-системы YbN_x , объясненный упорядочением ионов Yb^{3+} в спин-стекольном состоянии в отсутствие тяжелых фермионов [7], а также в сверхпроводящей фазе высокотемпературного сверхпроводника $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 1.0; 0.5$), приписанный обменному сужению [8]. В настоящем сообщении представлены результаты исследований ЭПР в монокристаллах YbRh_2Si_2 с плотным регулярным расположением ионов Yb^{3+} в температурном интервале $1.5 \div 25$ К.

2. Высококачественные монокристаллы YbRh_2Si_2 (группа симметрии $I4/mmm$; структура типа ThCr_2Si_2) в виде тонких (~ 0.5 мм) пластинок были изготовлены описанным ранее методом [9, 10] из индиевого расплава. Для того чтобы избежать испарения иттербия, рост монокристаллов YbRh_2Si_2 осуществлялся в запаянных таллиевых тиглях. Ориентация кристаллов и их соответствие типу структуры определялись техникой Лауэ и рентгеноструктурным анализом. Кроме того, высокое качество полученных монокристаллов было подтверждено резким пиком удельной теплоемкости, соответствующим переходу в антиферромагнитное состояние. Исследование образцов, приготовленных тем же способом, с помощью метода мюонного спинового резонанса выявило однородность соединения и отсутствие в нем спин-стекольной фазы [11].

¹⁾ e-mail: Vladimir.Ivanshin@ksu.ru

²⁾ J. Sichelschmidt, O. Stockert, J. Ferstl, C. Geibel

ЭПР-эксперименты осуществлялись на спектрометре Bruker ELEXSYS E500, оснащенный криостатом с гелиевой продувкой фирмы OXFORD, на частотах диапазонов X (~ 9.39 ГГц) и Q (~ 34.1 ГГц) и в магнитных полях до 1.7 Тл. Основные ЭПР измерения проводились в ориентации, соответствующей минимальному значению резонансного поля, при этом ширина линии ЭПР также была минимальной, а постоянное магнитное поле было направлено перпендикулярно оси симметрии кристалла c .

3. Сигнал ЭПР с ярко выраженной Дайсоновской формой линии ($\Delta H \sim 200 \div 600$ Э) и типичными для иона Yb^{3+} ($4f^{13}$) значениями g -фактора ($g_{\perp} \approx 3.55$; $g_{\parallel} < 0.4$ при $T = 5$ К) наблюдался в диапазоне температур от 1.5 до 15 К (рис.1), причем ширина линии ЭПР линейно росла вместе с температурой в соот-

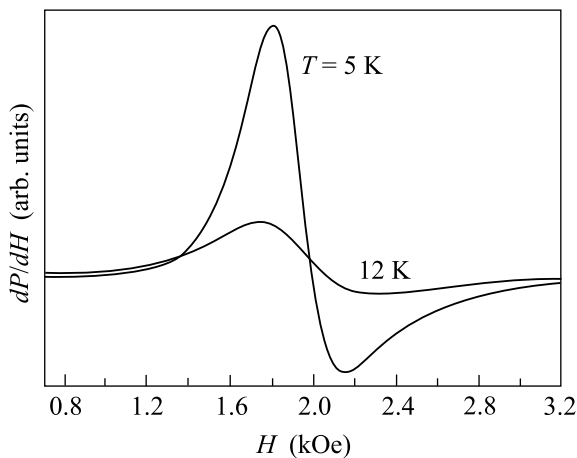


Рис.1. Производная сигнала поглощения ЭПР Yb^{3+} в монокристалле YbRh_2Si_2 при 5 и 12 К. Магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси симметрии кристалла c

ветствие с механизмом Корринги. При дальнейшем повышении температуры форма линии ЭПР заметно искажалась, что сопровождалось более быстрым (близким к экспоненциальному) ростом ее ширины ($\Delta H \sim 1200$ Э при 20 К). Сигнал ЭПР полностью исчезал выше 25 К. Для обеих частот наблюдения температурная зависимость ширины линии ЭПР хорошо описывается формулой

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

где $B = 27$ ЭК $^{-1}$; $C = 167000$ Э $\equiv 4 \cdot 10^{12}$ с $^{-1}$; $\Delta = 115$ К $\equiv 9.91$ мэВ (рис.2). Слагаемое A может быть связано со спин-спиновыми взаимодействиями и неоднородным уширением и меняется приблизительно от 100 до 180 Э при измерениях на частотах X - и Q -диапазонов, соответственно. Отметим, что

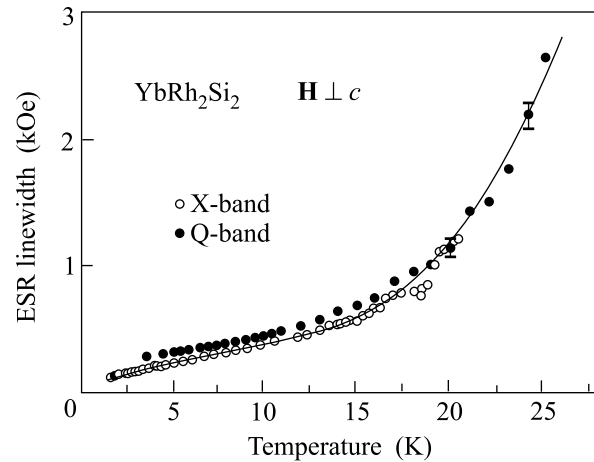


Рис.2. Температурная зависимость ширины линии ЭПР в YbRh_2Si_2 : \circ – экспериментальные точки для частоты 9.39 ГГц, \bullet – для частоты 34.1 ГГц, сплошная линия – результаты теоретического расчета по формуле (1) с подгонными параметрами $A = 96.6$ Э; $B = 27$ ЭК $^{-1}$; $C = 167000$ Э; $\Delta = 115$ К

формула (1) сходна с выражениями для ширины линии ЭПР и скорости спин-решеточной релаксации в разбавленных парамагнитных диэлектрических системах, содержащих редкоземельные (РЗ) ионы [12], в которых слагаемое, линейное по T , приписывается однофононным релаксационным переходам, а экспоненциальный член связывается с процессами типа резонансной флюоресценции фононов. В нашем случае, однако, величины B и C существенно превышают характерные для фононных механизмов значения. Слагаемое BT в (1), по-видимому, представляет собой корринговский вклад в ширину, а экспоненциальный член обусловлен случайными переходами ионов Yb^{3+} с основного крамерсового дублета на первый возбужденный штарковский подуровень с энергией активации Δ вследствие магнитных диполь-дипольных и обменных взаимодействий с окружением иона Yb^{3+} . Тепловые флуктуации электронных состояний уже рассматривались в литературе как механизмы спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер магнитных РЗ ионов, а также примесных парамагнитных центров в ван-флековских парамагнетиках (ВФП) (см., например, обзор [13]). Оценка частоты корреляции такого процесса в ВФП LiTmF_4 (с примерно такими же расстояниями между РЗ ионами, что и в YbRh_2Si_2) дает величину $\approx 10^{12}$ с $^{-1}$, то есть близкую к параметру C в формуле (1). Температурная зависимость g -фактора, представленная на рис.3, при температурах выше 15 К также проявляет особенности, характерные для упомянутого механизма тепловых флуктуаций электронного состо-

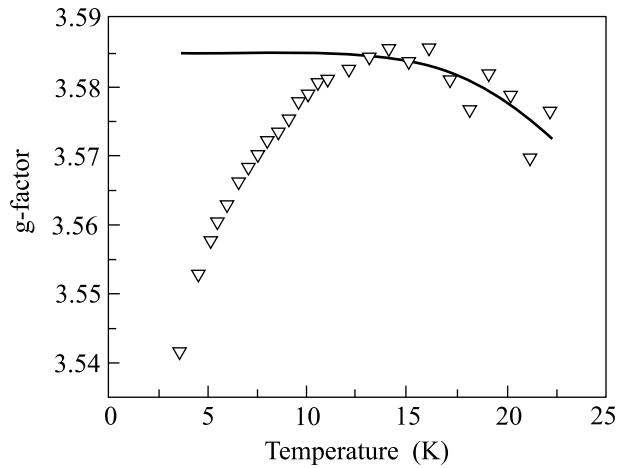


Рис. 3. Температурная зависимость g -фактора, полученного из ЭПР измерений на частоте 34.1 ГГц: ∇ – экспериментальные точки, сплошная линия – результаты теоретического расчета (2)

яния. Для эффективных g -факторов вклад от этого механизма аналогичен описанному ранее в теории спектров ЯМР ВФП [13] и может быть приближенно подсчитан по формуле

$$g_{\alpha}(T) = g_0(\alpha) + \Delta g_{\alpha}^0 \exp(-\Delta/T), \quad (2)$$

$$\Delta g_{\alpha}^0 = g_{\alpha}^{\text{exc}} - g_{\alpha}(0),$$

где $g_{\alpha}(0)$ и g_{α}^{exc} – эффективные g -факторы для основного и первого возбужденного дублетов иона иттербия. На рис.3 приведена функция (2) (сплошная линия) с $\Delta g_{\perp}^0 = -2.58$ (то есть, $g_{\perp}^{\text{exc}} \simeq 1.0$) и с тем же значением $\Delta = 115 \text{ K}$, что и в выражении (1). Кристаллическое поле тетрагональной симметрии расщепляет основной мультиплет иона Yb^{3+} ($4f^{13}$; $J = 7/2$) на четыре крэммеровских дублета. Величину Δ можно соотнести с полученными нами результатами изучения штарк-структуры иона Yb^{3+} в YbRh_2Si_2 методом неупругого нейтронного рассеяния в Институте Лауэ-Ланжевена в Гренобле (Франция), согласно которым энергии возбуждения штарковских подуровней расположены на 42 и на 27 мэВ, а также в окрестности $10 \div 15$ мэВ (рис.4). Сильный фоновый сигнал около 13 мэВ препятствовал более точному определению положения первого возбужденного штарковского подуровня иона Yb^{3+} . Отметим, что для этого иона в спектрах неупругого нейтронного рассеяния в соединении YbPO_4 уже наблюдалось перекрывание довольно широких (размытых) штарковских подуровней с оптическими фонами [14], причем энергия первого возбужденного состояния, измеренная в этих экспериментах, составила 12 мэВ. В этой связи следует также упомянуть,

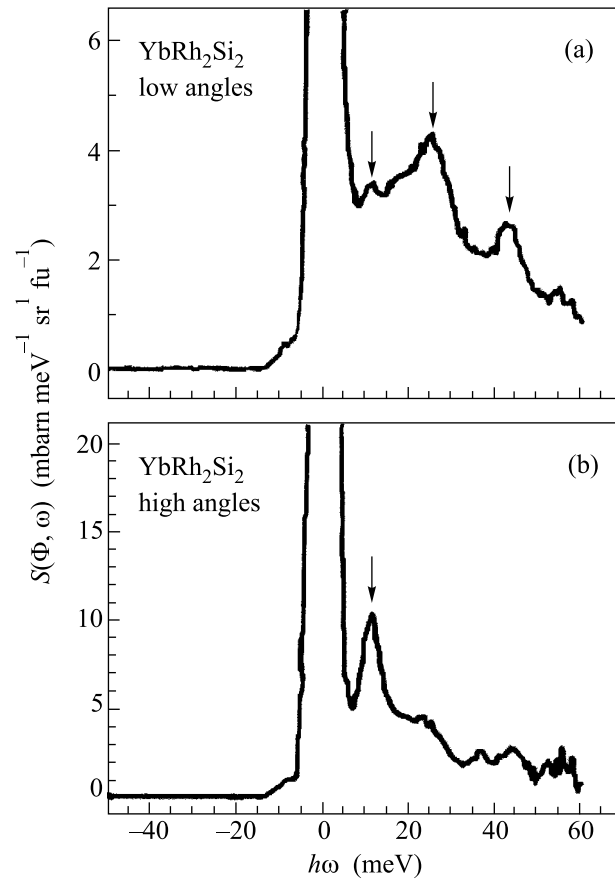


Рис. 4. Спектр неупругого рассеяния нейтронов в поликристаллических образцах YbRh_2Si_2 при малых (а) и больших (б) углах рассеяния. Температура измерений 1.5 К

что в работе [1] при изучении температурной зависимости теплоемкости в YbRh_2Si_2 был обнаружен пик на приблизительно 60 К, что соответствует энергии первого возбужденного состояния иона Yb^{3+} $\Delta \simeq 160 \text{ K} \equiv 13.8 \text{ мэВ}$. К тому же в близком с YbRh_2Si_2 по многим кристаллографическим особенностям и магнитным свойствам соединении $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ближайший к основному штарковский подуровень располагается на 7.9 мэВ [15]. Хотя выделенные колебания в фоновом спектре кристаллов (оптические и локальные, (квазилокальные)) тоже могут быть причиной экспоненциальной зависимости времени спинрешеточной релаксации и, соответственно, ширины линии ЭПР [16], предэкспоненциальные коэффициенты для этого механизма существенно меньше (примерно на два порядка величины) параметра C в выражении (1). Поэтому естественно предположить, что вблизи $10 \div 15$ мэВ в YbRh_2Si_2 расположен именно первый штарковский подуровень, а в спектре, пред-

ставленном на рис.4, он замаскирован более сильным фонным сигналом.

4. Не зависящая от температуры величина A меняется с частотой от 100 Э (X -диапазон) до 180 Э (Q -диапазон), что позволяет разделить вклады в этот параметр от неоднородного уширения A_1 , пропорционального частоте и обусловленного разбросом параметров кристаллического поля, и не зависящего от частоты вклада в уширение линии ЭПР A_2 от спин-спиновых взаимодействий. В результате $A = A_1 + A_2$, где $A_1 = 27$ Э (X -диапазон) и $A_1 = 108$ Э (Q -диапазон), а $A_2 = 73$ Э для обеих частот. Причем, если полученная для A_1 величина типична для неоднородного уширения линий ЭПР, то A_2 существенно меньше диполь-дипольной ширины линии ЭПР $\Delta\omega_{\text{dip}}$ в диэлектриках для такой высокой концентрации парамагнитных центров. Соответствующая оценка $\Delta\omega_{\text{dip}}$ по формуле [17] $\Delta\omega_{\text{dip}} = 3.8g^2\beta^2\hbar^{-1}n$ для концентрации ионов Yb^{3+} $n = 1.26 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и значения g -фактора $g = 3.55$ дает $\Delta\omega_{\text{dip}} \approx 1600 \text{ Э} \approx 4.9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Возможно, в таком аномальном уменьшении диполь-дипольной ширины линии ЭПР в YbRh_2Si_2 также проявляются особые свойства этого соединения. Отметим, что нам не удалось наблюдать ЭПР-поглощения в родственных соединениях с тяжелыми фермионами на основе иттербия – $\text{Yb}_4\text{Rh}_7\text{Ge}_6$ и YbFe_2Ge_2 , которые не являются кондо-системами.

5. Формула (1) не объясняет некоторых особенностей экспериментальных данных на рис.2, в частности, небольшого пологого участка в районе $17 \div 19 \text{ К}$, наблюденного при измерениях на обеих частотах. Температурная зависимость g -фактора ниже 15 К (рис.3) качественно напоминает проявление эффекта Кондо в ЭПР-экспериментах в соединении Au:Yb [18]. В температурном интервале наших измерений кристаллическое поле оказывается примерно на порядок величины эффективнее кондо-взаимодействий [15], и, по всей вероятности, сравнительно малая величина эффекта Кондо не позволяет наблюдать его более заметного влияния на спектры ЭПР при $T > 1.5 \text{ К}$. Подробный анализ вероятного проявления эффекта Кондо в ЭПР в монокристалле YbRh_2Si_2 будет возможен только после проведения экспериментов при более низких температурах.

6. В заключение сформулируем основные результаты работы. В концентрированной кондо-системе с тяжелыми фермионами YbRh_2Si_2 наблюдаются аномально узкие сигналы ЭПР, обязанные ионам Yb^{3+} ($4f^{13}$). Температурная зависимость ширины линии ЭПР в интервале температур от 1.5 до 15 К объяснена с помощью корринговского механизма взаимодействия локальных магнитных моментов иттербия

с электронами проводимости. Резкое уширение линии ЭПР в области более высоких температур является результатом тепловых флуктуаций электронных состояний ионов Yb^{3+} , которые приводят к случайным переходам этих ионов с основного крэмеровского дублета на первый возбужденный штарковский подуровень с энергией $\Delta \approx 10 \text{ мэВ}$.

Авторы благодарны Г.-А.Кругу фон Нидда, Б.Эльшнеру, Г.Г.Халиуллину, К.Бабершке и Н.М.Сулейманову за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра CRDF (грант # REC-007) и Swiss National Science Foundation (SNSF) (grant # 7SUPJ062258).

1. O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).
2. P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 056402 (2002).
3. K. Ishida, K. Okamoto, Y. Kawasaki et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 107202 (2002).
4. H. J. Spencer and S. Doniach, Phys. Rev. Lett. **18**, 994 (1967); M. B. Walker, Phys. Rev. **B176**, 432 (1968).
5. J. Nagel, K. Baberschke, and E. Tsang, J. Magn. and Magn. Mater. **15-18**, 730 (1980).
6. B. Elshner and A. Loidl, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. **24**, Ch. 162, Eds. K. A. Geschneider, Jr., and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, Elsevier Science B.V., 1997.
7. Е. Е. Котельникова, Н. М. Сулейманов, Г. Г. Халиуллин и др., Письма в ЖЭТФ **58**, 276 (1993).
8. V. Likodimos, N. Guskos, M. Wabia et al., Phys. Rev. **B58**, 8244 (1998).
9. P. C. Canfield and Z. Fisk, Philos. Mag. **B65**, 1117 (1992).
10. O. Trovarelli, C. Geibel, C. Langhammer et al., Physica **B281&282**, 372 (2000).
11. K. Ishida, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal et al., Physica **B326**, 403 (2003).
12. С. А. Альшулер и Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972.
13. Л. К. Аминов и М. А. Теплов, УФН **147**, 49 (1985).
14. С.-К. Loong, M. Loewnhaupt, J. C. Nipko et al., Phys. Rev. **B60**, R12549 (1999).
15. A. T. Boothroyd, J. P. Barratt, P. Bonville et al., Phys. Rev. **B67**, 104407 (2003).
16. С. Y. Huang, Phys. Rev. **161**, 272 (1968); D. L. Mills, Phys. Rev. **146**, 336 (1966).
17. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
18. Y. von Spalden, E. Tsang, K. Baberschke et al., Phys. Rev. **B28**, 24 (1983).