

Магнитное фазовое расслоение в гексабориде европия и его связь с кондо-взаимодействиями

Т. С. Альтшулер, Ю. В. Горюнов¹⁾, А. В. Духненко, Н. Ю. Шицевалова

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

Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И.М. Францевича, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 3 июля 2008 г.

Проведены исследования монокристаллов гексаборида европия методом электронного спинового резонанса (ЭСР) на частоте 9.25 ГГц в диапазоне температур 10–300 К. Наблюдено магнитное фазовое расслоение спиновой системы ионов европия Eu^{2+} . Причиной процесса расслоения является образование поляронов двух видов, обусловленных кондо- и антикондо-связыванием носителей заряда, соответственно валентной зоны и зоны проводимости с локализованными магнитными моментами Eu^{2+} .

PACS: 75.47.–m, 75.50.–y, 75.60.–d

В последние годы интенсивно обсуждаются вопросы о связи колоссального магнетосопротивления, наблюдаемого в ряде соединений, с возможностью образования в них неоднородных спиновых и зарядовых состояний, что может приводить к магнитному фазовому расслоению (см., например, [1]). К сожалению, большинство таких соединений обладают достаточно сложной кристаллической структурой, что усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Исключением можно считать гексаборид европия EuB_6 , обладающий простой кристаллической структурой. Она, подобно хлориду цезия, состоит из вставленных друг в друга простых кубов из ионов европия и октаэдров ионов бора, связанных между собой гомеополлярными связями. Гексаборид европия EuB_6 – ферромагнетик, в нем в совершенных образцах наблюдается сначала один (15–16 К), а затем другой (12–13 К) магнитные фазовые переходы. Они сопровождаются появлением колоссального отрицательного магнетосопротивления. Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования (см., например, [2–5]), многие вопросы, связанные с природой ферромагнетизма, фазовых переходов, связи между магнитными и электронными свойствами, остаются до конца непонятыми. Одним из наиболее эффективных методов исследования магнитных систем является электронный спиновый резонанс (ЭСР). В настоящей статье мы сообщаем о предпринятом нами исследовании ЭСР в монокристаллах EuB_6 .

Эксперимент. Измерения ЭСР были выполнены на частоте 9.25 ГГц в TE_{102} прямоугольном резона-

торе с проточным гелиевым криостатом, в диапазоне температур от 10 до 300 К. В качестве образцов были взяты квадратные монокристаллические пластинки, толщина которых почти на порядок меньше стороны квадрата. Монокристаллы гексаборида европия были выращены двумя методами: зонной плавкой (ZM) и раствором в расплаве (SM). Параметры решетки ZM образцов составили $4.184679 \pm 0.000015 \text{ \AA}$ и SM-образца – $4.182543 \pm 0.000015 \text{ \AA}$, что согласуются с опубликованными данными [3]. В данных измерениях были использованы два образца (ZM1 и SM) с точной ориентацией оси [100] перпендикулярно плоскости образца и один образец (ZM2) с небольшим ($\sim 16^\circ$) ее отклонением от нормали. Измерения температурных зависимостей спектров ЭСР проводилось при перпендикулярной и параллельной ориентациях плоскости образца к статическому магнитному полю.

При комнатной температуре для всех образцов наблюдалась одиночная линия ЭСР от двухвалентного европия Eu^{2+} с g -фактором – 1.96 и шириной $\delta H \sim 800 \text{ Э}$ (рис.1). Форма линии – лоренцева с дайсоновскими из-за скин-слоя искажениями [6].

Двухвалентный европий, будучи изоэлектронен трехвалентному гадолинию, имеет основное состояние чисто спиновое $8S^{7/2}$ и g -фактор, близкий к 2. У Eu^{2+} электронный спин $S = 7/2$, 2 стабильных изотопа с ядерными спинами 5/2 и должны наблюдаться 84 резонансных линии. Отсутствие тонкой и сверхтонкой структур связано с усреднением, благодаря сильному обменным взаимодействиям. О сильном обмене может свидетельствовать и лоренцева форма линии. При понижении температуры до 50 К положение и форма линии ЭСР не зависели от ориентации

¹⁾e-mail: gorjunov@kfti.knc.ru

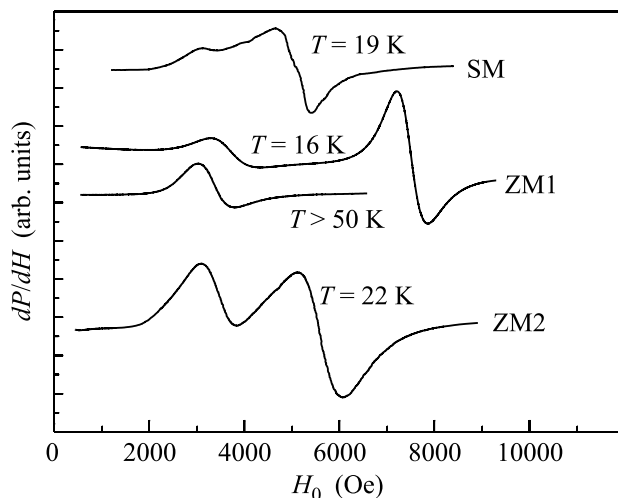


Рис.1. Виды спектров ЭСР иона Eu^{2+} в различных монокристаллах EuB_6 при перпендикулярной к внешнему магнитному полю ориентации плоскости образца ($\theta = 90^\circ$). В центре рисунка – спектр ЭСР при высоких (50–300 К) температурах. Остальные спектры – при низких температурах, в области магнитного фазового расслоения

плоскости образца к магнитному полю. При дальнейшем понижении температуры наблюдалось постепенное (проявляющее вначале как искажение формы) расщепление одиночной резонансной линии на две с g -факторами 1.95 и 2.06 (рис.1, 2). Они обе идеально описываются лоренцевой, с дайсоновскими искажениями, формой. Однако отношение интенсивностей этих линий для различных образцов, как видно из рис.1, разное. Для SM-образца оно составляет примерно 1:10. Для двух других ZM-образцов примерно 1:4.5 и 1:3 (лучше качество – меньше дефектов и вакансий). По-видимому, такая разница связана с количеством примесей в кристалле, на это косвенно указывает разное значение постоянных решетки SM- и ZM-образцов. При измерениях угловых и температурных зависимостей спектров ЭСР наблюдается качественное согласие в поведении образцов, приготовленных разными способами, и поэтому на рис.2, 3 приведены экспериментальные данные ZM-образца.

Расщепленные линии ведут себя по-разному. При ориентации плоскости образца перпендикулярно статическому магнитному полю наиболее интенсивная линия движется в высокие поля (рис.1, 2). Достигнув полей 10 кГс при температуре 13.5 К, эта линия резко смещается в низкие поля. Вторая линия остается на прежнем месте до 20 К (черные кружки на рис.2), и при $T < 20$ К наблюдается также ее быстрое смещение в высокие поля, так что при температурах ниже 13.5 К происходит встречное движение наблюдаемых

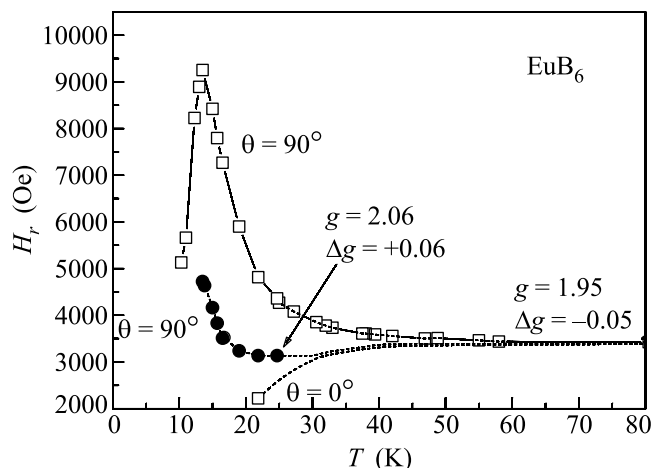


Рис.2. Температурная зависимость положения линий магнитного резонанса H_r в EuB_6 . Белые квадраты – при $T = 50\text{--}80$ К – положение резонансной линии в парамагнитной области при $\theta = 0\text{--}90^\circ$; при $T < 50$ К – магнитной фазы, связанной с состоянием локализованного момента Eu^{2+} с электронами проводимости при $\theta = 90^\circ$. При $T = 22$ К показано также положение H_r при $\theta = 0^\circ$. Черные кружки – положение резонансной линии магнитной фазы, связанной с состоянием локализованного момента Eu^{2+} с дырками при $\theta = 90^\circ$

резонансных сигналов (рис.2). При этом форма линий драматически меняется и перестает быть лоренцевой. Возможно, что при этих температурах происходит расщепление спектра на еще большее количество резонансных линий, и мы наблюдаем огибающие нескольких линий ЭСР. При измерении ЭСР в продольной ориентации плоскости образца относительно статического магнитного поля наблюдается аналогичная картина, но спектр ЭСР сдвигается в низкие поля (рис.2).

Обсуждение результатов. Как отмечалось выше, в ферромагнитное состояние гексаборид европия переходит при понижении температуры ниже 15–16 К. Это означает, что зависимости, полученные нами в экспериментах, в основном относятся к моменту, когда исследуемые образцы еще не перешли в упорядоченное ферромагнитное состояние. В то же время величина намагниченности оказывается очень высокой, и это приводит к значительным размагничивающим полям и к смещению сигнала ЭСР.

Для сильного магнетика величина резонансного магнитного поля определяется многими факторами. Это может быть кристаллическая магнитная анизотропия, неелевская намагниченность, размагничивающие и внутренние обменные поля. В нашем случае, согласно работе [3], посвященной исследованию маг-

нитных свойств EuB_6 , его магнитная анизотропия слаба, и ее можно не учитывать, так как наблюдаемый столь существенный сдвиг резонансной линии при понижении температуры не может быть связан с изменением константы магнитной анизотропии. Нелевский вклад, ведущий себя подобно размагничивающим полям [7], также не может быть существенным, так как он связан с нарушением симметрии окружения иона Eu^{2+} только на поверхности образца. Остаются размагничивающие поля. В нашем простейшем случае, когда внешнее магнитное поле параллельно либо перпендикулярно плоскости образца, положение резонансной линии рассчитывается в соответствии с хорошо известными приведенными ниже формулами. Положение магнитного резонанса в параллельной геометрии при $\theta = 0$ определяется формулой

$$H_r(T) = \sqrt{H_{r0}^2 + 4\pi^2 M_{\text{eff}}(T)^2} - 2\pi M_{\text{eff}}(T), \quad (1)$$

где H_{r0} – резонансное поле при высокой температуре (в парамагнитной области), а $M_{\text{eff}}(T)$ – эффективная намагниченность. Для образца в виде тонкой пластинки в магнитном поле, перпендикулярном к ее плоскости ($\theta = 90^\circ$), имеем:

$$H_r(T) = H_{r0} + 4\pi M_{\text{eff}}(T). \quad (2)$$

Хотя эти формулы не совсем корректны для хорошо упорядоченного ферромагнетика при температурах, близких к точке Кюри, мы воспользовались ими для грубого описания положения резонансных линий. Воспользовавшись измеренными значениями резонансных полей для перпендикулярной и параллельной ориентаций плоскости образца относительно статического магнитного поля, мы можем по формулам (1) и (2) определить эффективную намагниченность $4\pi M_{\text{eff}}$ при 20 К, оказавшуюся равной 2020 и 2380 Гс по измерениям в перпендикулярной и параллельной геометриях, соответственно. Поскольку разница составляет около 15%, можно считать установленным, что сдвиг резонансных линий, главным образом определяется размагничивающими полями.

Самым интересным результатом исследования EuB_6 является расщепление линии ЭСР при 40 К. Появление второй линии может быть обусловлено тремя причинами: 1) включением в EuB_6 другой Eu -содержащей кристаллической фазы. При высоких температурах она заключена в общий сигнал ЭСР и становится наблюдаемой только с уходом сигнала от EuB_6 в высокие поля; 2) вследствие нерезонансных явлений; 3) вследствие магнитного фазового расслоения.

Рассмотрим все три причины: 1) отношение интенсивностей двух линий (более интенсивной к менее интенсивной) колеблется от 3 до 10, причем чем совершеннее кристалл, тем это отношение ниже (рис.1). Форма линий до 50 К была чисто лоренцевой, навряд ли она была бы таковой, если бы являлась огибающей двух линий с разными g -факторами. И, наконец, третье доказательство – отсутствие Eu -содержащего включения. Проведенный сертификат качества кристаллов обязательно выявил бы 10–30% включения; 2) маловероятно, что возникшая при 40 К линия имеет нерезонансную природу, так как она имеет ту же форму, что и основная линия и близкий к двухвалентному европию g -фактор. Таким образом, остается 3-я причина – образование при 50–30 К новой магнитной фазы EuB_6 .

На рис.3 приводятся результаты расчетов эффективной намагниченности, сделанных по величинам

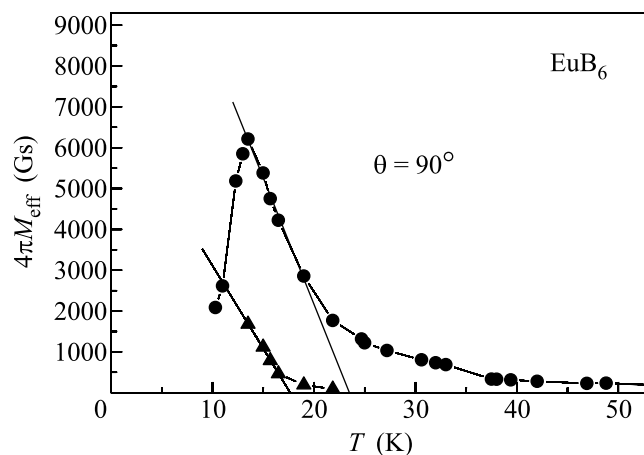


Рис.3. Температурная зависимость эффективных намагниченностей двух спиновых подсистем EuB_6 (магнитных фаз), оцененных по положению линий магнитного резонанса при $\theta = 90^\circ$

резонансных полей двух резонансных линий для образца EuB_6 при $\theta = 90^\circ$. Максимальная эффективная намагниченность первой фазы $4\pi M_{\text{eff}} = 6120$ Гс. Данная величина соответствует среднему магнитному моменту иона Eu^{2+} : 4.15 магнетонов Бора в расчете на все находящиеся в образце ионы. Учитывая, что в эту спиновую подсистему входит (напомним, что отношение интенсивностей ЭСР линий для этого образца 1:4.5) около 80% всех спинов, получаем величину около 5.2 против величины в 6.9 магнетонов Бора, известной из нейтронных экспериментов [8]. Данное соотношение величин следует оценить, как хорошее согласие, учитывая, что полное упорядочение магнитных моментов отсутствует. Оценка намагниченности второй спиновой подсистемы при

13.5 К дает 1680 Гс. Количество ионов Eu^{2+} , принадлежащих этой фазе, 20%, и поэтому средний магнитный момент иона Eu^{2+} около $5.6 \mu_B$. Помня о заложенной в первоначальных приближениях погрешности, такое согласие полученных величин следует считать хорошим. Таким образом, проведенные нами оценки намагниченности (соответствующей наблюдаемым 2 линиям ЭСР) также являются доказательством наблюдения магнитного фазового расслоения в гексабориде европия.

В целом ряде работ [5, 9–13] показано, что магнитные и транспортные свойства EuB_6 могут быть объяснены существованием в этом соединении магнитных поляронов – связанных состояний электронов проводимости и локализованных моментов. Согласно магнитной фазовой диаграмме, полученной в [12] для EuB_6 , область поляронных состояний начинается при температурах 40–30 К. Их образование сопровождается самолокализацией проводящих носителей зарядов, что является причиной наблюдаемого при 40–15 К повышения сопротивления гексаборида европия. Судя по многочисленным исследованиям, никаких других особенностей (например, структурных изменений и т.д.) в данной области температур в EuB_6 не происходит. Значит, расщепление линии ЭСР на две связано только с образованием поляронов. Поскольку температурные зависимости этих двух линий никак не коррелируют друг с другом, можно считать, что имеются 2 разные области поляронных состояний. Как уже отмечалось выше, наблюдаемые кривые ЭСР имеют g -факторы: 1.95 и 2.06. Поскольку в чисто спиновом состоянии $g = 2.00$, то в данном случае более интенсивная линия имеет отрицательный сдвиг g -вектора: $\Delta g = -0.05$, а менее интенсивная – положительный сдвиг g -фактора: $\Delta g = +0.06$. Нам представляется очевидным, что знак и величина сдвига g -фактора относительно его значения $g = 2$ у свободного электрона определяется наличием и характером носителей заряда, взаимодействующих с локализованным моментом. Чтобы получить отрицательный Δg -сдвиг, нужно увеличить локальное магнитное поле, действующее на ион Eu^{2+} , а положительный, соответственно, уменьшить. Для этого необходимо, чтобы в одном случае магнитный момент локализованного спина был параллелен, а в другом случае – антипараллелен спинам носителей заряда.

В теоретической работе [14], используя метод приближения локальной плотности, физические свойства EuB_6 описываются, исходя из модели двухзонной кондо-решетки с параллельной (ферромагнитной) связью электронов проводимости и антипараллельной (антиферромагнитной) связью валентных элек-

тронов с локальными $4f$ -моментами. Таким образом, данная работа является экспериментальным доказательством образования при температурах ниже 40 К в EuB_6 двух типов связывания свободных носителей заряда: с кондо- и антикондо-связью. Естественно предположить, что наиболее интенсивная линия ЭСР обязана обменному взаимодействию ионов Eu^{2+} с электронами проводимости (поляроны с антикондо-связью), а менее интенсивная – обменному взаимодействию с дырками (поляроны с кондо-связью).

До недавнего времени было принято считать, что эффект Кондо ведет к полной компенсации магнитного момента и подавлению упорядочения, либо обменное взаимодействие, приводящее к магнитному упорядочению, подавляет эффект Кондо, поэтому гексаборид европия не относили к соединениям, в которых существуют кондо-взаимодействия. Однако недавние расчеты кондо-эффекта на высокоспиновых состояниях, проведенные в [15], показали возможность частичной компенсации локализованного момента. В связи с этим, вполне вероятно наблюдение сигнала ЭСР от поляронов с кондо-связью. Из-за частичной компенсации магнитного момента интенсивность такого сигнала намного меньше, чем от поляронов с антикондо-связью. Обменное взаимодействие между этими поляронами также затруднено, так что ферромагнитное упорядочение этой фазы наступает позже, чем на магнитной фазе с антикондо-связью между спинами (рис.2).

Выше мы писали о том, что формулы (1) и (2) дали неплохое описание поведения спектров ЭПР при параллельной и перпендикулярной ориентациях образца в магнитном поле. Эксперимент показал, что в EuB_6 существуют две магнитные фазы, одна из которых обязана обменному взаимодействию магнитного момента европия с электронами проводимости, другая – обмену с дырками. Расчет размагничивающих коэффициентов для смеси кластеров обоих магнитных фаз требует построения модели, учитывающей форму, размеры и взаимное расположение кластеров. Однако на основании неплохого описания эксперимента с помощью формул (1) и (2) можно сделать следующие предположения относительно взаимного расположения кластеров. В EuB_6 , как и в манганатах, существует неоднородное зарядовое состояние (поляроны) [1], и, возможно, более выгодными являются прилегающие друг к другу разнозарядовые кластеры в форме лепестков или тонких пластинок.

В целом ряде работ (см., например, [10]) первый фазовый переход ($T = 15$ К) связывается с полным ферромагнитным упорядочением всего образца. На-

ши измерения показывают, что в EuV_6 образуются 2 фазы и только одна из них, правда, более интенсивная, переходит при 15 К в ферромагнетизм. При дальнейшем понижении температуры происходит “подключение” к этому процессу второй фазы. И, наконец, при достижении температуры ~ 13.5 К происходит резкий обратный сдвиг первой резонансной линии в низкие поля (рис.1,2). Это область второго фазового перехода и резкого падения сопротивления EuV_6 . Данные явления требуют специального исследования. Можно, однако, предположить, что между двумя спиновыми подсистемами происходит сильное обменное взаимодействие, которое носит антиферромагнитный характер, так как приводит к уменьшению эффективной намагниченности исследуемого образца. Резкое падение сопротивления, происходящее в этой области температур, может быть связано с дelokализацией носителей зарядов.

Заключение. В настоящей работе исследован электронный спиновый резонанс в монокристаллах EuV_6 в диапазоне температур 10–300 К. При 40–300 К наблюдается одиночная линия ЭСР от Eu^{2+} . При дальнейшем понижении температуры она расщепляется на две. На основании анализа спектров ЭСР и оценки магнитных моментов европия, полученных из кривых намагниченности обеих линий, сделан вывод о наблюдении магнитного фазового расслоения EuV_6 . Его причиной является образование связанных состояний магнитных моментов ионов Eu^{2+} с электронами зоны проводимости и электронами валентной зоны (дырками). Наблюдается разный тип связи между локализованными спинами европия и носителями зарядов: кондо-связь с дырками и антикондо-связь с электронами проводимости. Взаимодействие носителей заряда с локализованными магнитными моментами в гексабориде европия, по всей видимости, сопровождается самолокализацией свободных носителей заряда и образованием магнитных поляронов (ферронов) двух видов. По всей вероятности, поляронные области представляют собой тонкие пластинки, расположенные слоями. В области 2-го фазового

перехода наблюдается сближение обеих линий ЭСР, что, вероятно, связано с сильным обменным взаимодействием двух спиновых подсистем EuV_6 . Обмен между двумя поляронными областями носит, вероятно, антиферромагнитный характер.

Данная работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-16319 и Программой П-03 Президиума РАН.

1. Zl. M. Ю. Каган, А. В. Клапцов, И. В. Бродский и др., УФН **173**, 877 (2003).
2. L. Degiorgi, E. Felder, H. R. Ott et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 5134 (1997).
3. S. Sulow, I. Prasad, M. C. Aronson et al., Phys. Rev. B **57**, 5860 (1998).
4. S. Sulow, I. Prasad, M. C. Aronson et al., Phys. Rev. B **62**, 11626 (2000).
5. R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettory et al., Physica B **354**, 326 (2004).
6. F. J. Dyson, Phys. Rev. **98**, 349 (1955); M. Peter, D. Shaltiel, J. H. Wernick et al., Phys. Rev. **126**, 1395 (1962).
7. Yu. V. Gorjunov, N. N. Garif'janov, G. G. Khaliullin et al., Phys. Rev. **52**, 13450 (1995).
8. W. Heggeler, H.-R. Ott, D. P. Young, and Z. Fisk, Sol. St. Comm. **108**, 929 (1998).
9. P. Nyhus, S. Yoon, M. Kauffman et al., Phys. Rev. B **56**, 2717 (1997).
10. J.-S. Rhyee, B. K. Cho, and H.-C. Ri, Phys. Rev. B **67**, 125102 (2003).
11. M. J. Calderon, L. G. L. Wegener, and P. B. Littlewood, Phys. Rev. B **70**, 092408 (2004).
12. C. S. Snow, S. L. Cooper, D. P. Young et al., Phys. Rev. B **64**, 174412 (2001).
13. В. В. Глушков, А. В. Богач, К. В. Гоньков и др., ЖЭТФ **132**, 150 (2007).
14. J. Kunes and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **69**, 165111 (2004).
15. M. D. Nunez-Regueiro and B. Coqblin, Physica B **359-361**, 741 (2005).