

ФЕРРОМАГНИТНАЯ РЕШЕТКА КОНДО CeRuSi_2 С НЕФЕРМИЖИДКОСТНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ

В. Н. Никифоров^a, М. Баран^{b}, В. Ю. Ирхин^{c**}*

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

^b *Institute of Physics, Polish Academy of Sciences
PL-02-668, Warsaw, Poland*

^c *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Статья написана по материалам доклада
на 36-м Совещании по физике низких температур
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

Исследованы структура, электронные, термодинамические и магнитные свойства кондовской решетки CeRuSi_2 , в которой найдено ферромагнитное упорядочение с малым моментом основного состояния. В низкотемпературной области обнаружены аномалии зависимостей теплоемкости и электросопротивления (необычное степенное или логарифмическое поведение), свидетельствующие о нефермижидкостном поведении. Проведено сопоставление с другими соединениями $\text{Ce}_t\text{Ru}_n\text{X}_m$ и ранее изучавшимися аномальными системами на основе редких земель и актинидов.

DOI: 10.7868/S0044451013050157

1. ВВЕДЕНИЕ

Тройные интерметаллические соединения на основе церия типа CeTX_2 (T — переходный металл, $X = \text{Si, Ge, Sn}$) интересны благодаря необычным свойствам их основного состояния. В частности, CePtSi_2 — система с тяжелыми фермионами (значение коэффициента Зоммерфельда достигает $\gamma = 1.7$ Дж/моль·К² при температуре 1.25 К [1]), CeRhSi_2 — система с сильными валентными флуктуациями [2]. Описание таких интерметаллидов должно строиться на основе учета ряда параметров: окружения церия, гибридизации $4f$ -уровня с зоной проводимости, констант обменного взаимодействия. Рассмотрение влияния всех этих факторов представляет собой сложную теоретическую задачу и требует большого объема экспериментальных данных.

В настоящей работе исследованы электронные и магнитные свойства соединения CeRuSi_2 , которое

является одним из первых примеров кондовских систем с ферромагнитным основным состоянием. Экспериментальные данные и теоретические исследования последних лет убедительно показывают [3–5], что сосуществование состояния решетки Кондо с аномальным магнитным упорядочением (с резко подавленным, но ненулевым моментом) либо развитыми спиновыми флуктуациями достаточно типично. Тем не менее именно ферромагнитный порядок в обсуждаемых системах почти не встречается (достаточно редкие примеры — CePdSb , CeRh_3B_2 , NpAl_2 [4]).

Мы покажем, что для системы CeRuSi_2 характерно нефермижидкостное поведение низкотемпературных термодинамических и кинетических характеристик. Оно присуще ряду систем, содержащих Ce, Yb, U, и проявляется в аномальных степенных или логарифмических температурных зависимостях различных физических свойств, таких как магнитная восприимчивость, теплоемкость $C(T)$ и электросопротивление $\rho(T)$ [6].

В кондовских магнетиках нефермижидкостное поведение как правило возникает только на границе магнитной неустойчивости. Например, в сплаве

*М. Baran

**E-mail: Valentin.Irkhin@imp.uran.ru

Таблица. Структура, параметры решетки и объем элементарной ячейки для соединений $Ce_lRu_nX_m$

Состав	Структура	Группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$CeRu_2Si_2$	$CeAl_2Ga_2$	$I4/mmm$	4.190	$a = b$	9.79	171.87
$CeRuSi_3$	$BaNiSn_3$	$I4mm$	4.207	$a = b$	9.926	175.68
$CeRuSi_2$	$NdRuSi_2$	$P21/m$	4.185	6.88	3.919	112.76
$CeRu_2Ge_2$	$CeAl_2Ga_2$	$I4/mmm$	4.272	$a = b$	10.05	183.46
$Ce_2Ru_3Ge_5$	$U_2Co_3Si_5$	$Ibam$	10.03	12.04	5.895	711.89
$CeRuGe_3$	$BaNiSi_3$	$I4mm$	21.85	4.234	4.285	396.42

$URh_{1-x}Ru_xGe$ [7] критическая концентрация подавления магнитного порядка равна $x_{cr} = 0.38$, температура Кюри линейно исчезает с ростом x , а ферромагнитный момент μ_s убывает непрерывным образом ($\mu_s = 0.4\mu_B$ для $x = 0$). В точке x_{cr} теплоемкость ведет себя как $T \ln T$, а температурный показатель сопротивления в зависимости $\rho \propto T^\mu$ имеет минимальное значение $\mu = 1.2$. Полная энтропия, полученная интегрированием C/T , составляет $0.48R \ln 2$ для $x = 0$ и убывает до $0.33R \ln 2$ при x_{cr} (R — универсальная газовая постоянная).

Еще один пример нефермижидкостного поведения в ферромагнитной фазе дает тяжелофермионная система $URu_{2-x}Re_xSi_2$ [8]. Для нее были обнаружены малый момент основного состояния $\mu_s = 0.44\mu_B$ и зависимости $C/T \propto -\ln T$ (или $T^{-0.1}$) и $\rho \propto T^\mu$ с $\mu = 1.2$ в широком интервале температур ниже 20 К для $x = 0.6$. В то же время аномалии теплоемкости и сопротивления в точке магнитного перехода здесь не наблюдались.

Поскольку многие соединения с нефермижидкостным поведением являются неупорядоченными сплавами, были предложены механизмы такого поведения, связанные с разупорядочением в решетках Кондо [9], а также модель сингулярностей Гриффитса — МасКоя [10]. Для его объяснения предложен ряд моделей и механизмов, в особенности связанных со спиновыми флуктуациями. Нефермижидкостное поведение чаще всего наблюдается при квантовых фазовых переходах, в непосредственной близости которых (регулируемой составом либо внешним давлением) магнитный порядок подавляется вплоть до нулевой температуры. В этой связи предлагались механизмы, связанные со спиновыми флуктуациями [11], и подходы, рассматривающие поведение вблизи квантовых фазовых переходов, — в «чистом» пределе [12] или с учетом разупорядочения [13].

В отличие от таких систем, необычное нефермижидкостное поведение наблюдается в стехиометри-

ческой системе $CeRuSi_2$ при нормальном давлении, что делает ее особенно интересной.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Мы исследовали большой набор соединений $CeRuX_2$, $CeRu_2X_2$, $Ce_2Ru_3X_5$ и $CeRuX_3$ ($X = Si, Ge$). Образцы были предоставлены лабораторией физико-химического анализа химического факультета МГУ под руководством Ю. Д. Серопегина. Поликристаллические образцы готовились сплавлением церия, рутения и кремния с чистотой более 99.9% в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона на медном поду, охлаждаемом водой. В качестве геттера использовали металлический титан.

Наши исследования соединения $CeRuSi_2$ [14] показали, что оно кристаллизуется в структуре, отличной от структуры типа $CeNiSi_2$, обычной для других соединений ряда $CeTX_2$. Рентгеновские данные, полученные в Москве (Ю. Д. Серопегин) и Львове (О. Бодак), свидетельствуют о том, что это соединение имеет низкосимметричную моноклинную структуру типа $NdRuSi_2$. Последняя получается искажением орторомбической структуры $CeNiSi_2$. При этом угол $\beta = 102.53(3)^\circ$.

Был проведен рентгеноструктурный анализ всех соединений, позволивший определить пространственную группу симметрии, тип структуры и параметры решетки. Эти данные приведены в таблице. Изменение объема элементарной ячейки, также представленное в ней, является важным фактором, влияющим на свойства рассматриваемых соединений: как известно, «химическое сжатие» вызывает рост температуры Кондо [15] независимо от того, увеличивается ли при этом концентрация церия.

В результате исследований соединения $CeRuSi_2$

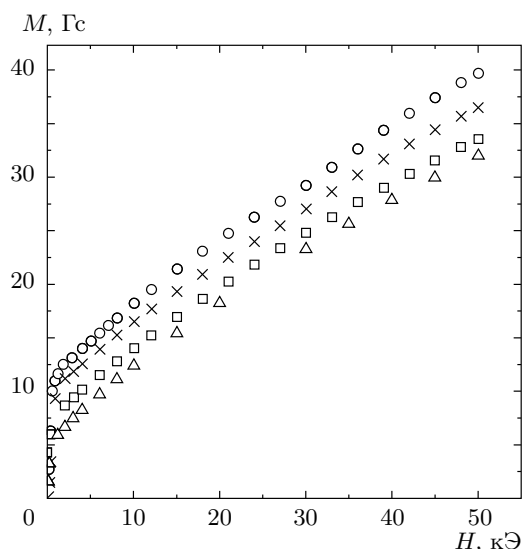


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности при $T = 5$ К (○), 7 К (×), 9 К (□), 10 К (△)

были получены температурные зависимости электросопротивления, теплоемкости, намагниченности, а также зависимости намагниченности от магнитного поля; электросопротивление исследовалось также для других систем. Измерения в области сверхнизких температур были проведены на рефрижераторе OXFORD TLE200.

3. МАГНЕТИЗМ

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности при разных значениях температуры. Совместно с ВНИИЭФ (Саров) аналогичные измерения были проделаны вплоть до очень сильных полей 150 Тл¹). Они показали отсутствие насыщения намагниченности, что напоминает поведение слабых коллективизированных магнетиков.

На рис. 2 показана температурная зависимость намагниченности. Приведенные данные свидетельствуют о возникновении спонтанной намагниченности вблизи температуры 11 К. Более точная процедура определения точки Кюри с помощью графиков Аррота – Белова дала значение $T_c = 11.2$ К.

Момент основного состояния в расчете на ион Се равен $\mu_s = 0.21\mu_B$. Столь малое значение магнитного момента, вероятно, связано с кондовским подавлением, хотя нельзя также исключить возникнове-

ния неколлинеарной магнитной структуры (например, типа YbNiSn, где возникает малый скошенный ферромагнитный момент [16]).

Проведенные ранее [17] исследования мюонного спинового вращения (μ SR) показали резкое возрастание скорости релаксации при $T < 11.7$ К и тем самым подтвердили наличие малого спонтанного момента порядка $0.1\mu_B$ ниже температуры ферромагнитного перехода в данном соединении.

Измеренная константа Кюри дает существенно больший магнитный момент $\mu = 1.7\mu_B$ на ион Се. Парамагнитная температура Кюри отрицательна и составляет примерно $\Theta = -40$ К (см. рис. 2a). Последнее типично для кондовских систем: их магнитная восприимчивость в большей мере определяется однопримесным эффектом Кондо, чем межузельными обменными взаимодействиями.

Зависимость $M(T)$ в ферромагнитной области может быть аппроксимирована законом $T^{4/3}$, характерным для слабых зонных магнетиков (результат теории спиновых флуктуаций [11]). Отметим, однако, что механизм «слабого» магнетизма здесь коренным образом отличается от коллективизированного магнетизма [3].

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

На рис. 3a показано температурное изменение теплоемкости соединения CeRuSi₂. На зависимости $C(T)$ наблюдается λ -образный пик при $T \approx 11$ К на фоне достаточно высокой электронной теплоемкости. Значение коэффициента Зоммерфельда, полученное путем стандартной экстраполяции зависимости C/T (при $T > 20$ К) как функции T^2 к $T = 0$, составляет $\gamma \approx 140$ мДж/моль·К², что соответствует умеренно тяжелым фермионам. Это подтверждает тот факт, что свойства данного соединения могут быть описаны в рамках модели кондо-решетки с ферромагнитным основным состоянием.

Изменение энтропии вблизи температуры $T_1 = T_c = 11.2$ К, вычисленное из аномалии теплоемкости, относительно мало: $\Delta S = 2.7$ Дж/К = $0.6R \ln 2$ (R — универсальная газовая постоянная), что свидетельствует о кондовской компенсации момента. Малое значение ΔS позволяет рассматривать $4f$ -уровни иона церия как расщепленные в кристаллическом поле с дублетом ($J = 1/2$) в качестве основного состояния. Тем самым высокотемпературные свойства ($T \gg T_1$) определяются совместным действием эф-

¹) О. М. Таценко, В. В. Платонов, В. Н. Никифоров, частное соотщение.

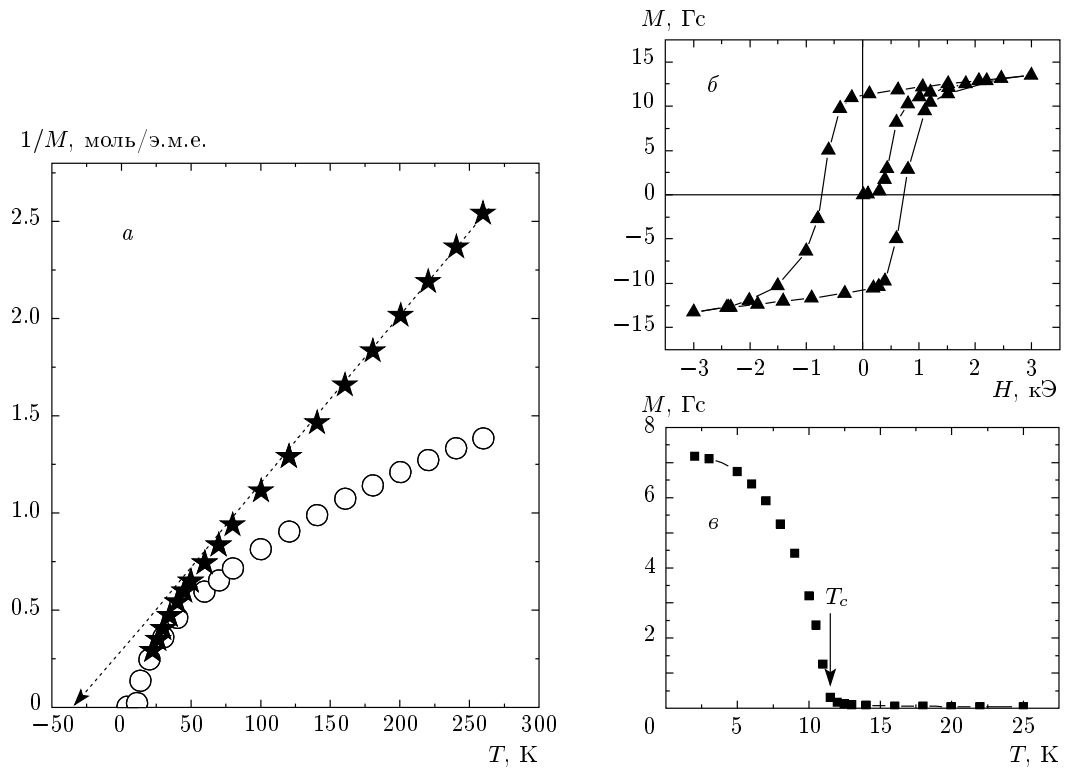


Рис. 2. Температурная зависимость обратной намагниченности в магнитном поле 300 Э до выделения (кружки) и с выделением (звездочки) ван-флековского вклада M_0 (а), петля гистерезиса при $T = 5$ К (б) и намагниченность при низких температурах в поле 100 Э (в)

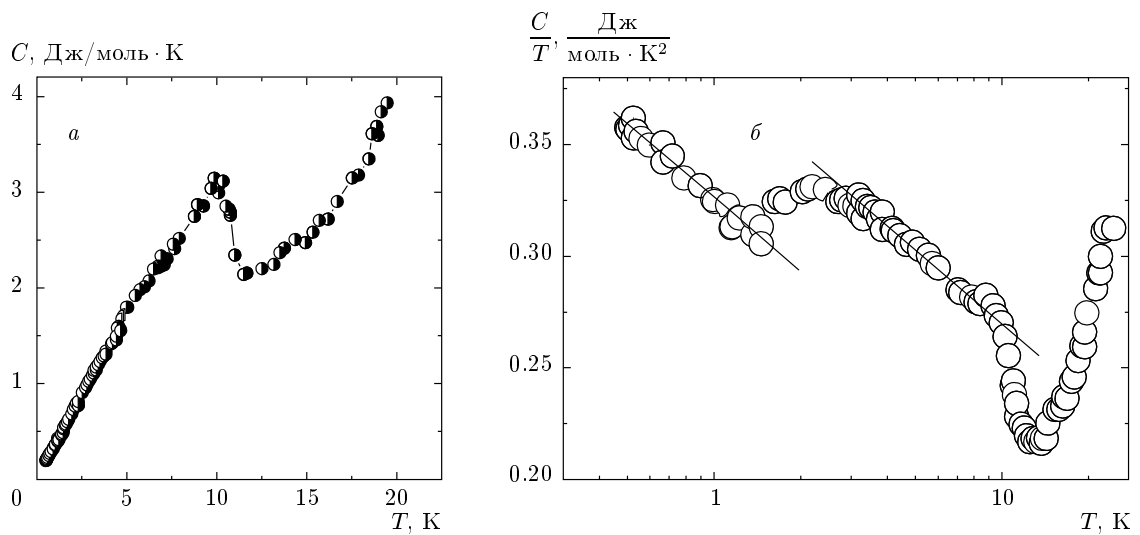


Рис. 3. Поведение теплоемкости в широком температурном интервале (а) и при низких температурах в логарифмическом масштабе (б)

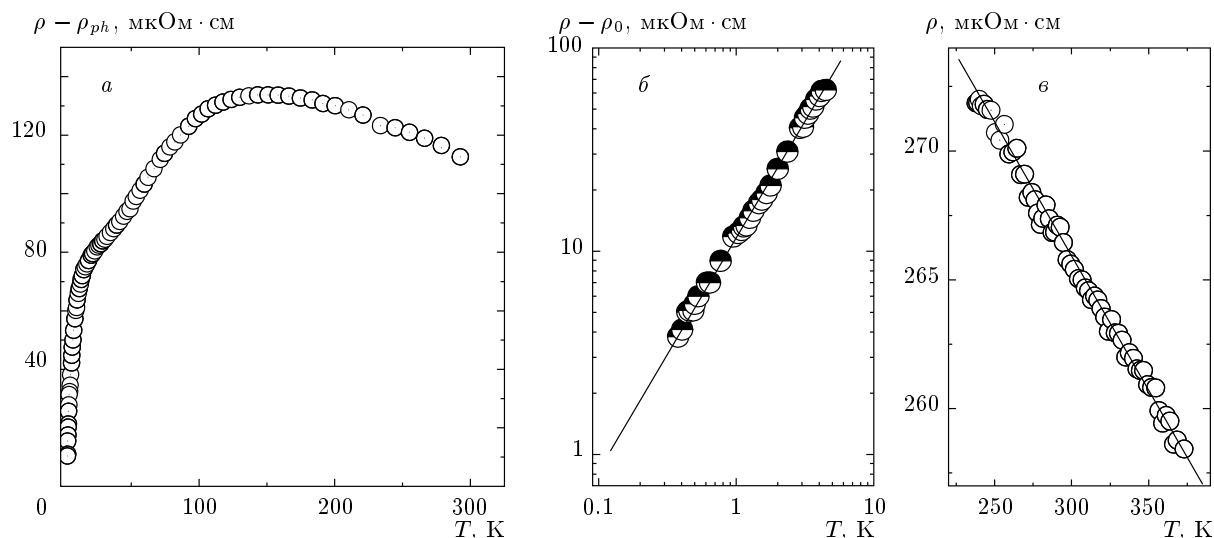


Рис. 4. а) Температурная зависимость электросопротивления после вычитания фононного вклада ρ_{ph} . б) Сопротивление при низких температурах после вычитания остаточного вклада ρ_0 . в) Полное сопротивление при высоких температурах, отложенных в логарифмическом масштабе

фекта Кондо и расщепления в кристаллическом поле.

Проведенное исследование теплоемкости в области низких и сверхнизких температур до 0.4 К (рис. 3б) показало заметный рост отношения C/T с уменьшением T , который ниже 2 К может быть описан нефермижидкостной логарифмической температурной зависимостью

$$C/T [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}^2] = (3.25 - 1.08 \lg T) \cdot 10^{-4}.$$

Аномалия вблизи $T = 2$ К может быть связана с влиянием кристаллического поля.

Одним из инструментов воздействия на нефермижидкостное состояние может быть внешнее магнитное поле. Так, в работе [18] включение постоянного магнитного поля 10 Тл привело к подавлению нефермижидкостного поведения. Оценка соответствующей величины магнитного поля подавления дает $\mu_B H \approx k_B T$, что при $T \approx 1$ К приводит к величине поля $B = 1$ Тл. В то же время внутреннее (вейссовское) поле при температуре ниже температуры ферромагнитного перехода ($T = 11.2$ К) по результатам мюонных данных составляет менее 0.1 Тл [17] и не подавляет нефермижидкостное состояние. Таким образом, можно предполагать, что в данном отношении система CeRuSi₂ является аналогом немагнитных нефермижидкостных систем. Действительно, эксперимент по исследованию теплоемкости в магнитном поле 1 Тл подтверждает влияние магнитного поля, но только при сверхнизких темпе-

ратурах [19], что соответствует приведенной выше оценке.

На рис. 4а представлены данные измерений электросопротивления $\rho(T)$ для CeRuSi₂ в широком температурном интервале. Имеют место аномалии сопротивления при температурах $T_1 = T_c$ и $T_2 = 150$ К. При $T < T_1$ сопротивление резко убывает. Поэтому мы можем предположить, что магнитный переход при 11.7 К подавляет кондовское рассеяние. Уменьшение сопротивления при высоких температурах может быть приближенно описано логарифмическим законом, что также соответствует кондовскому рассеянию (в режиме теории возмущений).

В области низких температур полученная зависимость не подчиняется квадратичному закону, а аппроксимируется зависимостью вида $\rho \propto T^\mu$ с $\mu = 1.1-1.2$ (рис. 4б). Это снова указывает на нефермижидкостное поведение соединения CeRuSi₂ в определенном интервале сверхнизких температур.

Здесь поучительно провести сравнение с широко исследованной системой CeRu₂Si₂, где мы наблюдали только одну особенность сопротивления — максимум при температуре $T_2 = 50$ К, который можно считать кондовским. Отличие от CeRuSi₂ вероятно связано с более низкой температурой Кондо (как видно из таблицы, объем элементарной ячейки в CeRu₂Si₂ существенно больше).

С другой стороны, для CeRu₂Ge₂ мы наблюдали две особенности сопротивления — при 8 и 160 К. Первая сопровождается гистерезисом намагничен-

ности и может быть отождествлена с ферромагнитным переходом, в согласии с результатом работы [20]. Магнитный переход был также найден для CeRuGe_3 при $T = 7$ К.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели свойства системы CeRuSi_2 , которую можно назвать средоточием ряда парадоксов:

1. сосуществование эффекта Кондо и ферромагнетизма со сверхмалыми моментами порядка $0.1\mu_B$;
2. отсутствие насыщения намагниченности вплоть до полей 150 Тл;
3. проявляемый системой магнетизм напоминает зонный, но ион $\text{Ce}^{5/2}$ имеет магнитный момент $1.7\mu_B$;

4. нефермижидкостное поведение сопротивления и теплоемкости сопровождается ферромагнитным упорядочением при температурах ниже 11.2 К.

Эти аномалии находят объяснение в рамках модели ферромагнитной решетки Кондо.

Как упомянуто во Введении, в кондовских магнетиках нефермижидкостное поведение как правило возникает только на границе магнитной неустойчивости, которая достигается изменением концентрации компонент сплава. При этом для объяснения такого поведения привлекаются механизмы, связанные с неупорядоченностью. В нашем случае стехиометрической системы в отсутствие беспорядка более вероятны другие механизмы, например, связанные с особенностями спиновой динамики в магнитоупорядоченном состоянии [21].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УрО РАН «Сильнокоррелированные электроны в твердых телах» (грант № 12-Т-2-1001) и Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры» (грант № 12-П-2-1041).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **42**, 6542 (1990).
2. J.-M. Mignot, A. Ponchet, P. Haen et al., *Phys. Rev. B* **40**, 10917 (1989); D. T. Adroja and B. D. Rainford, *J. Magn. Magn. Mater.* **119**, 54 (1993).
3. V. Yu. Irkhin and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **56**, 8109 (1997); **59**, 9348 (1999).
4. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, Екатеринбург, УрО РАН (2004).
5. P. Coleman, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Vol. 1, Wiley, New York (2007), pp. 95–148.
6. G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001); **78**, 743 (2006).
7. N. T. Huy, A. Gasparini, J. C. P. Klaasse et al., *Phys. Rev. B* **75**, 212405 (2007).
8. E. D. Bauer, V. S. Zapf, P.-C. Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046401 (2005).
9. E. Miranda, V. Dobrosavljevic, and G. Kotliar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9871 (1996).
10. R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17 (1969); A. H. Castro Neto and B. A. Jones, *Phys. Rev. B* **62**, 14975 (2000).
11. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
12. A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
13. D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, M. T. Mercaldo, and S. L. Sessions, *Phys. Rev. B* **63**, 174427, 174428 (2001).
14. V. N. Nikiforov, V. Kovacik, I. O. Grishchenko et al., *Physica B* **186–188**, 514 (1993).
15. N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* **33**, 373 (1984).
16. M. Kasaya, T. Tani, K. Kawata et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3145 (1991).
17. V. N. Duginov, V. G. Grebinnik, K. I. Gritsaj et al., *Phys. Rev. B* **55**, 12343 (1997); I. A. Krivosheev, V. N. Duginov, V. G. Grebinnik et al., *Hyperfine Interact.* **104**, 187 (1997).
18. H. Loehneysen, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9689 (1996).
19. V. N. Nikiforov, M. Baran, A. Jedrzejczak, and V. Yu. Irkhin, arXiv:1204.4903.
20. S. Sullow, M. C. Aronson, B. D. Rainford, and P. Haen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2963 (1999).
21. V. Yu. Irkhin and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **61**, 14640 (2000).