

# Кристаллическое поле тетрагональных центров иона $\text{Yb}^{3+}$ в интерметаллиде $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$

© А.М. Леушин, В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: Vladimir.Ivanshin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2006 г.)

Приведена интерпретация спектров электронного парамагнитного резонанса и неупругого нейтронного рассеяния в кристаллах тяжелофермионного интерметаллического соединения  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ . Из экспериментальных схем уровней энергии определены феноменологические потенциалы кристаллического электрического поля тетрагональных центров иона  $\text{Yb}^{3+}$ , а также параметр гамильтониана спин-орбитального взаимодействия электронов. Сопоставление результатов, полученных из данных измерений этими методами, а также с помощью мессбауэровской спектроскопии, показывает, что наиболее вероятным основным состоянием этого иона в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  является состояние  $\Gamma_{16}^-$ .

Работа проводилась при финансовой поддержке проекта Министерства образования и науки РФ РНП.2.1.1.7348 и гранта РФФИ № 06-02-17481.

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

## 1. Введение

Интерметаллические соединения на основе Ce или Yb привлекают внимание исследователей благодаря целому ряду нетривиальных свойств, обусловленных сильными электронными корреляциями: образованию тяжелых фермионов, нестандартному переходу в сверхпроводящую фазу, существенному отклонению от Ферми-жидкостного поведения. Значительная часть усилий в последние два десятилетия была сконцентрирована на изучении систем вида  $\text{CeT}_2\text{X}_2$  (T — переходный металл, X=Si или Ge), кристаллизующихся в решетке типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Нестабильность  $f$ -электронной оболочки церия позволяет достаточно легко достичь перехода из магнитного в немагнитное состояние при изменении химического состава или приложенного давления. Однако до сих пор очень мало известно о физических свойствах соединений этого же гомологического ряда на основе иттербия (при этом T=Ru, Os, Rh, Pd, Ag, Ir). Так, только недавно появились первые публикации о таких веществах, как  $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$  [1] и  $\text{YbRu}_2\text{Ge}_2$  [2]. Интенсивные исследования тяжелофермионного (ТФ) металла  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , ведущиеся в 2000 г. (см. работы [3–5] и ссылки в них), хотя и показали, что это соединение обладает уникальными свойствами и является одним из самых перспективных для изучения квантовых фазовых переходов, пока не позволили объяснить все аномалии его поведения. Например, противоречивыми являются сведения о кристаллическом электрическом поле (КЭП) и штарковской структуре уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  в этом интерметаллиде. Информация такого рода может быть крайне важной для понимания физических свойств  $f$ -электронных ТФ-соединений, в которых основное состояние ионов церия или иттербия, как правило, определяется влиянием нескольких микроскопических взаимо-

действий, примерно равных по величине (эффекта Кондо, КЭП, межатомных взаимодействий), а также процессов гибридизации локализованных  $4f$ -электронов с электронами проводимости [6,7]. В некоторых ТФ-сверхпроводниках на основе церия весьма вероятно взаимодействие между положением штарковских подуровней основного состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  и температурой перехода в сверхпроводящее состояние [7,8], а также возможностью установления неферми-жидкостного поведения [9].

В данной работе мы представляем структуру расщепления штарковских подуровней и набор параметров КЭП иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , полученные в результате анализа данных экспериментов по неупругому нейтронному рассеянию (ННР) и электронному парамагнитному резонансу (ЭПР).

## 2. Обзор экспериментальных данных

Интерметаллид  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  относится к классу веществ, для которых описание металлической фазы в соответствии с положениями теории Ферми-жидкости Ландау оказывается некорректным. В этом интерметаллиде, первом из концентрированных ТФ-соединений с Кондо-решеткой, при температурах ниже температуры Кондо (температуры спиновых флуктуаций,  $T_K \approx 17\text{ K}$ ) [10] был обнаружен анизотропный сигнал ЭПР, приписанный локализованным магнитным моментам ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и обусловленный, по всей вероятности, режимом „узкого электронного горла“ [11–13]. Значения эффективных  $g$ -факторов при температуре  $T = 5\text{ K}$  составили  $g_{\perp} = 3.561$  и  $g_{\parallel} \cong 0.17$  [12]. Основная электронная конфигурация свободного иона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) эквивалентна одной  $4f$ -дырке на незаполненной оболочке и имеет только один терм  ${}^2F$ , который в резуль-

тате спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два мультиплета — основной  $^2F_{7/2}$  и возбужденный  $^2F_{5/2}$  — с интервалом порядка  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  между ними. В свою очередь тетрагональное КЭП расщепляет основной мультиплет  $^2F_{7/2}$  в кристалле  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  на четыре крамерсовых дублета, причем основным является одно из двух возможных состояний ( $\Gamma_{16}^{-(1)}$  или  $\Gamma_{17}^{-(1)}$ ) [14]. Для ТФ-Кондо-решеток характерно наличие весьма широких („размытых“) штарковских уровней энергии в результате взаимодействия локализованных  $f$ -моментов с электронами проводимости и флуктуаций валентности церия или иттербия [8,15]. Недавние исследования порошков  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  методом ННР при температуре 1.5 К подтвердили этот факт и показали, что первый возбужденный дублет  $\text{Yb}^{3+}$  разрешен как очень слабое плечо (с максимумом вблизи 17 meV) по сравнению со спектром от двух других дублетов с более высокими энергиями 25 и 43 meV [16]. Заметим также, что в работе [3] при измерении температурной зависимости теплоемкости  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  был обнаружен „горб“ с максимумом в области 60 К, что соответствует энергии первого возбужденного состояния иона  $\text{Yb}^{3+}$   $\Delta \cong 160\text{ K} \equiv 13.8\text{ meV}$ . Изучение температурной зависимости ширины линии ЭПР и эффективного  $g$ -фактора в монокристаллах  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  указало на вероятное расположение первого возбужденного штарковского подуровня иона  $\text{Yb}^{3+}$  в пределах от 10 до 15.7 meV [11,17]. Наконец, примерно такому же положению первого возбужденного крамерсова дублета иона  $\text{Yb}^{3+}$  соответствует максимум в температурной зависимости сопротивления, который наблюдался в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  при  $T = 135\text{ K}$  [18].

Все эти экспериментальные результаты дают нам достаточно сведений, чтобы попытаться найти параметры КЭП, действующего на ион  $\text{Yb}^{3+}$ . При этом были приняты во внимание возможные расхождения для позиции первого возбужденного штарковского подуровня, характерные для случая достаточно широких энергетических подуровней при использовании таких различных методов измерения, как ЭПР и ННР [19]. Отметим, что первая попытка [20] смоделировать структуру штарковских подуровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , хотя и учла анизотропию эффективного ЭПР  $g$ -фактора, проигнорировала все иные экспериментальные результаты.

### 3. Интерпретация спектров ЭПР и ННР

Для определения параметров феноменологического потенциала КЭП и волновых функций электронных состояний иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  нами была составлена матрица гамильтониана

$$H = B_2^0 V_2^0 + B_4^0 V_4^0 + B_4^4 V_4^4 + B_6^0 V_6^0 + B_6^4 V_6^4, \quad (1)$$

которая описывает взаимодействие иона  $\text{Yb}^{3+}$  с КЭП тетрагональной симметрии (группа  $D_{4h}$ ). Здесь  $B_k^q$  — параметры кристаллического поля,  $V_k^q$  — стандартные

гармонические полиномы Стивенса [21], в которых декартовы координаты  $4f$ -электронов отнесены к кристаллографическим тетрагональным осям кристалла и ось  $z$  совмещена с осью симметрии тетрагонального центра. Для объяснения экспериментальных значений уровней энергии проводилась диагонализация матрицы гамильтониана  $H$ , составленной на состояниях основного мультиплета  $^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ , после чего были рассчитаны теоретические уровни энергии и волновые функции. Волновые функции основного крамерсова дублета были использованы для вычисления  $g$ -факторов спин-гамильтониана  $\beta \mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{S}'$ , где  $|\mathbf{H}|$  — напряженность магнитного поля, а  $\mathbf{S}'$  — оператор эффективного спина  $S' = 1/2$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Затем пять теоретических величин (три энергетических уровня и два  $g$ -фактора) с помощью метода наименьших квадратов сопоставлялись с соответствующими экспериментальными величинами для определения наилучших значений параметров  $B_k^q$ .

В ходе этих вычислений был принят во внимание тот факт, что ион  $\text{Yb}^{3+}$  в решетке кристалла  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  окружают восемь ближайших атомов кремния и следующие за ними восемь атомов родия, причем все они располагаются в вершинах кубов, деформированных вдоль тетрагональной оси кристалла [15]. Поэтому в первом варианте вычислений мы предположили, что основным крамерсовым дублетом является дублет  $\Gamma_{17}^{-(1)}$ , так как именно такой дублет оказывается нижним, когда основной мультиплет иона  $\text{Yb}^{3+}$  расщепляется в поле, создаваемом лигандами, расположенными в вершинах правильного куба (именно это происходит в диэлектрических кристаллах). Найдя с этими предположениями параметры потенциала кристаллического поля, который в точности описывает штарковскую структуру основного мультиплета, мы обнаружили, что при этом для  $g$ -факторов нижнего дублета получаются величины, не очень хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями (теоретическое значение  $g_{\perp}(\Gamma_{17}^{-(1)})$  на 0.233 отличалось от экспериментального). О полученных результатах можно судить по данным в табл. 1. В этой таблице в столбцах „Вариант А“ приведены экспериментальные и вычисленные значения энергии штарковских уровней и эффективных  $g$ -факторов нижнего крамерсова дублета  $\Gamma_{17}^{-(1)}$ . Сами же параметры кристаллического поля, для которых получены вычисленные значения, даны в строке „Вариант А“ табл. 2.

Однако затем мы обратили внимание на то, что полученные экспериментально значения  $g$ -факторов дают среднее значение  $\langle g \rangle = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3 = 2.43$ , которое, скорее, соответствует предположению, что нижним крамерсовым дублетом должен быть дублет  $\Gamma_{16}^{-}$ , генеалогически происходящий из кубического дублета  $\Gamma_{6}^{-}$  (группа  $O_h$ ), для которого это значение по крайней мере в диэлектриках равно 2.66 [22]. Для дублета  $\Gamma_{17}^{-}$ , соответствующего кубическому дублету  $\Gamma_{7}^{-}$ , значение среднего  $g$ -фактора обычно составляет 3.43. В связи с этим мы выполнили второй вариант вычислений,

**Таблица 1.** Уровни энергии (meV) и  $g$ -факторы иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 

$J$	Свойства симметрии и $g$ -фактор уровней энергии	Положение уровня		Свойства симметрии и $g$ -фактор уровней энергии	Положение уровня	
		Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет
Вариант А				Вариант В		
5/2	$\Gamma_{i7}^{-(4)}$			$\Gamma_{i7}^{-(4)}$		1298
	$\Gamma_{i6}^{-(3)}$			$\Gamma_{i7}^{-(3)}$		1277
	$\Gamma_{i7}^{-(3)}$			$\Gamma_{i6}^{-(3)}$		1268
7/2	$\Gamma_{i6}^{-(2)}$	43 [16]	43	$\Gamma_{i6}^{-(2)}$	43 [16]	43
	$\Gamma_{i7}^{-(2)}$	25 [16]	25	$\Gamma_{i7}^{-(2)}$	25 [16]	25
	$\Gamma_{i6}^{-(1)}$	17 [16]	17	$\Gamma_{i7}^{-(1)}$	17 [16]	17
	$\Gamma_{i7}^{-(1)}$	0	0	$\Gamma_{i6}^{-(1)}$	0	0
	$g_{\parallel}(\Gamma_{i7}^{-(1)})$	0.17  [12]	-0.169	$g_{\parallel}(\Gamma_{i6}^{-(1)})$	0.17  [12]	-0.169
	$g_{\perp}(\Gamma_{i7}^{-(1)})$	3.561  [12]	-3.794	$g_{\perp}(\Gamma_{i6}^{-(1)})$	3.561  [12]	-3.916

где допустили, что нижним является дублет типа  $\Gamma_{i6}^-$ . Вычисления с учетом состояний только основного мультиплета  $^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  опять привели к точному воспроизведению уровней энергии, но описание  $g$ -факторов стало хуже. В частности, теоретическое значение  $g_{\parallel}$  оказалось равным  $-0.307$ , а  $g_{\perp} = -3.847$ . Для улучшения ситуации мы предприняли еще один вариант вычислений, в котором к гамильтониану (1) добавили оператор спин-орбитального взаимодействия  $\xi(\mathbf{S}\mathbf{L})$ , где  $\xi$  — одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, а  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L}$  — операторы спинового и орбитального моментов иона. Тем самым допустили возможность смешивания волновых функций основного мультиплета  $^2F_{7/2}$  с состояниями возбужденного мультиплета  $^2F_{5/2}$ . Учет  $J$ -смешивания привел к существенному улучшению описания  $g_{\parallel}$ , который, как и в варианте А, стал равным  $-0.169$ . Величина константы спин-орбитального взаимодействия  $\xi = 359.8 \text{ meV}$  оказалась несколько меньше, чем ее значение для свободного иона  $\text{Yb}^{3+}$ , равное  $365.7 \text{ meV}$  [23]. Это хорошо согласуется с ожидаемым ослаблением спин-орбитальной связи локализованных  $4f$ -электронов вследствие их взаимодействия с окружающими лигандами и электронами проводимости.

Результаты второго варианта расчетов представлены в табл. 1 и 2 соответственно в столбцах и строке „Вариант В“. Как следует из табл. 1, описание  $g_{\perp}$  в этом варианте вычислений несколько ухудшилось. Из анализа результатов видно, что в обоих вариантах вычислений не удастся получить величину поперечного  $g$ -фактора,

точно соответствующую измеренному значению  $g_{\perp}$ , в то время как  $g_{\parallel}$  можно подобрать значительно точнее, однако точность определения его в эксперименте [12] невелика. Следует, однако, иметь в виду, что мы пытаемся интерпретировать экспериментально полученные  $g$ -факторы в предположении, что они целиком обусловлены поведением локализованных  $4f$ -электронов. В то же время в металлах с восприимчивостью паулиевского типа  $g$ -фактор локализованного момента всегда содержит положительный сдвиг, обусловленный электронами проводимости [12], а величина этого сдвига составляет порядка 8% самой величины, что для значения  $g_{\perp}$  в нашем случае как раз и соответствует той разнице 0.3, на которую не согласуются теоретические и экспериментальные значения.

В результате исследований с помощью метода мессбауэровской спектроскопии авторы недавней работы [24] для иона иттербия в кристалле  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  дают оценку параметра кристаллического поля  $B_0^2 \approx 8.11 \text{ K}$ , т.е. почти  $22 \text{ meV}$  в пересчете на параметр  $B_2^0$  нашего гамильтониана (1). Этот вывод, а также измеренное в ходе ЭПР-экспериментов [12] среднее значение  $g$ -фактора  $\langle g \rangle = 2.43$  дают возможность из рассмотренных нами двух вероятных вариантов потенциала КЭП отдать предпочтение варианту В, в котором  $B_2^0 = 25 \text{ meV}$  (табл. 2), и полагать, что нижним крамерсовым дублетом является дублет  $\Gamma_{i6}^-$ .

## 4. Заключение

Проведенный анализ позволил сделать вывод в пользу такого набора параметров гамильтониана КЭП для иона  $\text{Yb}^{3+}$  в интерметаллиде с тяжелыми фермионами  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , который характеризуется схемой уровней с крамерсовым дублетом  $\Gamma_{i6}^-$  в качестве основного состояния. Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования родственных ТФ-соединений на осно-

**Таблица 2.** Параметры (meV) КЭП ( $B_k^q$ ) и  $\xi$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 

	$\xi$	$B_2^0$	$B_4^0$	$B_4^4$	$B_6^0$	$B_6^4$
Вариант А		11.7	-7.4	77.6	-4.0	-18.5
Вариант В	359.8	25.0	1.9	46.0	1.7	-60.5

ве иттербия необходимы для получения новых сведений о влиянии флуктуаций валентности, гибридизации  $4f$ -электронов с электронами проводимости и нефермижидкостного поведения на процессы спиновой динамики в этих системах.

## Список литературы

- [1] Z. Hossain, C. Geibel, F. Weickert, T. Radu, Y. Tokiwa, H. Jeevan, P. Gegenwart, F. Steglich. *Phys. Rev. B* **72**, 094 411 (2005).
- [2] H. Jeevan, C. Geibel, Z. Hossain. *Phys. Rev. B* **73**, R020 407 (2006).
- [3] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Groshe, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
- [4] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumeier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. Pépin, P. Coleman. *Nature (London)* **424**, 524 (2003).
- [5] M.R. Norman. *Phys. Rev. B* **71**, R220 405 (2005).
- [6] И.Л. Сашин, Е.А. Горемычкин, R. Osborn. *ФТТ* **49**, 311 (2007).
- [7] T. Hotta, K. Ueda. *Phys. Rev. B* **67**, 104 518 (2003).
- [8] A.D. Christianson, E.D. Bauer, J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, N.O. Moreno, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, E.A. Goremychkin, F.R. Trouw, M.P. Hehlen, R.J. McQueeney. *Phys. Rev. B* **70**, 134 505 (2004).
- [9] F.B. Anders, T. Pruschke. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086 404 (2006).
- [10] V.A. Ivanshin, D.G. Zverev. *Appl. Magn. Res.* **27**, 87 (2004).
- [11] В.А. Иваньшин, Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Й. Зицельшмидт, О. Штокерт, Ю. Ферстль, К. Гайбель. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 625 (2003).
- [12] J. Sichelschmidt, V.A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel, F. Steglich. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 156 401 (2003).
- [13] G.I. Mironov, V.A. Ivanshin. *Physica B* **359-361**, 47 (2005).
- [14] V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, A.M. Leushin, L.K. Aminov. *J. Supercond. Novel Magnetism* **20**, 131 (2007). [on-line версия на сайте <http://www.springerlink.com>].
- [15] T. Jeong, W.E. Picket. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 6289 (2006).
- [16] O. Stockert, M.M. Koza, J. Ferstl, A.P. Murani, C. Geibel, F. Steglich. *Physica B* **378-380**, 157 (2006).
- [17] В.А. Иваньшин, Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, О. Stockert, J. Ferstl, C. Geibel. *Тез. XXXIII Совещ. по физике низких температур. Екатеринбург (2003)*. С. 255.
- [18] G. Dionicio, H. Wilhelm, G. Sparn, J. Ferstl, C. Geibel, F. Steglich. *Physica B* **359-361**, 50 (2005).
- [19] V.A. Young, H.J. Stapleton. *Phys. Rev.* **176**, 176 (1968).
- [20] R.J. Radwanski, Z. Ropka. *Physica B* **359-361**, 242 (2005).
- [21] K.W.H. Stevens. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
- [22] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973)*. Т. 2. С. 333.
- [23] M. Blume, A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **134**, A 320 (1964).
- [24] G. Knebel, E. Hassinger, G. Lapertot, P.G. Niklowitz, J.P. Sanchez, J. Floquet. *Physica B* **378-380**, 68 (2006).